



**Politecnico
di Torino**

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

Compositi a matrice polimerica e fibre continue di carbonio prodotti mediante Fused Deposition Modeling: caratteristiche microstrutturali e meccaniche

Relatore

Prof. Badini Claudio Francesco

Correlatore

Dott.ssa Padovano Elisa

Candidato

Venezia Cinzia

Luglio 2021

Sommario

1. Introduzione	5
2. Stato dell'arte	7
2.1 <i>Industria 4.0</i>	7
2.2 <i>Additive Manufacturing</i>	8
2.2.1 Descrizione dei processi di Additive Manufacturing.....	10
2.2.2 Tecnologie additive.....	11
2.2.3 Applicazioni AM	13
2.3 <i>Fusion Deposition Modeling</i>	14
2.3.1 Principio di funzionamento.....	15
2.3.2 Parametri di stampa.....	16
2.4 <i>Compositi stampati con FDM</i>	18
2.4.1 Produzione FDM di compositi CFRP	19
2.4.2 Proprietà di compositi CFRP prodotti per FDM.....	21
3. Materiali e Metodi.....	24
3.1 <i>Materiali utilizzati</i>	24
3.1.1 Nylon White.....	24
3.1.2 Onyx.....	25
3.1.3 Fibra di Carbonio	26
3.2 <i>Stampante Markforged MarkTwo®</i>	27
3.2.1 Realizzazione dei provini.....	30
3.3 <i>Caratterizzazione termica</i>	32
3.3.1 Calorimetria differenziale a scansione DSC	32
3.3.2 Analisi termogravimetrica TGA	34
3.3.3 Analisi meccanica dinamica DMA	35
3.4 <i>Spettroscopia infrarossa FTIR-ATR</i>	36
3.5 <i>Caratterizzazione meccanica</i>	36
3.5.1 Prove di trazione	36
3.5.2 Grindosonic.....	38
3.6 <i>Caratterizzazione morfologica</i>	39
3.6.1 Microscopio ottico	39
3.6.2 Analisi di immagine.....	40
3.6.3 Microscopio elettronico a scansione a emissione di campo FESEM	40
3.6.4 Stereomicroscopio.....	41

3.7	<i>Caratterizzazione densità e porosità</i>	41
3.7.1	Picnometria	41
3.7.2	Picnometria a gas	42
3.7.3	Bilancia di Archimede	43
4.	Risultati	45
4.1	<i>Caratterizzazione dei filamenti</i>	45
4.1.1	Caratterizzazione termica.....	45
4.1.2	Spettroscopia infrarossa FTIR-ATR	51
4.1.3	Caratterizzazione morfologica	53
4.1.4	Caratterizzazione fisica: densità	57
4.1.5	Caratterizzazione meccanica.....	57
4.2	<i>Caratterizzazione dei provini stampati mediante FDM</i>	61
4.2.1	Caratterizzazione termica.....	61
4.2.2	Caratterizzazione morfologica	63
4.2.3	Densità e porosità.....	69
4.2.4	Caratterizzazione meccanica.....	71
5.	Conclusioni	83
	Bibliografia	85
	Ringraziamenti	89

1. Introduzione

Negli ultimi decenni, le tecnologie di Additive Manufacturing sono state caratterizzate da uno sviluppo sempre maggiore. Tale sviluppo è stato reso possibile dall'innovazione tecnologica e dall'interesse in ambito accademico ed industriale. Tra i vantaggi di queste tecnologie rispetto ai processi produttivi tradizionali ci sono la grande versatilità e flessibilità nella progettazione, una riduzione degli scarti di produzione, basso impatto ambientale e la realizzazione di componenti senza l'ausilio di stampi o utensili. Tra le tecniche di manifattura additiva, la *modellazione a deposizione fusa* (Fused Deposition Modeling, FDM) è tra le più diffuse grazie ad una grande semplicità ed economicità della tecnica nell'ambito della produzione di manufatti in materiale polimerico. Nonostante gli innumerevoli punti di forza, la tecnologia presenta diversi svantaggi che ne limitano l'impiego ad una vasta area di applicazioni. Infatti, le proprietà meccaniche dei prodotti stampati tramite FDM spesso risultano inferiori rispetto a quelle ottenibili con i processi di produzione tradizionali. Una possibile soluzione per questa criticità è stata l'introduzione di fibre corte di rinforzo all'interno dei polimeri processati al fine di creare un composito a matrice polimerica. Negli ultimi anni si è assistito alla progressiva implementazione di fibre di tipo continuo nei compositi prodotti tramite FDM grazie al miglioramento della tecnologia: infatti, è noto che compositi rinforzati con fibre continue presentano proprietà superiori rispetto a quelli che contengono fibre corte.

In questo contesto, l'obiettivo del presente lavoro di tesi è stato quello di studiare la microstruttura e le proprietà meccaniche di compositi a matrice polimerica rinforzati con fibre continue di carbonio prodotti mediante la tecnologia di *Fused Deposition Modeling* (FDM). A questo scopo è stata utilizzata la stampante Markforged Mark Two® la quale sfrutta una tecnologia brevettata dall'azienda stessa chiamata "*Continuous Filament Fabrication*" (CFF). Attualmente questa è l'unica tecnologia additiva che rende possibile la stampa di compositi con fibre continue.

Inizialmente, diverse prove sperimentali sono state eseguite al fine di conoscere le caratteristiche termiche, morfologiche, microstrutturali e meccaniche dei filamenti utilizzati. In seguito, le stesse tecniche sono state usate per caratterizzare i campioni stampati (provini in polimero e compositi rinforzati con fibre corte o fibre continue). L'attività sperimentale è stata svolta presso i laboratori del Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia (DISAT) del Politecnico di Torino.

L'elaborato presenta una prima parte in cui è riportato lo stato dell'arte relativo alle tecnologie di Additive Manufacturing, con una breve descrizione dei processi produttivi che appartengono a questa famiglia. Viene poi descritto nel dettaglio il processo di *Fused Deposition Modeling*, alla base della stampante utilizzata per questo lavoro di tesi, in termini di principio di funzionamento, parametri di stampa, vantaggi e limitazioni. Sono riportati inoltre gli ultimi sviluppi, presenti in letteratura, sulla produzione di compositi a matrice polimerica rinforzati con fibre di carbonio mediante FDM.

Nel capitolo 3 sono descritti i materiali, la stampante il processo produttivo dei provini e le tecniche di caratterizzazione utilizzate. Nello specifico, sono presentate le analisi termiche (DSC, TGA e DMA), la spettroscopia FTIR-ATR, le tecniche per la caratterizzazione della microstruttura dei campioni (microscopio ottico, elettronico e stereomicroscopio) e quelle usate per l'analisi della densità e della porosità (picnometria, bilancia di Archimede e analisi di immagine). Infine, sono descritti i metodi di caratterizzazione meccanica (prove di trazione e Grindosonic).

Il capitolo 4 presenta e discute i risultati ottenuti durante l'attività sperimentale svolta. Questo capitolo è diviso in due sezioni. La prima si riferisce alla caratterizzazione dei filamenti mentre la seconda a quella dei provini stampati, con particolare riferimento ai compositi rinforzati con fibre continue.

2. Stato dell'arte

2.1 Industria 4.0

Nel corso della storia, a partire dalla fine del diciottesimo secolo, si sono succedute tre grandi rivoluzioni industriali che ci hanno portato alla manifattura che oggi conosciamo. Le innovazioni tecnologiche che hanno caratterizzato tali rivoluzioni sono state il motore a vapore, la catena di montaggio con la produzione di massa e lo sviluppo della tecnologia informatica con l'avvento dei computer. Queste innovazioni hanno permesso un drastico cambiamento nelle modalità di produzione dei beni e di svolgimento del lavoro, aumentandone efficienza e produttività^[1]. Un'infografica circa l'evoluzione dell'industria nel corso della storia è riportata in Figura 2.1 assieme alle principali innovazioni di ciascuna rivoluzione.

L'industria è in costante evoluzione e oggi ci troviamo in quella che molti definiscono come la quarta rivoluzione industriale, chiamata molto spesso "Industria 4.0", che sta portando la produzione industriale ad un nuovo livello grazie allo sviluppo delle tecnologie informatiche e all'impiego di tecnologie digitali e automazione nei processi manifatturieri. In questo modo è possibile la produzione di prodotti di qualità migliore e a costi inferiori. Le tecnologie digitali stanno sconvolgendo tutti gli elementi della catena lavorativa, dalla progettazione del prodotto alla sua produzione fino all'esperienza del cliente, creando al contempo nuovi modelli di business^{[2][3]}.

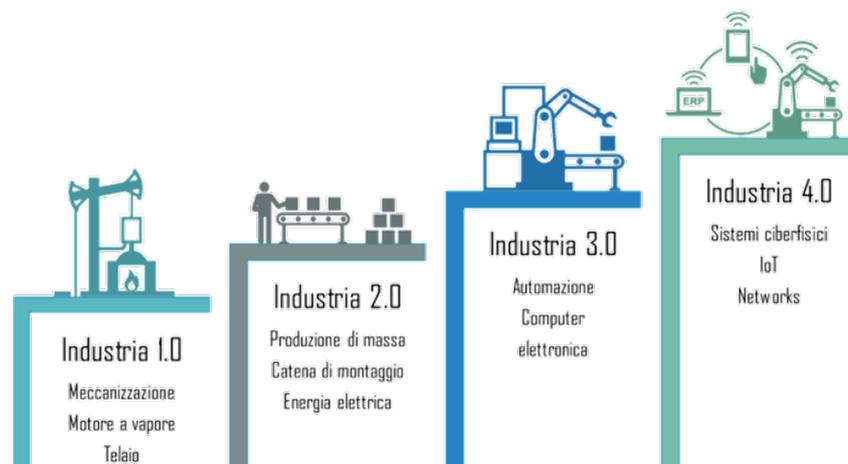


Figura 2.1 Evoluzione industriale nel corso del tempo^[4]

Novi sono i pilastri tecnologici su cui si basa l'attuale rivoluzione industriale^{[2][3]}:

1. *Additive Manufacturing*: sistemi di manifattura additiva in grado di ridurre tempi e costi di produzione e consentire la personalizzazione del pezzo e la produzione di massa.
2. *Augmented Reality*: tecnologia di realtà aumentata capace di inserire contenuti digitali in un ambiente reale senza la necessità del prodotto fisico.
3. *Autonomous Robots*: introduzione di robot autonomi di nuova generazione in grado di analizzare l'ambiente che li circonda in base alle informazioni che ricevono. Permettono di aumentare, tra gli altri fattori, produttività e competitività dell'azienda.

4. *Big Data*: fa riferimento a tecniche di analisi di dati in volumi estremamente elevati che permettono di aumentare le conoscenze dell'azienda e modificare i parametri decisionali. Ne consegue un miglioramento dei processi produttivi attraverso diverse piattaforme e su più livelli.
5. *Cloud Computing*: cuore dell'industria 4.0 che permette la condivisione di risorse e informazioni per i processi produttivi e tutti i dati che vengono raccolti.
6. *Cyber Security*: con l'aumento della digitalizzazione e interconnessioni è aumentato anche il rischio di furto di dati e azioni di hackeraggio aziendale. Nasce quindi la necessità di una sicurezza dei sistemi molto forte in modo da proteggere dati vulnerabili, prodotti ma anche proprietà intellettuali.
7. *Industrial Internet of Things*: rappresenta il network di dispositivi fisici con software, sensori e connettività ad internet che consentono l'integrazione diretta con lo scambio di dati nel mondo reale. Tale network è collegato a tutti i macchinari in modo da poterli analizzare e prendere decisioni appropriate al fine di migliorare l'efficacia e l'efficienza dei sistemi produttivi.
8. *Simulation*: fa riferimento alla simulazione virtuale di un processo produttivo o di un prodotto all'interno del sistema reale sfruttando tutti i sensori dell'*industrial internet of things*. Queste simulazioni permettono all'azienda di analizzare e migliorare le prestazioni e manutenzioni dei sistemi e prodotti.
9. *Systems Integration*: si parla di integrazione orizzontale e verticale. La prima fa riferimento all'integrazione dei processi all'interno dei reparti produttivi mentre la seconda ai livelli di organizzazione all'interno dell'azienda. L'integrazione permette la comunicazione e il trasferimento di dati tra tutto ciò che è coinvolto nel processo produttivo.

Tutte queste innovazioni consentono collegamenti tra i sistemi produttivi tradizionali e il mondo digitale permettendo la creazione di sistemi autonomi e intelligenti all'interno dell'industria e garantendo radicali miglioramenti a livello di produttività e innovazione.

Tra le innovazioni introdotte dalla quarta rivoluzione industriale di grande interesse è sicuramente l'Additive Manufacturing (AM).

2.2 Additive Manufacturing

L'Additive Manufacturing (AM), noto anche come *3D Printing*, è un insieme di processi di manifattura additiva standardizzato negli Stati Uniti e in Germania, rispettivamente secondo le normative ISO/ASTM 52900-15 e VDI 3405 [5]. La tecnologia si basa sulla deposizione automatizzata di layer successivi di un materiale al fine di creare un oggetto 3D partendo da modelli CAD.

In particolare, lo standard ISO/ASTM 52900-15 definisce l'Additive Manufacturing come "processo di unione dei materiali al fine di creare parti da dati di modelli 3D, di solito strato dopo strato, al contrario dei metodi di produzione sottrattiva". Queste tecnologie risultano quindi profondamente diverse dai processi di manifattura tradizionali quali ad esempio fresatura e tornitura dove la geometria del pezzo viene ottenuta tramite la rimozione di

materiale. Sono inoltre differenti anche da tutti i processi di forgiatura come la pressofusione, la colata e lo stampaggio ad iniezione, dove il pezzo viene ottenuto tramite l'applicazione di forze esterne e l'utilizzo di stampi o attrezzature dedicate per dare la forma ai componenti.

L'Additive Manufacturing nasce nei primi anni 80 del Novecento con il nome di *Rapid Prototyping* quando Hideo Kodama e Charles Hull proposero il primo sistema di prototipazione rapida. Esso basava sulla solidificazione di particolari fotopolimeri attraverso luce UV, sistema che tutt'oggi è utilizzato e conosciuto come stereolitografia (SLA) [6]. L'idea di poter realizzare prototipi 3D velocemente suscitò fin da subito grande interesse tanto che dopo pochi anni furono sviluppate nuove tecnologie classificabili nell'ambito della prototipazione rapida come la sinterizzazione di polveri (*Selective Laser Sintering*, SLS, commercializzata da *DTM Corp.*), l'estrusione di filamenti polimerici (*Fused Deposition Modeling*, FDM, commercializzata da *Stratasys*) e la produzione di laminati (*Manufacturing Object Laminated*, LOM, commercializzata da *Helisys*). Tutte queste tecnologie esistono ancora tutt'oggi, con l'eccezione del LOM che a causa di un maggiore spreco di materiale è poco diffuso [7].

Con il trascorrere del tempo e l'avanzamento della tecnologia ci sono stati sempre più miglioramenti e sviluppi: la commercializzazione di nuove stampanti 3D, l'ampliamento del catalogo di materiali utilizzabili e la produzione di prodotti sempre più sofisticati e funzionali. L'evoluzione è stata così importante che il nome *Rapid Prototyping* non risultava più adatto per la descrizione di queste tecnologie. Ne consegue l'adozione del termine *Additive Manufacturing*: le macchine erano ora in grado di produrre parti e pezzi finali, allontanandosi quindi dalla semplice prototipazione [8].

L'Additive Manufacturing negli ultimi decenni è stato caratterizzato da uno sviluppo continuo ed esponenziale, con una crescita del 7.4%, pari a 12.8 miliardi di dollari, nel solo 2020 secondo il *Wohlers Report 2021* [9]. Lo sviluppo che accompagna queste tecnologie è spinto dall'innovazione tecnologica e dall'interesse dell'industria per la grande versatilità, personalizzazione e flessibilità nel design garantite da questi processi a fronte di una riduzione nel consumo di materiale, nei tempi e nei costi di produzione. In Figura 2.2 è riportato l'andamento, dal 2017 ad oggi incluse le previsioni fino al 2028, del mercato statunitense delle diverse tecnologie di manifattura additiva estratto da uno studio condotto dalla società *Grand View Research* [10].

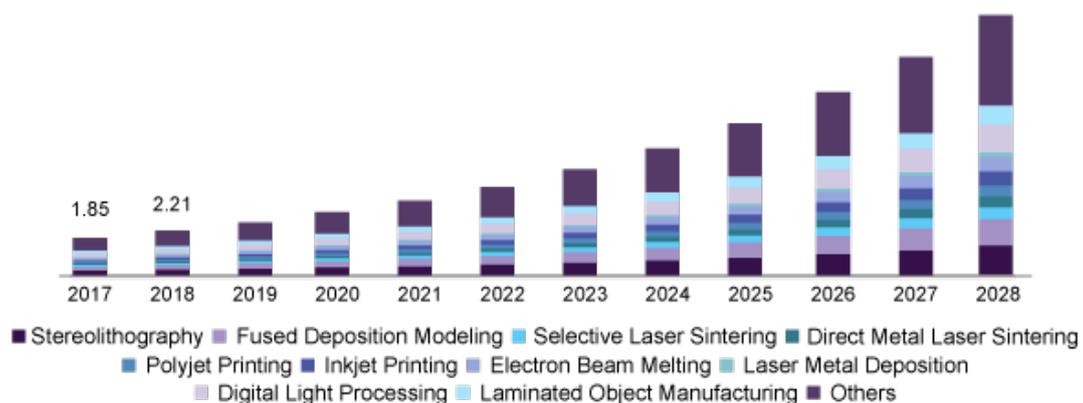


Figura 2.2 Andamento del mercato dell'AM dal 2017 ad oggi con previsioni fino al 2028 [10]

2.2.1 Descrizione dei processi di Additive Manufacturing

Le tecnologie di Additive Manufacturing sono in grado di produrre parti e componenti completamente funzionali in un ampio range di materiali, dai più tradizionali come metalli, polimeri e ceramici a quelli più innovativi come ibridi, compositi, FGM (*Functionally graded materials*) e materiali di origine biologica ^[11].

Nonostante nell'ambito dell'Additive Manufacturing rientrino diverse tecnologie, queste sono tutte accomunate dallo stesso principio ovvero l'utilizzo di un file CAD per la realizzazione del pezzo 3D. Di seguito vengono descritti brevemente gli step che caratterizzano le tecnologie di additive ^[3] ^[12] i quali sono schematizzati graficamente in Figura 2.3.

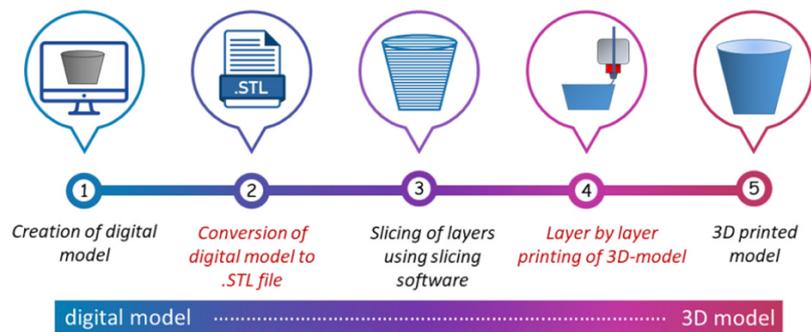


Figura 2.3 Sequenza degli step dei processi AM ^[13]

La prima fase di produzione riguarda la realizzazione ed elaborazione del modello digitale CAD il quale può essere realizzato con un qualsiasi software di disegno. In seguito, il file CAD viene trasformato in formato .STL (*Standard Tessellation Language*) attraverso un apposito software tramite il processo di *triangolazione*. Il formato STL approssima la superficie continua del modello CAD al fine di codificare tutte le informazioni utili per la stampa. Tipicamente l'approssimazione viene effettuata mediante triangoli, detti *facet* il cui numero influenza la qualità dell'approssimazione della geometria del modello.

È inoltre necessario eseguire un'operazione detta di *slicing* che permette la descrizione strato per strato del modello tridimensionale attraverso la sezione in piani paralleli e normali all'asse Z. Queste sezioni successive corrispondono agli strati effettivi del componente durante la stampa.

Sulla base di quanto ottenuto tramite l'elaborazione del modello CAD, un software CAM (*computer aided manufacturing*), genera un file in formato G-Code che verrà trasferito alla stampante. Questo file contiene una sequenza di istruzioni riguardanti i movimenti che verranno eseguiti dalla macchina durante la stampa dell'oggetto e i parametri di processo.

Dopo l'elaborazione del file, avviene la realizzazione dell'oggetto strato per strato. Una volta completato esso può essere sottoposto a eventuali trattamenti di post-processing al fine di migliorarne le proprietà ^[13].

I prodotti che si possono ottenere mediante le tecnologie di manifattura additiva sono suddivisibili in tre grandi categorie: *rapid prototyping*, *rapid manufacturing* e *rapid tooling*. Nella prima categoria, come suggerisce il nome, rientrano prototipi e modelli preliminari di un prodotto. Essi presentano solo alcune delle proprietà di quello che sarà il componente finale. Il loro obiettivo facilitare il processo di sviluppo e individuare precocemente eventuali problematiche. Al *rapid manufacturing* invece appartengono tutti i componenti o oggetti finali

come protesi biomediche o i componenti per le vetture. Per quanto riguarda il *rapid tooling*, esso fa riferimento a tutti gli utensili o inserti per utensili prodotti con queste tecnologie.

2.2.2 Tecnologie additive

Gli organismi di normazione internazionale e statunitense, ISO e ASTM, con la normativa ASTM 52900:2015 hanno suddiviso i processi di Additive Manufacturing in sette categorie ^[11]:

- *Binder Jetting* (BJ): un agente legante (binder) allo stato liquido viene spruzzato su uno letto di polveri tramite una testa a getto di inchiostro con lo scopo di legare le polveri.
- *Directed Energy Deposition* (DED): una fonte di energia, generalmente un laser, fonde il materiale, che può essere sotto forma di polvere o filamento metallico, quando questo viene depositato layer dopo layer.
- *Material Extrusion* (ME): il materiale sotto forma di filamento viene portato in uno stato viscoso ed estruso. I polimeri sono i materiali maggiormente impiegati in questa categoria.
- *Material Jetting* (MJ): una testina di stampa deposita goccioline di materiale fotosensibile (fotopolimeri termoindurenti) il quale solidifica sotto l'azione della luce ultravioletta (UV) creando il pezzo desiderato.
- *Powder Bed Fusion* (PBF): un fascio energetico opportunamente concentrato, in genere laser o fasci di elettroni, fonde localmente uno strato di polveri (metalliche o polimeriche).
- *Sheet Lamination* (SL): creazione di prodotti 3D mediante l'unione di singole lamine.
- *Vat Photopolymerization* (VP): questo processo si basa sul principio di solidificazione selettiva di un polimero liquido mediante radiazioni elettromagnetiche, generalmente sotto forma di laser.

In Tabella 2.1 è riportato un prospetto sui diversi processi di Additive Manufacturing riconosciuti dagli organismi ISO/ASTM. Nella tabella sono riportate per ciascuna delle categorie presentate le principali tecnologie, i materiali principalmente utilizzati, le tipiche dimensioni dei prodotti ottenibili e le aziende produttrici delle stampanti.

Tabella 2.1 Prospetto sulle diverse tecniche dell'AM (adattata da ^[11])

Categoria ASTM	Esempi tecnologie	Materiali	Dimensioni (mm x mm x mm)	Principali stampanti
BJ	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 3D inkjet 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Polimeri ▪ Ceramiche ▪ Compositi ▪ Metalli ▪ Ibridi 	<p>X ≤ 4000</p> <p>Y ≤ 2000</p> <p>Z ≤ 1000</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ExOne, ▪ PolyPico
DED	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Laser Deposition (LD) ▪ Laser Engineered NetShaping ▪ Plasma Arc Melting 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Metalli ▪ Ibridi 	<p>X = 600 – 3000</p> <p>Y = 500 – 3500</p> <p>Z = 350 – 5000</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Optomec ▪ InssTek ▪ Sciaky ▪ Irepa Laser ▪ Trumpf
ME	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fused Deposition Modeling (FDM) ▪ Fused Filament Fabrication (FFF) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Polimeri ▪ Compositi 	<p>X ≤ 900</p> <p>Y ≤ 600</p> <p>Z ≤ 900</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Stratasys ▪ MarkForged ▪ Roboze ▪ MakerBot ▪ Ultimaker
MJ	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Direct Ink Writing 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Polimeri ▪ Ceramiche ▪ Compositi ▪ Ibridi ▪ Biologici 	<p>X ≤ 300</p> <p>Y ≤ 200</p> <p>Z ≤ 200</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Stratasys ▪ 3D Systems ▪ PolyPico ▪ 3Dinks ▪ WAP
PBF	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Electron Beam Melting (EBM) ▪ Selective Laser Sintering/Melting (SLS/SLM) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Metalli ▪ Ceramiche ▪ Polimeri ▪ Compositi ▪ Ibridi 	<p>X = 200 – 300</p> <p>Y = 200 – 300</p> <p>Z = 200 – 350</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ARCAM ▪ EOS ▪ 3D System ▪ Concept Laser ▪ Renishaw
SL	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Laminated Object Manufacturing (LOM) ▪ Ultrasound Consolidation 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Polimeri ▪ Metalli ▪ Ceramiche ▪ Ibridi 	<p>X = 150 – 250</p> <p>Y = 200</p> <p>Z = 100 – 150</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 3D systems ▪ MCor
VP	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Stereo Lithography (SLA) ▪ Digital Light Processing (DLP) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Polimeri ▪ Ceramiche 	<p>X < 2100</p> <p>Y < 700</p> <p>Z < 800</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Lithoz ▪ 3D Ceram

In Tabella 2.2 sono riportati alcuni dei vantaggi e svantaggi per ciascuna delle sette categorie.

Tabella 2.2 Vantaggi e svantaggi delle categorie AM (tratta da ^[11] con modifiche)

Categoria ASTM	Vantaggi	Svantaggi
BJ	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Non richiede support o substrato ▪ Grandi dimensioni ▪ Elevata produttività ▪ Costi limitati 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fragilità ▪ Proprietà meccaniche limitate ▪ Può richiedere post processing
DED	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Controllo della microstruttura ▪ Elevata qualità ▪ Adatto alla riparazione di riparazioni 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Compromesso tra velocità di stampa e qualità del pezzo ▪ Limitata a metalli e ibridi a base metallica
ME	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Capacità di stampare parti funzionali ▪ Basso costo ▪ Facilità di utilizzo 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Anisotropia ▪ Scarsa accuratezza dimensionale
MJ	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Elevata accuratezza dimensionale ▪ Poco scarto ▪ Uso di diversi materiali ▪ Multicolore 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Richiede l'uso di supporti ▪ Limitato a fotopolimeri e resine termoindurenti
PBF	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Costi contenuti per pezzi di geometria complessa ▪ Letto di polveri funziona da supporto per SLS ed EBM ▪ Ampia scelta di materiali 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Bassa produttività ▪ Dimensioni limitate ▪ Elevato dispendio energetico
SL	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Elevata velocità di stampa ▪ Basso costo 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Proprietà meccaniche funzione dell'adesivo impiegato ▪ Richiede post processing ▪ Limite nella scelta materiali
VP	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Eccellente accuratezza dimensionale ▪ Eccellente finitura superficiale e dettagli 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Esclusivamente per fotopolimeri ▪ Bassa produttività ▪ Precursori costosi ▪ Conservazione precursori

2.2.3 Applicazioni AM

I settori in cui le tecnologie di manifattura additiva sono impiegate sono in continua crescita a causa della possibilità di realizzare prototipi, componenti finali e utensili in breve tempo e a costi ridotti senza dover dipendere da stampi e attrezzature dedicate, come accade per le tradizionali tecnologie di produzione sottrattive e di formatura. Perciò è verosimile pensare che, grazie alla varietà di materiali e tecnologie, l'Additive Manufacturing possa essere impiegato in quasi tutti i settori. Di seguito sono riportati alcuni dei principali ambiti industriali in cui queste tecnologie sono maggiormente utilizzate.

- *Automotive*

Il settore dell'automotive è stato uno dei pionieri del 3D printing, tra i primi ad implementare queste tecnologie all'interno dei processi di produzione per ridurre i tempi e i costi di sviluppo dei nuovi prodotti. L'additive manufacturing viene impiegato sia come metodo di prototipazione rapida al fine di testare nuovi componenti e forme innovative per prodotti già esistenti, che per la produzione di componenti finali (come motori elettrici, scambiatori di calore, sistemi di frenata) o intere automobili come fatto dalle aziende *Local Motors* e *Sanya* negli scorsi anni. Queste tecnologie vengono impiegate sia nelle industrie di automobili di fascia medio/bassa sia in quelle high-end, caratterizzate da bassi volumi di produzione come le case di Formula 1: il modello del 2020 da corsa dell'*Alfa Romeo* conteneva circa 143 componenti metalliche stampati 3D [14].

- *Aerospace & Defence*

È noto che questa industria sia particolarmente sensibile al peso dei veicoli a causa del conseguente risparmio di carburante ed energia e ai costi di produzione. Questo settore richiede l'adozione di componenti con geometrie complesse, elevata resistenza e basso peso che sovente risultano costosi e problematici da ottenere con le tradizionali tecniche di manifattura. Perciò, la possibilità di poter produrre componenti con elevata resistenza specifica ha spinto questo settore verso l'adozione dell'Additive Manufacturing [9]. Un esempio di applicazione del 3D Printing in questo settore è fornito dall'azienda *Avio Aero* la quale impiega queste tecnologie per la riparazione di manufatti e la realizzazione di intere pale di turbina [15].

- *Biomedical*

Nel settore biomedicale l'Additive Manufacturing ha trovato ampio impiego grazie soprattutto all'elevata personalizzazione del componente che la tecnologia offre in modo da poter soddisfare i bisogni di ogni singolo paziente. Tramite una risonanza magnetica, infatti, è possibile ottenere un modello 3D che, opportunamente elaborato, può essere utilizzato per la produzione di protesi. I campi principali di applicazioni sono l'ortopedia, l'implantologia facciale e cranica e l'ortodonzia.

2.3 *Fusion Deposition Modeling*

Tra le tecniche di stampa 3D oggi disponibili, la *modellazione a deposizione fusa* (Fused Deposition Modeling, FDM), conosciuta anche come *Fused Filament Fabrication* (FFF), è tra le più diffuse grazie a semplicità ed economicità della tecnica. La tecnologia FDM è stata brevettata ed introdotta dall'azienda *Stratasys* circa trent'anni fa e oggi è utilizzata per la produzione di prototipi e componenti funzionali da diversi fruitori, dalle grandi industrie agli utenti amatoriali.

La tecnica FDM si sviluppa sul principio di funzionamento dell'Additive Manufacturing ovvero la produzione di oggetti 3D attraverso la deposizione strato dopo strato di materiale partendo da un modello virtuale. In particolar modo, questa tecnologia rientra nella categoria *ME* della standardizzazione ISO/ASTM 52900:2015 ovvero fa parte di quei processi di manifattura additiva che prevedono l'estrusione del materiale per la produzione del componente finale. In questo caso i materiali utilizzati sono polimeri o loro compositi [16].

Rispetto alle altre tecniche di AM, i manufatti polimerici ottenuti mediante FDM presentano buone proprietà meccaniche, precisione dimensionale e durabilità il tutto a fronte di un costo

contenuto [13]. Tali caratteristiche risultano tuttavia inferiori a quelle ottenibili tramite stampaggio ad iniezione o altre tecniche tradizionali [17].

2.3.1 Principio di funzionamento

I materiali utilizzati con questa tecnologia sono generalmente polimeri termoplastici. I polimeri più utilizzati sono: acrilonitrile butadiene stirene (ABS), polipropilene (PP), policarbonato (PC), acido polilattico (PLA), polietereeterchetone (PEEK) e poliammide (PA) [13]. La materia prima utilizzata si presenta come un filamento avvolto in una bobina, i tipici diametri di questi filamenti per l'FDM sono tra 1.75 e 3 mm [18].

Dalla bobina il filamento viene guidato verso all'estrusore attraverso rulli azionati da una ruota motrice. Qui, nella *camera di liquefazione*, il polimero viene riscaldato grazie a resistenze elettriche ad una temperatura tale da portarlo in uno stato viscoso. Questa temperatura è maggiore di quella di transizione vetrosa per i polimeri amorfi e maggiore di quella di fusione per i polimeri semicristallini. Il fuso polimerico viene quindi fatto passare attraverso un ugello ed estruso. L'ugello presenta un diametro di circa 0.4 mm e si muove lungo il piano XY seguendo i dati del *gcode*. Il materiale estruso, che prende il nome di *road* o *bead*, viene depositato layer dopo layer sulla piattaforma di stampa fino al completamento del disegno e ha un'iniziale forma circolare con diametro tipico di circa 0.4 mm [16]; tale forma diverrà ellittica per via del raffreddamento e per la sovrapposizione di nuovi layer. Dopo il completamento di ciascun layer, la piattaforma di stampa si muove verso il basso nella direzione Z e il layer successivo viene depositati su quello precedente. Il movimento verticale eseguito dalla piattaforma corrisponde all'altezza del layer e generalmente varia tra i 100 e i 300 μm . L'altezza minima raggiunta per un layer è di 25 μm [13]. Il processo di funzionamento del FDM è riportato graficamente in Figura 2.4.

Le moderne stampanti FDM a volte presentano un doppio estrusore: uno destinato al materiale che si vuole effettivamente stampare mentre l'altro verrà utilizzato per la produzione dei supporti necessari per la produzione del pezzo. Il supporto viene stampato utilizzando un polimero differente da quello primario, generalmente solubile in acqua [13].

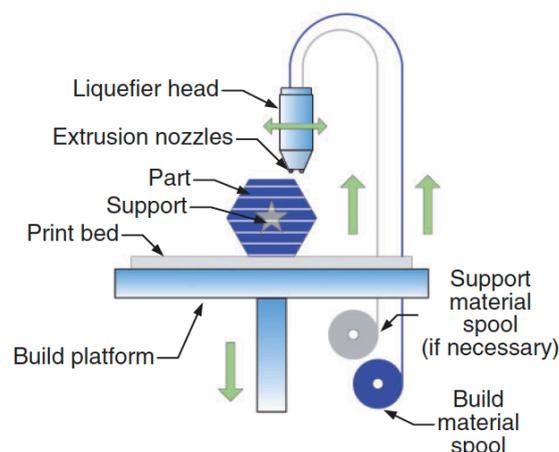


Figura 2.4 Rappresentazione grafica del processo di stampa tramite FDM [18]

Nel processo FDM, come nelle altre tecniche di manifattura additiva, l'adesione e il legame tra i layer e i filamenti depositati sono fondamentali in quanto determinano le proprietà meccaniche

del pezzo finale. Durante la stampa, la formazione del legame tra i diversi *beads* e successivamente tra i diversi layer non è favorito dall'impiego di sforzi di taglio o pressione bensì avviene grazie alle elevate temperature alle quali i *beads* sono estrusi. Il legame tra i filamenti estrusi avviene infatti tramite un processo tipo saldatura che permette l'adesione del materiale.

Gli studi presenti letteratura suggeriscono che il legame tra i layer nel processo FDM dipenda da diversi parametri di stampa come temperatura, viscosità ed energia libera superficiale del fuso termoplastico. In studi recenti è stato dimostrato che la formazione del legame tra *beads* adiacenti inizia con la formazione di colli nei punti di contatto, che dipende dalla viscosità del fuso polimerico (Figura 2.5 (a) e (b)). Successivamente vi è la diffusione delle catene polimeriche e la crescita dei colli con la coalescenza tra i due filamenti (Figura 2.5 (c)). Il processo di diffusione delle macromolecole dipende da diversi fattori come la viscosità del polimero, la velocità di raffreddamento e la capacità termica. Con la diminuzione della temperatura, man mano che gli estrusi si raffreddano, la viscosità del polimero diminuisce così come rallentano la coalescenza tra filamenti e il processo di diffusione interlayer ^[13]. Segue, infine, la randomizzazione delle catene tra *beads* adiacenti ^[19] (Figura 2.5 (d)).

Il legame tra i layer può essere migliorato aumentando la temperatura di estrusione. Un incremento eccessivo della temperatura potrebbe però portare alla degradazione del polimero e il pezzo finale presenterebbe una scarsa finitura superficiale e accuratezza dimensionale ^[20].

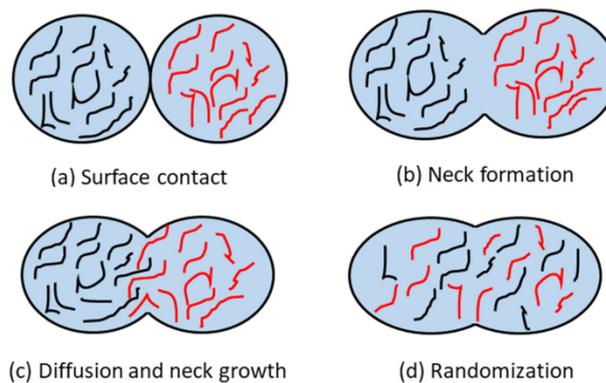


Figura 2.5 Schematizzazione del processo di consolidamento dei beads ^[13]

2.3.2 Parametri di stampa

Ottimizzare i parametri di processo in modo da ottenere le migliori qualità e proprietà meccaniche possibili, evitando al contempo sprechi di materiale è oggi una delle sfide che gli utilizzatori della tecnica FDM devono risolvere per continuare ad ampliare i campi di applicazione e soddisfare i clienti in un mercato sempre più competitivo.

Il processo di ottimizzazione dei parametri per la produzione di componenti tramite FDM non è però semplice e questa difficoltà è dovuta agli innumerevoli fattori che entrano in gioco durante la produzione del manufatto.

In Figura 2.6 sono riportati i principali parametri che devono essere presi in considerazione per garantire qualità, in termini di accuratezza dimensionale e finitura superficiale, nonché proprietà meccaniche soddisfacenti. Si può notare che questi parametri riguardano diversi aspetti: alcuni si riferiscono ad esempio alla vera e propria deposizione (identificati come

“working parameters” nella figura) mentre altri riguardano la stampante utilizzata (“FDM machine”).

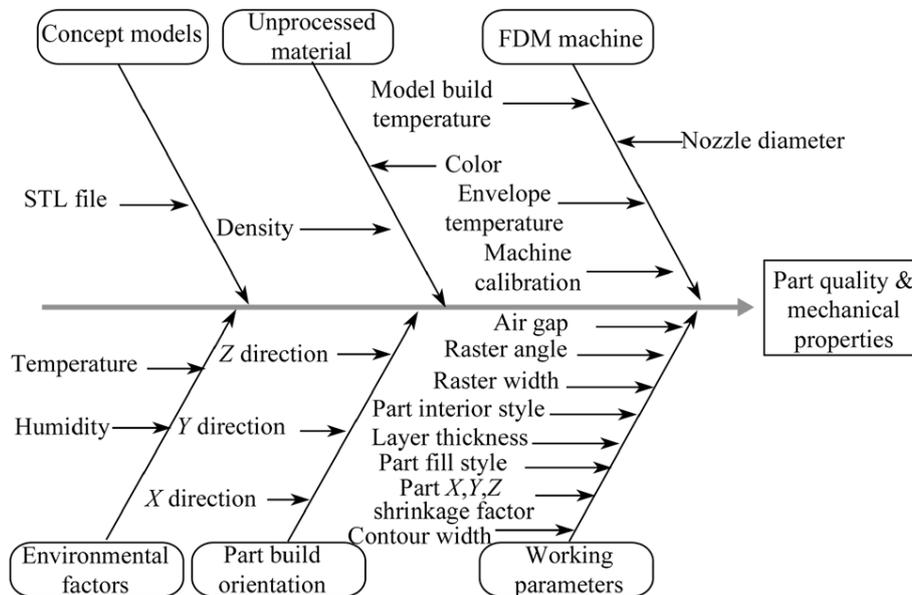


Figura 2.6 Fattori che influenzano qualità e proprietà meccaniche in un processo FDM^[21]

Di seguito vengono brevemente descritti alcuni dei principali e più oggetto di studio in letteratura ^[21].

Air gap: rappresenta la distanza tra *beads* adiacenti in uno stesso layer. Il valore di default è zero il che significa che i filamenti estrusi sono in contatto tra loro. Questo parametro può essere modificato sia in positivo che in negativo. Aumentando la distanza (*positive gap*) i filamenti non saranno in contatto e si otterrà una struttura porosa e una riduzione dei tempi di produzione. Al contrario, diminuendo questo parametro (*negative gap*) i filamenti saranno parzialmente sovrapposti: il componente finale sarà più denso ma richiederà un tempo di produzione maggiore e potrebbe presentare delle distorsioni ^{[20],[22]}. Il parametro di *air gap* è uno dei più importanti per quanto incide sulla porosità del prodotto finale e di conseguenza sulle sue proprietà meccaniche.

Infill percentage/density: fa riferimento alla percentuale di polimero utilizzata per costruire i layer all'interno di un oggetto. In alcune applicazioni della tecnica FDM si imposta un valore pari al 20% in modo che le stampe siano più veloci ed economiche ^[22]. All'aumentare della percentuale di materiale impiegato si otterrà una struttura più densa e resistente. Uno studio ha dimostrato che l'aumento di questo parametro influenza positivamente il modulo elastico e la resistenza a trazione dello stampato ^[23].

Layer height/thickness: è l'altezza (chiamato anche spessore) del filamento depositato nella direzione Z e dipende dal tipo di materiale e dalla dimensione dell'ugello dell'estrusore impiegato. La dimensione tipica utilizzata nelle attuali stampanti FDM è tra 0.1 mm e 0.4 mm. Dallo spessore del layer dipendono qualità estetica e rugosità superficiale: minore è questa dimensione e minore sarà l'effetto a “scalini” e il manufatto sarà più fedele al modello virtuale. Questo è uno dei parametri più discussi in letteratura dove vengono riportati risultati discordanti: secondo alcuni studi c'è una relazione positiva ^[24] tra altezza dell'estruso e

resistenza a trazione (a spessori maggiori equivalgono resistenze maggiori), per altri la relazione è negativa [25], infine vi sono ulteriori studi per cui tale relazione non esiste [22],[23].

Number of shells/perimeter: questo parametro fa riferimento al numero di pareti (*shells*) che costituiscono il perimetro esterno del componente e presenta un ruolo significativo nel servire da confine per il riempimento del pezzo. Diversi studi hanno dimostrato che un numero maggiore di *shells* permette un trasferimento più efficace del carico e proprietà meccaniche migliori, risultato di una struttura più densa e un miglior legame interfacciale tra gli estrusi [26],[27].

Raster angle/orientation: fa riferimento all'angolo con il quale il filo è depositato rispetto l'asse X e può assumere valori da 0° e 90° [21]. Le più comuni orientazioni impiegate sono un'alternanza, strato per strato, di 0°, 90°, -45° e 45°. È un parametro che gioca un ruolo molto importante nelle proprietà meccaniche dei componenti prodotti tramite FDM e nel comportamento anisotropo [16].

Temperature: la temperatura presa in considerazione è quella alla quale il polimero viene riscaldato all'interno dell'estrusore. Nelle attuali stampanti FDM il valore massimo di temperatura è nel range di 250-500°C [16]. La temperatura è un parametro chiave per la viscosità del polimero. Una temperatura adeguata è importante nel garantire una buona fluidità del fuso durante la stampa, che si traduce in una buona finitura superficiale e resistenza. Infatti, una temperatura di estrusione più alta consente una migliore adesione tra i filamenti estrusi e di conseguenza una diminuzione dei vuoti grazie alla migliore fluidità del fuso [28]. Tuttavia, tale temperatura non può essere portata a valori troppo elevati perché ne conseguirebbe la degradazione termica del materiale e una minore accuratezza dimensionale [22].

In Figura 2.7 è riportata la rappresentazione grafica di alcuni dei parametri discussi.

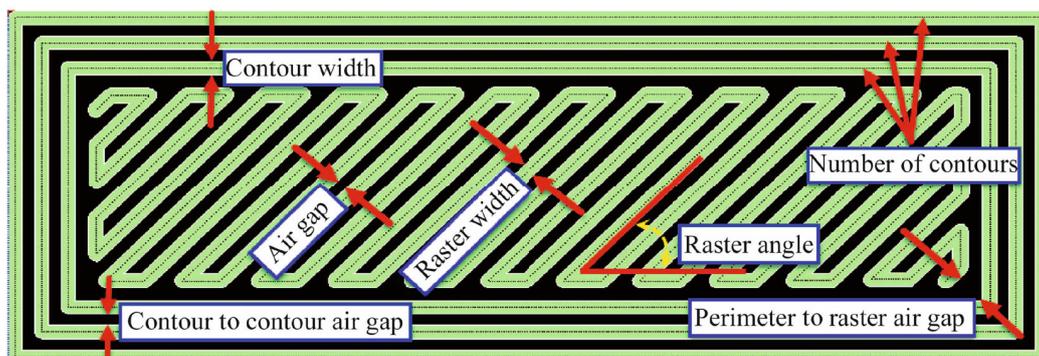


Figura 2.7 Alcuni dei parametri riguardanti la deposizione dell'estruso [21]

2.4 Compositi stampati con FDM

La tecnologia FDM è ampiamente utilizzata per la produzione di strutture molto complesse grazie alla semplicità di utilizzo e al risparmio in termini di costi di produzione, tempi e utilizzo di materiale [29]. Scarsa adesione tra layer, porosità e proprietà meccaniche non adeguate sono alcuni dei lati negativi che caratterizzano i manufatti ottenuti mediante FDM andando a limitare il campo di applicazioni, specialmente in ambito ingegneristico. Le caratteristiche intrinseche dei polimeri termoplastici impiegati per l'FDM vanno ad incidere fortemente su tali proprietà.

È nata così la necessità di migliorare le proprietà meccaniche dei componenti plastici in modo da poter superarne le limitazioni. A tal proposito, uno dei metodi maggiormente impiegato in ambito industriale e accademico è l'introduzione di rinforzanti come fibre, corte e continue, particelle micro o nanometriche ^[30] in modo da ottenere compositi a matrice polimerica. In questi materiali il polimero, con funzione di matrice, ha l'obiettivo di tenere insieme le fibre e assicurare un adeguato trasferimento del carico. Le fibre invece sono i rinforzanti che supportano il carico garantendo un'eccellente resistenza del pezzo. I rinforzanti fibrosi maggiormente impiegati per la realizzazione dei compositi a matrice polimerica sono fibre di carbonio, fibre aramidiche e fibre di vetro ^[31].

L'adattamento di questa tecnologia per la produzione di compositi a matrice polimerica non ha previsto grandi cambiamenti nelle attrezzature poiché i filamenti rinforzati possono essere estrusi con modalità simili ai polimeri puri. Uno dei limiti riscontrati è che il materiale di partenza deve essere sotto forma di filamento per l'estrusione e che le matrici siano solo termoplastiche ^[32].

2.4.1 Produzione FDM di compositi CFRP

I compositi CFRP (*carbon fiber reinforced plastic*) ovvero compositi a matrice polimerica rinforzati con fibre di carbonio sono utilizzati frequentemente in molteplici applicazioni. Questo interesse è legato alle eccellenti proprietà che caratterizzano questi materiali (elevato modulo elastico e resistenza a trazione, stabilità termica, bassa densità, etc.) e all'opportunità che questi compositi offrono nel fornire soluzioni ingegneristiche prestazionali, con elevata resistenza specifica, buona resistenza alla fatica e alla corrosione. Grazie a questi materiali è possibile sostituire componenti metallici in svariate applicazioni ^[30].

Attualmente, i compositi CFRP sono fabbricati attraverso tecniche tradizionali che prevedono l'impiego di stampi aperti (stampaggio ad alta pressione, formatura in autoclave, poltrusione, filament winding, etc.) o stampi chiusi (stampaggio ad iniezione e a compressione). I lati negativi che accomunano questi processi tradizionali sono l'utilizzo di stampi, elevati costi di produzione e la difficoltà di realizzare componenti con strutture complesse con parti cave ^[19]. L'impiego dell'Additive Manufacturing, in particolar modo del processo FDM, per la produzione di tali compositi risulta quindi un'ottima alternativa ai processi tradizionali grazie agli innumerevoli vantaggi che la tecnologia offre.

I compositi con fibre prodotti tramite FDM possono essere suddivisi in due categorie: SFRT (*short fibre reinforced thermoplastic*) e CFRT (*continuous fibre reinforced thermoplastic*) ovvero rinforzati con fibre corte e fibre continue rispettivamente. La produzione di compositi SFRT si è molto diffusa negli ultimi anni grazie alle molteplici stampanti utilizzabili per lo scopo. Per quanto riguarda i compositi CFRT, nonostante le loro proprietà siano nettamente superiori rispetto ai compositi con fibre corte, la loro diffusione è relativamente limitata in quanto le stampanti adatte a processare questi materiali sono poche.

L'incorporazione di fibre corte nella matrice prima del processo di stampa segue i tipici passaggi della tecnologia FDM (Figura 2.8 (a)) ma in questo caso il filamento che viene estruso è un composito. Un lato negativo di questo processo è legato al limite sul volume di fibre corte utilizzabile all'interno del filamento. Infatti, un elevato contenuto di fibre causa problematiche durante l'estrusione con possibili problemi di occlusione dell'ugello o usura dell'ugello e viscosità troppo elevata del fuso. Il quantitativo di fibre impiegato quindi è un compromesso tra processabilità e proprietà del composito finale ^{[33],[34]}.

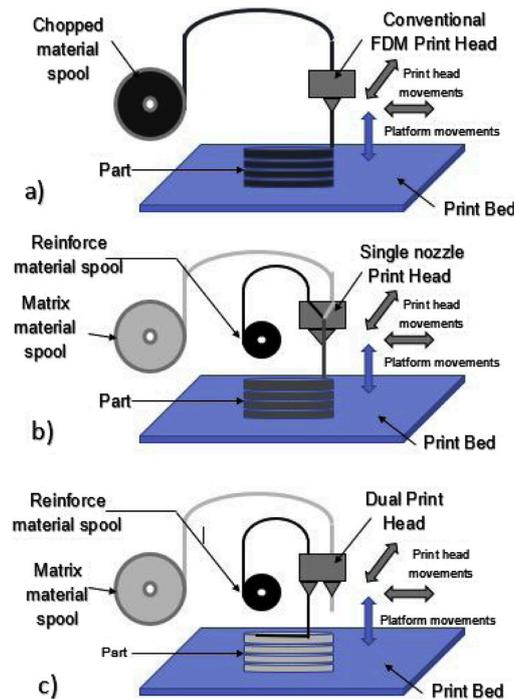


Figura 2.8 Rappresentazione schematica dei metodi di produzione di compositi tramite FDM^[33]

Per quanto riguarda l'impiego di fibre continue mediante l'utilizzo di un singolo estrusore, in letteratura sono riportate due categorie di processi: “*in-situ fusion*” e “*ex-situ prepreg*”^[34]. Nella prima categoria i processi utilizzano due filamenti, uno costituito da fibra e l'altro dal polimero, che alimentano l'estrusore. Al suo interno i filamenti vengono riscaldati e miscelati al fine di creare un materiale composito che viene estruso attraverso l'ugello. Alcuni lati positivi di questa tecnica sono la presenza di un solo step di produzione che rende il processo molto agevole, l'impiego di materie prime poco costose e un controllo in tempo reale del contenuto di fibra all'interno del materiale grazie al cambiamento del flusso di polimero in entrata nell'estrusore. Un lato negativo è rappresentato dall'elevato contenuto di aria che rimane intrappolato nel composito e dal debole legame interfacciale tra fibra e matrice.

Un'alternativa a questi processi sono quelli definiti “*ex-situ prepreg*” nei quali la produzione del filamento di fibre e il processo di stampa del composito sono eseguiti in due step differenti. Infatti, questo processo prevede la produzione di un filamento pre-impregnato attraverso un sistema di estrusione differito a cui segue l'effettivo processo di stampa 3D. Questo passaggio aggiuntivo permette una migliore dispersione delle fibre all'interno del polimero, un legame interfacciale più forte e una minore presenza di porosità perché il processo può essere controllato con precisione. Il filamento “pre-preg” ottenuto viene poi impiegato come materiale di partenza insieme al filamento di matrice per la produzione di compositi con fibre continue secondo i tradizionali processi FDM (Figura 2.8 (b)).

Nonostante i vantaggi, la produzione di compositi con fibre continue mediante processi che prevedono l'impiego di un singolo estrusore non è molto diffusa poiché tale tecnologia è ancora in fase di sviluppo. Infatti, l'estrusore deve essere adattato per i diversi materiali impiegati a seconda delle loro caratteristiche^[33].

Una recente evoluzione nel campo della tecnologia FDM riguarda l'impiego di questi filamenti pre-preg in stampanti 3D con due estrusori indipendenti per la produzione del composito, uno per la matrice e uno per il filamento di fibre (Figura 2.8 (c)). In particolar modo i compositi

ottenuti con questa tecnologia, brevettata e impiegata nelle stampanti dell'azienda Markforged, sono stati oggetto di tesi e questa tematica verrà ripresa nei capitoli successivi.

2.4.2 Proprietà di compositi CFRP prodotti per FDM

I parametri di processo impiegati per la produzione di compositi CFRP sono simili a quelli utilizzati per i materiali polimerici non rinforzati. L'aggiunta di fibre richiede però un controllo ancora più dettagliato di questi parametri in modo tale da assicurare che qualità e proprietà meccaniche del composito realizzato siano quelle desiderate.

L'utilizzo della tecnica FDM per la produzione di compositi CFRP è relativamente recente e lo studio e l'analisi delle condizioni di stampa e delle proprietà dei compositi prodotti non sono ancora stati affrontati del tutto. Di seguito alcuni degli studi che hanno trattato questi argomenti.

In uno studio del 2015 ^[35] effettuato su compositi con matrice in ABS rinforzati con fibre corte di carbonio (0 – 15% wt), è stato analizzato l'effetto del contenuto e della lunghezza delle fibre sulle proprietà meccaniche. È stato confermato l'aumentare di questi due fattori comporta un aumento della resistenza a trazione e del modulo elastico del prodotto finale, come accade nei compositi che si ottengono con metodi tradizionali.

Sempre riguardo ai compositi CFRP con matrice in ABS e fibre corte, è stato considerato l'effetto del rinforzante in termini di deformazioni termiche e tolleranze dimensionali. Si è concluso che l'aggiunta di fibre di carbonio permette di ridurre significativamente le distorsioni termiche e il *warping* durante processi FDM ^[35].

Su compositi CFRP rinforzati con fibre corte è stato condotto un confronto tra materiali ABS/CF prodotti tramite FDM e lo stampaggio a compressione. Nello studio si conclude che i valori di modulo elastico e resistenza a rottura ottenuti con le due tecnologie sono comparabili. Infatti, aggiungendo fino al 30% wt. di fibre corte di carbonio nella matrice polimerica è possibile ottenere valori di modulo elastico pressoché identici, come riportato in Figura 2.9 (b), nonostante la maggiore porosità del manufatto FDM. Per un volume di fibre ancora maggiore, pari al 40% wt., questa similitudine tra i moduli non si verifica: il valore riportato per i provini prodotti per FDM è decisamente inferiore a quelli realizzati per stampaggio a compressione.

Risultati simili sono stati osservati per quanto riguarda la resistenza a trazione. In entrambe le tecnologie i compositi presentano un miglioramento della proprietà con l'aumentare del contenuto di rinforzante. In particolar modo i risultati ottenuti sono comparabili per un volume di fibre fino al 20% (Figura 2.9 (a)). Lo studio ha concluso che questi valori possono essere spiegati grazie al fatto che i compositi ottenuti mediante FDM presentano una migliore orientazione e dispersione delle fibre nella matrice ^{[32], [36]}.

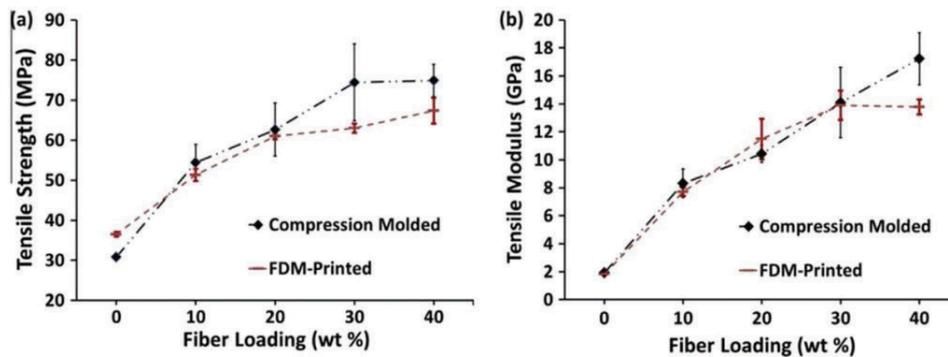


Figura 2.9 Confronto tra FDM e Compression Molding in termini di a) resistenza a trazione e b) modulo elastico ^[36]

Di seguito vengono riportati i principali risultati descritti in letteratura sui compositi a matrice polimerica rinforzati con fibre continue di carbonio prodotti per FDM con la tecnologia brevettata da Markforged®.

Grazie ad uno studio accurato sui compositi con matrice in PA e fibre continue di carbonio è stato trovato che l'altezza del layer, l'orientazione di stampa e il volume di fibre hanno un ruolo importante sulle proprietà meccaniche dei compositi e sulla loro resistenza all'impatto. Si è osservato inoltre che in alcuni casi tale proprietà era comparabile con quanto ottenuto in compositi "pre-preg" tradizionali e di gran lunga maggiore rispetto a quanto ottenuto per un termoplastico stampato 3D senza alcun tipo di rinforzo ^[37].

In un recente studio ^[38] su materiali compositi a matrice polimerica rinforzati con fibre continue di carbonio (PA6/cCF) stampati per FDM, è stato analizzato l'effetto del contenuto di porosità tra filamenti adiacenti e layer successivi. Tale effetto è stato studiato confrontando i risultati ottenuti per compositi PA6/cCF con fibre continue prodotti per FDM con quelli ottenuti per gli stessi compositi dopo uno stampaggio a compressione eseguito in seguito al processo FDM. Lo stampaggio a compressione è stato eseguito al fine di diminuire il contenuto di porosità all'interno del composito. Lo studio ha dimostrato che lo stampaggio a compressione come step di post-processing dei campioni per FDM provoca la diminuzione della porosità dall'11% al 3.4% a fronte di una riduzione dello spessore pari al 15%. Per quanto riguarda le proprietà meccaniche è stato osservato che la sensibile riduzione del contenuto di porosità nei compositi PA6/cCF con fibre orientate in modo unidirezionale rispetto all'asse di applicazione del carico ha causato un incremento della resistenza a trazione e del modulo elastico del 22.5% e 36.4% rispettivamente. Nei compositi con fibre continue orientate a 90° rispetto l'asse di applicazione del carico, l'incremento della resistenza a trazione è del 78% e il modulo elastico raddoppia il suo valore quanto i compositi stampati tramite FDM vengono sottoposti ad un processo di stampaggio a compressione.

Un altro lavoro riguardante la caratterizzazione di compositi a matrice polimerica rinforzati con fibre continue di carbonio (PA6/cCF) ha analizzato l'influenza dei parametri di processo sulle proprietà dei compositi. Nei campioni stampati per FDM è stato osservato un elevato contenuto di porosità, fino a otto volte maggiore rispetto a quello dei filamenti. Questa porosità è distribuita in modo eterogeneo tra filamenti adiacenti e layer successivi. Inoltre, la curvatura dei filamenti ai bordi di ogni layer contribuisce alla creazione di una microstruttura peculiare intrinseca al processo di stampa FDM. Questi fattori influenzano la distribuzione delle fibre all'interno del composito e possono agire come fattori di concentrazione degli sforzi. Infine, un limite del processo FDM nella produzione di compositi a matrice polimerica con fibre lunghe di carbonio è stato individuato nel contenuto di fibre. Infatti, la percentuale di fibre nei

compositi è vincolata sia al contenuto di fibre nel filamento “pre-preg” sia alla geometria del pezzo. In quest’ultimo caso aumenta con l’aumentare dello spessore del componente. Questo limite ha un effetto sulle proprietà meccaniche del composito ^[39].

La rottura e il pull out delle fibre e la frattura della matrice sono stati osservati in un recente studio sui meccanismi di frattura di questi compositi ^[40]. Le fibre osservate sulle superfici di frattura presentano residui di matrice che indicano un buon legame interfacciale tra fibre e matrice. Lo studio ha evidenziato come la resistenza del composito diminuisca all’aumentare delle dimensioni del provino. Questo comportamento, riscontrato anche nei compositi ottenuti con metodi tradizionali, è dovuto all’accumulo di difetti nelle fibre che può essere modellato grazie alla distribuzione di Weibull. Le proprietà meccaniche dei compositi stampati per FDM dipendono fortemente dal legame che si instaura tra i filamenti estrusi. Questo legame dipende dalla storia termica dei filamenti durante l’estrusione, dalla deposizione successiva dei vari layer e dal raffreddamento. Lo studio suggerisce che i filamenti appena depositati raffreddano molto velocemente fino a raggiungere una temperatura inferiore a quella di transizione vetrosa. Questo raffreddamento veloce ostacola i processi di diffusione delle macromolecole tra filamenti adiacenti e tra layer. Ne consegue un consolidamento non ottimale del composito. Inoltre, è stato evidenziato che la disomogeneità nella distribuzione delle fibre e della matrice polimerica nel composito insieme alla presenza di porosità possono portare ad una prematura frattura del componente a causa dell’accumulo di sforzi in queste zone.

Diversi studi in letteratura scientifica concordano sui più frequenti aspetti negativi riscontrati nei compositi con fibre continue: delaminazione e porosità. La delaminazione può essere dovuta ad un legame non ottimale tra i layer e rappresenta uno dei principali meccanismi di frattura nei compositi. La porosità in questi materiali è presente sia tra *beads* adiacenti che tra layer successivi. Questo aspetto ha una forte influenza sulle proprietà meccaniche del composito ^[17].

3. Materiali e Metodi

3.1 Materiali utilizzati

I materiali utilizzati nel seguente lavoro di tesi sono stati: Nylon White (PA6), Onyx e fibre di carbonio prodotti e forniti dall'azienda Markforged sotto forma di filamenti. Tali materiali sono stati utilizzati con la stampante FDM Markforged Mark Two® per la realizzazione di compositi e provini tramite l'utilizzo del software della stampante, Eiger®.

3.1.1 Nylon White

Nylon White è il nome commerciale assegnato dall'azienda produttrice Markforged al materiale principalmente utilizzato come matrice nei compositi stampati 3D realizzati con le stampanti Mark Two® e X7®. Tale materiale consiste in una poliammide 6 (PA6) e si presenta sotto forma di filamento di colore bianco lucido con diametro di 1.75 mm (Figura 3.1). Essendo la poliammide un polimero igroscopico, il filamento viene conservato in speciali buste in polietilene in modo da minimizzare l'assorbimento di umidità ed evitare un possibile deterioramento delle sue proprietà.

Questo materiale è stato messo sul mercato dall'azienda nel 2019, in sostituzione al precedente filamento di poliammide offerto da parte di Markforged (Tough Nylon)^[41].



Figura 3.1 Filamento Nylon White^[41]

Il Nylon White è un tecnopolimero termoplastico molto flessibile, con elevato allungamento percentuale a rottura, ottima resistenza specifica e resistenza alla corrosione. L'azienda produttrice lo considera come una buona alternativa ai classici filamenti per la realizzazione di prototipi funzionali ma anche di prodotti finiti. Esso si presenta quindi come un materiale molto versatile che può essere rinforzato o meno con i filamenti di fibre continue presenti nel catalogo di Markforged. Per i componenti realizzati in Nylon White l'altezza dei layer è compresa 100 μm e 200 μm . Nel caso il componente sia rinforzato con fibre continue l'altezza del layer è di 100 μm per fibre HSTH, Kevlar® e fibre di vetro e 125 μm nel caso di fibre di carbonio.

In questo lavoro di tesi, per la realizzazione dei compositi stampati mediante FDM è stato utilizzato come matrice il Nylon White. In Tabella 3.1 sono riportate le proprietà principali del Nylon White ricavate dalla scheda tecnica del fornitore.

Tabella 3.1 – Proprietà principali delle matrici: Nylon White e Onyx ^[42]

Proprietà	Test Standard	Nylon White	Onyx
Densità (g/cm ³)		1.1	1.2
Resistenza a trazione (MPa)	ASTM D638	51	36
Modulo Elastico (GPa)	ASTM D638	1.7	1.4
Allungamento a rottura (%)	ASTM D638	150	58
Resistenza a flessione (MPa)	ASTM D790	50	81
Modulo a flessione (GPa)	ASTM D790	1.4	3.6

3.1.2 Onyx

L'Onyx è il secondo materiale presente nel portfolio dell'azienda Markforged utilizzabile come matrice. A differenza del Nylon White, l'Onyx è un materiale composito costituito da una matrice in nylon rinforzata con fibre corte di carbonio. Il materiale viene fornito sotto forma di filamento con un diametro di 1.75 mm ma rispetto al precedente presenta una colorazione nera opaca. In Figura 3.2 è riportata un'immagine rappresentativa di un prodotto realizzato in Onyx.

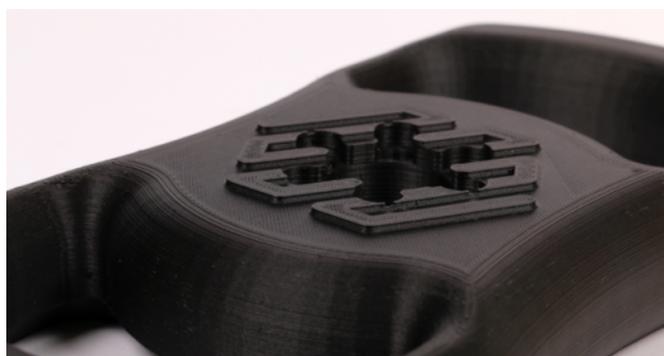


Figura 3.2 Volante stampato 3D in Onyx ^[43]

I componenti realizzati in Onyx sono dotati di un'ottima finitura superficiale e la presenza delle fibre corte di carbonio permette un miglioramento delle proprietà meccaniche come resistenza e durezza. In Tabella 3.1 vengono riportate alcune tra le proprietà principali del materiale, ricavate dalla scheda tecnica del fornitore.

L'aggiunta delle fibre corte permette inoltre di migliorare l'accuratezza dimensionale dei pezzi e di ridurre sia la distorsione a causa di una maggiore dissipazione del calore sia le operazioni di post processing ^[43].

Questa matrice può essere adoperata aggiungendo fibre lunghe di carbonio, Kevlar[®], fibre di vetro o HSHT mediante le stampanti Markforged[®].

Durante questo lavoro di tesi l'Onyx è stato caratterizzato al puro scopo di poterlo confrontare con il Nylon White.

3.1.3 Fibra di Carbonio

Tra le fibre di rinforzo utilizzabili per la produzione di compositi, quelle di carbonio sono sicuramente le più performanti per l'elevata resistenza specifica e modulo elastico.

La fibra di carbonio fornita da Markforged come fibra di rinforzo per compositi a fibre lunghe è un filamento pre-impregnato ("pre-preg") che presenta al suo interno fibre lunghe di carbonio disperse in una matrice polimerica. Questo polimero ha lo scopo di migliorare l'adesione con i filamenti di Nylon White o Onyx durante il processo di stampa. Il filamento fornito ha un diametro di circa 0.35 mm e in Figura 3.3 è riportata la bobina delle fibre di carbonio.



Figura 3.3 Bobina del filamento di fibre di carbonio ^[43]

Durante le attività di tesi si è proceduto ad un'analisi approfondita di queste fibre, sia dal punto di vista meccanico che morfologico e microstrutturale. In Tabella 3.2, sono riportate alcune tra le proprietà principali delle fibre di carbonio ricavate dalla scheda tecnica del fornitore.

Tabella 3.2 Proprietà principali delle fibre di carbonio ^[42]

Proprietà	Test Standard	Fibre di Carbonio
Densità (g/cm ³)	-	1.4
Resistenza a trazione (MPa)	D3039	800
Modulo Elastico (GPa)	D3039	60
Allungamento a rottura (%)	D3039	1.5
Resistenza a flessione (MPa)	D790	540
Modulo a flessione (GPa)	D790	51

3.2 Stampante Markforged MarkTwo®

I provini oggetto di caratterizzazione sono stati realizzati mediante la stampante 3D da desktop Mark Two®, dell'azienda statunitense Markforged, presente nei laboratori del centro interdipartimentale IAM (“Integrated Additive Manufacturing”) del Politecnico di Torino.

La stampante Mark Two® si presenta come in Figura 3.4, con un telaio in alluminio anodizzato di dimensioni 584 mm x 330 mm x 355 mm (L x P x A) e un peso di 16kg. I materiali impiegabili sono: Nylon White e Onyx come matrice, fibre di carbonio, Kevlar®, vetro e HSHT come fibre continue. Questi materiali sono prodotti e forniti dall'azienda Markforged. I compositi ottenibili con questa stampante possono essere utilizzati per diverse applicazioni come prototipi funzionali o parti per applicazioni strutturali [45].

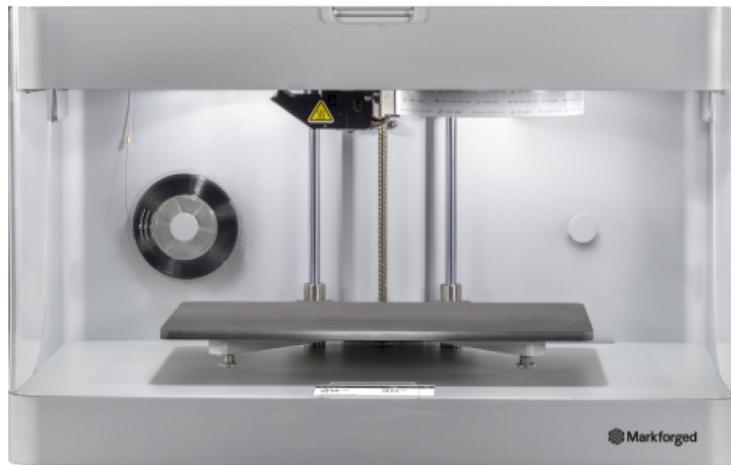


Figura 3.4 Stampante 3D Markforged Mark Two® [45]

Le particolarità di questa stampante sono l'innovativa possibilità di utilizzare fibre continue e la presenza di un sistema dotato di due estrusori: uno per la deposizione di fibre lunghe di rinforzo e uno per la deposizione dei filamenti classici utilizzati come matrici.

Il sistema di estrusione dedicato alle fibre continue utilizza una tecnologia brevettata [45] da Markforged chiamata *Continuous Filament Fabrication* (CFF) in grado di produrre polimeri rinforzati mediante fibre lunghe: una volta che il filamento contenente le fibre continue giunge nell'estrusore, il polimero che avvolge le fibre viene portato a fusione e il filamento viene depositato sul letto di stampa o sul layer precedente. Gli estrusori si muovono lungo il piano X-Y mentre il letto di stampa, dopo la deposizione di ciascun layer, si muove lungo l'asse Z.

La stampante, nonostante disponga di due ugelli, deposita un solo tipo di materiale per volta. Il processo infatti consta dei seguenti step: la bobina di Nylon White o Onyx alimenta il filamento all'interno del sistema di estrusione, il quale tira il materiale dalla bobina fino a raggiungere passando attraverso un tubo di Teflon. Nell'estrusore il materiale viene riscaldato a temperatura maggiore di quella di fusione in modo che possa avvenire la deposizione sul letto di stampa. Il primo layer è sempre costituito da sola matrice e prende il nome di “*floor*”. Il perimetro esterno del successivo layer, chiamato “*wall*”, è costituito anch'esso del materiale della matrice: nell'attività di tesi si è usato il Nylon White.

In seguito, il filamento di fibre di rinforzo passa attraverso il secondo estrusore presente nella stampante. Questo estrusore presenta un utensile da taglio che ha lo scopo di troncare il

filamento al termine del layer ^[47]. Nell'estrusore le fibre di carbonio vengono riscaldate ad una temperatura tale per cui il polimero che le avvolge diventi sufficientemente viscoso e depositabile sul layer preesistente seguendo il pattern impostato. A questo punto il letto di stampa scende lungo l'asse Z dell'altezza di un layer in modo che un nuovo strato possa essere stampato. L'ultimo layer del composito, chiamato "roof", è costituito così come il primo da sola matrice. Le dimensioni massime di un oggetto realizzato con la stampante Markforged Mark Two[®] sono 320 mm x 132 mm x 154 mm (L x P x A) ^[42] ^[47].

In Figura 3.5 è riportata la vista dall'alto all'interno della stampante: si possono notare i due estrusori collegati tramite dei tubi in Teflon agli ugelli. Nella parte inferiore della figura è visibile il letto di stampa.

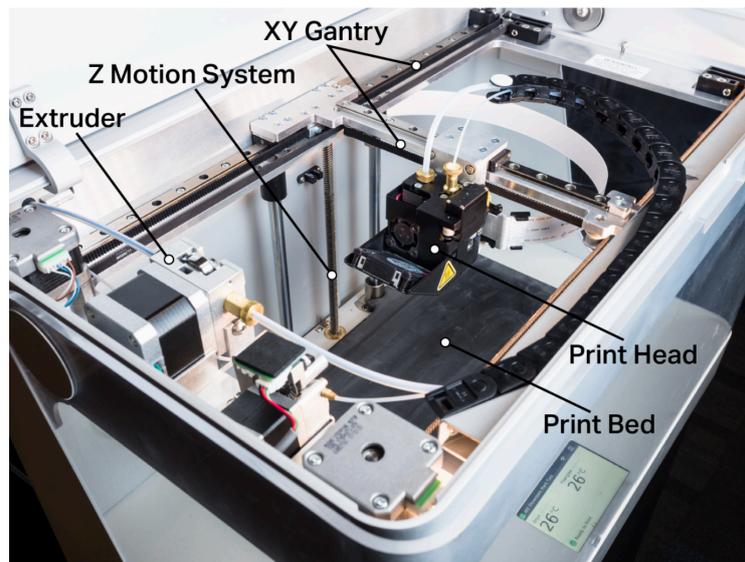


Figura 3.5 Stampante Markforged Mark Two vista dall'alto ^[45]

Le temperature a cui i filamenti vengono riscaldati sono maggiori delle temperature di fusione dei materiali utilizzate non sono modificabili da parte dell'utente in quanto prestabilite da MarkForged in base al materiale processato. In particolare, il filamento di Nylon White e le fibre di carbonio usati nell'attività di tesi sono stati riscaldati rispettivamente a 263°C e a 252°C ^[45]. La velocità di stampa è pari a 15 mm/s e nessun tipo di pressione viene applicato durante il processo di stampa. La risoluzione del singolo layer è pari a 100 o 125 µm. Al termine del processo, il pezzo può essere facilmente rimosso dal letto di stampa.

La stampante consente di realizzare pezzi con diversi tipi di orientazione. Le orientazioni principalmente utilizzate per la caratterizzazione meccanica dei materiali sono chiamate *on edge* o *flat*. Con l'orientazione *on edge*, la base è data da lunghezza per spessore mentre nell'orientazione *flat*, la base è data da lunghezza per profondità. Una rappresentazione grafica delle due orientazioni è riportata in Figura 3.6.

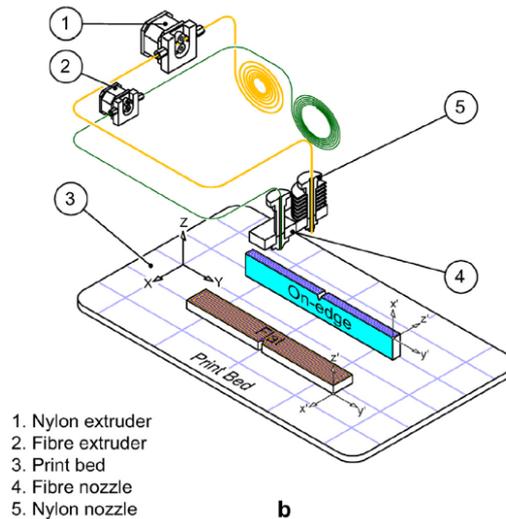


Figura 3.6 Rappresentazione schematica del processo di stampa con Markforged MarkTwo ^[48]

Per quanto riguarda la deposizione delle fibre, la stampante offre due diversi pattern: *isotropic* o *concentric* riportati in Figura 3.7.

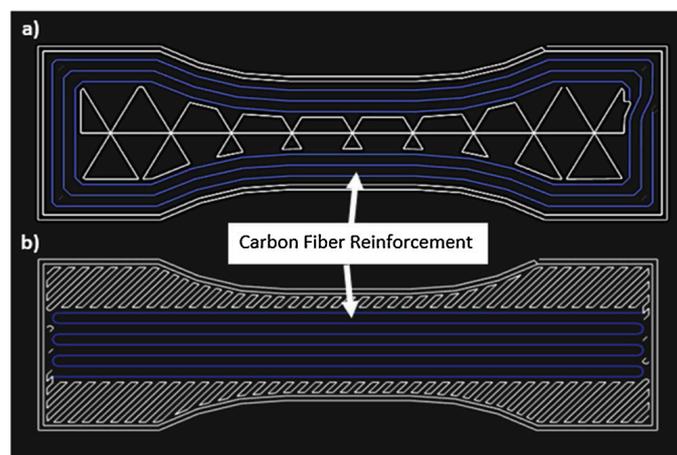


Figura 3.7 a) pattern Concentric e b) pattern Isotropic ^[33]

Adottando il pattern *isotropic* le fibre vengono depositate in modo che i layer siano tutti unidirezionali, come avviene in un laminato composito tradizionale. Le fibre vengono disposte in modo parallelo secondo una sola orientazione angolare, che viene invertita di 180° al bordo del pezzo. Questo pattern permette di avere un'elevata rigidità e resistenza meccanica a trazione e a flessione lungo il piano XY. Questo pattern di deposizione richiede però un elevato volume di fibre e il tempo di produzione aumenta. Occorre precisare che il termine *isotropo* fa solo riferimento al tipo di pattern che viene impiegato e non alle proprietà del composito ottenuto.

Il secondo pattern utilizzabile è definito *concentric* dove le fibre vengono depositate in modo concentrico formando uno o più anelli secondo quanto stabilito dall'utente, chiamati "shell", all'interno del pezzo. Il composito stampato in questo caso avrà una maggiore resistenza a flessione lungo l'asse z grazie al rinforzo che le fibre forniscono lungo il perimetro ^[49].

È stato osservato che compositi stampati secondo pattern *isotropic* presentano resistenza a trazione e rigidità maggiori di compositi stampati con pattern *concentric* [33], [50].

La stampante MarkTwo® è collegata al proprio software di slicing chiamato Eiger®. Tale software permette l'importazione ed elaborazione di file CAD come modelli .STL e .OBJ e permette la scelta di alcuni parametri: il tipo e la frazione volumetrica di fibre, il pattern di riempimento di fibre e matrice e l'angolo di deposizione delle fibre di rinforzo nei vari layer. Nonostante queste possibili scelte, Eiger® è un software “*closed source*” in quanto non permette di cambiare parametri di processo altrettanto importanti come temperatura e velocità di estrusione, per citarne alcuni, né utilizzare materiali diversi da quelli forniti dall'azienda.

Per ogni pezzo che si vuole stampare, il software mostra le dimensioni del pezzo, il tempo e necessario per la produzione, il costo, il suo peso (g) e i volumi (cm³) di matrice e fibre che vengono impiegati. In particolar modo questi due dati sono molto utili per l'applicazione della regola delle miscele per la previsione delle proprietà meccaniche dei pezzi.

3.2.1 Realizzazione dei provini

Nell'attività di tesi sono stati realizzati diversi provini in Nylon White, Onyx e compositi rinforzati con fibre lunghe di carbonio con l'obiettivo di studiarne la microstruttura e il comportamento meccanico.

Per la stampa dei provini in sola matrice (Nylon White e Onyx) è stata utilizzata un'altezza di layer pari a 0.100 mm con un pattern di riempimento solido, densità di riempimento pari al 100% e due perimetri per ogni layer. I provini presentano la caratteristica forma ad osso di cane con dimensioni di 75 x 10 x 3 mm secondo quanto riportato nella normativa ISO 527-4. I layer totali all'interno dei pezzi sono stati 30. Il prodotto finale in Nylon White realizzato presentava un volume di matrice pari a 1.47 cm³, con un peso di 1,61 g. Il tempo di stampa necessario è stato pari a 26 minuti. Per i provini in Onyx invece si è ottenuto un volume di matrice pari a 1.55 cm³, un peso di 1,83 g per un tempo di stampa di 23 minuti. In Figura 3.8 è riportata l'interfaccia del software Eiger® durante il processo del provino in Nylon White.

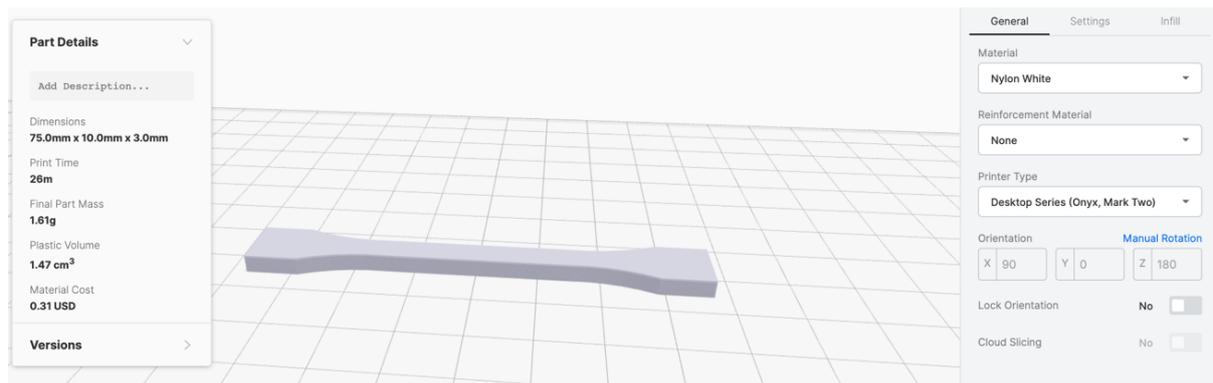


Figura 3.8 Interfaccia del software Eiger per il provino Nylon White

Per i compositi si è scelto di stampare e caratterizzare le seguenti quattro architetture:

- (0)₈
- (0, 90)_{4s}
- (0, 45, 90, -45)_{2s}
- (0, ±60)_{3s}

L'architettura $(0)_8$ indica un composito con 8 layer tutti disposti con angolo pari a 0° ; $(0, 90)_{4s}$ indica un composito di 16 layer alternati a 0° e 90° che dopo i primi 8 layer si ripetono in modo simmetrico; un composito con architettura $(0, 45, 90, -45)_{2s}$ presenta l'alternanza di 16 layer nelle angolazioni 0° , 45° , 90° e -45° dove c'è una ripetizione simmetrica dopo i primi 8 layer; infine, $(0, \pm 60)_{3s}$ fa riferimento ad un composito costituito da 18 layer dove gli angoli che si ripetono sono 0° , $+60^\circ$ e -60° : dopo 9 strati la ripetizione è simmetrica.

Sono state prodotte diverse architetture con lo scopo di poter analizzare come l'orientazione delle fibre influisce sulle proprietà meccaniche, sulla microstruttura e sulla presenza di difetti. In particolar modo, sono state selezionate queste architetture in quanto sono quelle maggiormente impiegate in applicazioni aeronautiche e automobilistiche: l'architettura unidirezionale $(0)_8$ è notoriamente caratterizzata dalle maggiori proprietà meccaniche; le altre architetture presentano comportamento quasi isotropico. Inoltre, non ci sono studi in letteratura scientifica per le architetture $(0, 45, 90, -45)_{2s}$ e $(0, \pm 60)_{3s}$ stampate con questa tecnologia.

Per la realizzazione dei compositi il Nylon White è stato sempre utilizzato come matrice. L'altezza di ciascun layer in fibra di carbonio è pari a 0,125 mm e non è modificabile da parte dell'utente. Il fill pattern utilizzato per il riempimento quando è depositata la matrice è quello rettangolare mentre il pattern utilizzato per la deposizione delle fibre è stato di tipo isotropo. Le diverse densità di riempimento e il numero di layer di fibre impiegati per ciascuna architettura sono riportati in Tabella 3.3 insieme agli altri parametri di processo.

Tabella 3.3 Parametri di stampa su Eiger[®] per i compositi

Parametro di stampa	$(0)_8$	$(0, 90)_{4s}$	$(0, 45, 90, -45)_{2s}$	$(0, \pm 60)_{3s}$
Altezza layer fibra(mm)	0,125	0,125	0,125	0,125
Fill pattern	Rettangolare	Rettangolare	Rettangolare	Rettangolare
Fill density (%)	92	92	92	89
Floor e roof layers	1 (0.125 mm)	1 (0.125 mm)	1 (0.125 mm)	1 (0.125 mm)
Wall layers	1 (0,75 mm)	1 (0,75 mm)	1 (0,75 mm)	1 (0,75 mm)
N° layer di fibre	8	16	16	18

Nella Tabella 3.4 sono invece riportati alcuni dei dettagli forniti dal software circa i diversi campioni. I provini presentano forma rettangolare e dimensioni secondo la normativa ASTM D3039 sulla caratterizzazione meccanica di compositi rinforzati con fibre lunghe.

Tabella 3.4 Caratteristiche dei provini in compositi

Dettaglio	(0) ₈	(0, 90) _{4s}	(0, 45, 90, -45) _{2s}	(0, ±60) _{3s}
Dimensioni (mm)	250x 15x 1.3	250x 25x 2.3	250x 25x 2.3	250x 25x 2.5
Tempo di stampa	59 m	2 h 59 m	3 h 2 m	3 h 20 m
Peso finale (g)	5,92	17,59	18,1	20,9
Volume matrice (cm ³)	1,36	2,67	2,87	3.74
Volume fibre (cm ³)	3,16	10,61	10,68	11,96
Volume Fibre (%)	70	80	76	79
Costo (USD)	9,78	32,41	32,64	36,78

Nella Figura 3.9 è riportata l'interfaccia del software Eiger[®] durante l'elaborazione del file del composito (0, 45, 90, -45)_{2s}.

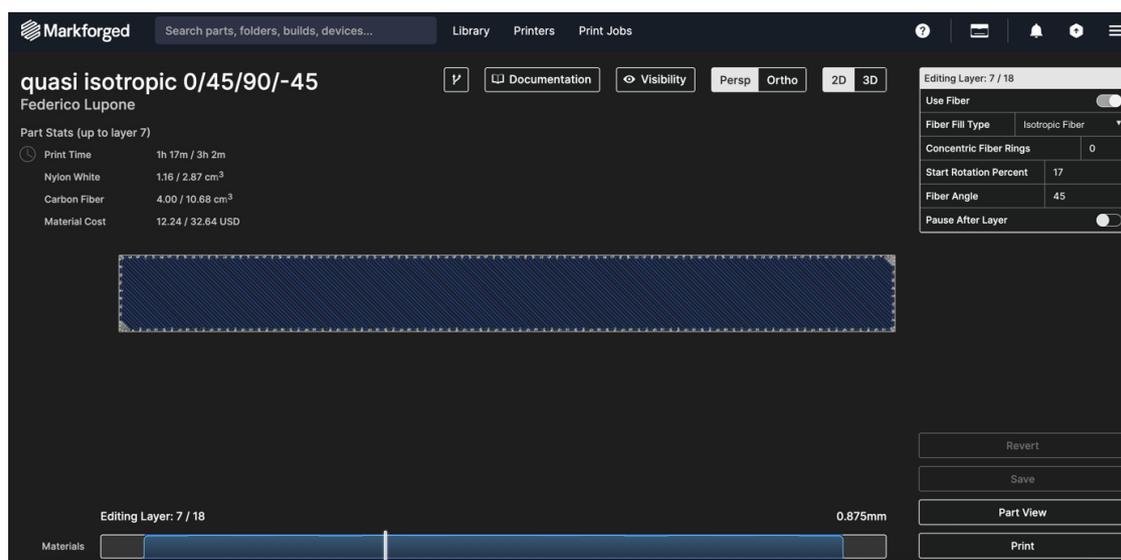


Figura 3.9 Interfaccia del software Eiger[®] durante l'elaborazione del file

3.3 Caratterizzazione termica

3.3.1 Calorimetria differenziale a scansione DSC

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) è una tecnica analitica che permette di misurare la differenza di flusso termico tra il campione in analisi e un riferimento quando entrambi sono sottoposti ad un programma controllato di temperatura il quale può avvenire in condizioni dinamiche, seguendo rampe di riscaldamento e raffreddamento, o statiche, mantenendo la temperatura costante.

I flussi termici misurati con questa tecnica sono associati a delle transizioni termiche a cui il campione è soggetto durante la prova. L'analisi calorimetrica DSC risulta quindi essere molto utile nella determinazione della temperatura, o intervallo di temperatura, a cui avvengono specifici processi termici quali ad esempio fusione e cristallizzazione. Con tale analisi è anche possibile calcolare le energie associate a tali processi.

Il grafico che si ottiene con una DSC riporta il flusso termico (dQ/dt) in ordinata e la temperatura in ascissa. Nelle attività di laboratorio, le prove calorimetriche sono state effettuate con lo strumento *Pyris 1* dell'azienda Perkin Elmer, riportato in Figura 3.10, mentre il software *Pyris Manager* è stato utilizzato per l'elaborazione dei dati.



Figura 3.10 Pyris 1 della Perkin Elmer

Sono stati sottoposti all'analisi gravimetrica campioni di pochi mg, circa 10, di provini stampati e non di Nylon White, Onyx e fibre di carbonio sia i provini stampati di Nylon White e Onyx.

Prima di iniziare l'analisi effettiva con il campione, viene eseguita un'analisi preliminare con i crogioli di alluminio vuoti in modo tale da ottenere il bianco. Questo permette di ottenere una baseline utilizzabile per verificare la corretta pulizia dei crogioli e viene sottratta alle curve ottenute dai campioni. In seguito, il campione e il riferimento, costituito da un crogiolo vuoto, sono posizionati all'interno di una camera in atmosfera inerte (con flusso di azoto di 20 ml/min) che garantisce uno scambio termico costante evitando l'eventuale ossidazione del campione. Per ciascun materiale sono stati effettuati due cicli termici di riscaldamento/raffreddamento o "run": la prima con lo scopo di studiare le proprietà dei filamenti così come prodotti mentre la seconda è impiegata per studiare le proprietà dei materiali in condizioni di equilibrio termodinamico dopo aver cancellato la storia termica del campione.

Le analisi calorimetriche di questo lavoro di tesi sono state eseguite portando i campioni da temperatura ambiente a 100°C senza registrare eventi. Una volta raggiunti i 100°C, tale temperatura è stata mantenuta per un minuto. È poi seguito un riscaldamento da 100°C a 260°C con una velocità di 10°C/min ed infine un raffreddamento da 260°C a 100°C con la stessa velocità.

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

3.3.2 Analisi termogravimetrica TGA

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una prova quantitativa che ha lo scopo di misurare la variazione di peso di un campione sottoposto ad un incremento controllato e graduale della temperatura in funzione del tempo. Questa analisi viene eseguita in condizioni di atmosfera controllata la quale può essere inerte, ossidante o riducente a seconda dello scopo.

L'analisi termogravimetrica condotta in atmosfera inerte, con l'utilizzo di argon, permette di valutare la degradazione termica del campione e quantificare in maniera univoca il contenuto di filler presente. La stessa analisi condotta in aria consente di valutare la degradazione termo-ossidativa del campione in esame.

Il risultato dell'analisi termogravimetrica viene riportato in un grafico che prende il nome di termogramma, il quale riporta in ordinata la variazione di peso in percentuale del campione e in ascissa la temperatura o il tempo.

Nelle attività di laboratorio, le prove termogravimetriche sui diversi campioni sono state effettuate con lo strumento *TGA/SDTA851e* dell'azienda Mettler Toledo, riportato in Figura 3.11, e il software *METTLER Star-e* è stato utilizzato per l'elaborazione dei dati.



Figura 3.11 *TGA/SDTA851e* della Mettler Toledo

I campioni analizzati sono stati i filamenti di Nylon White, Onyx e fibre di carbonio. Per ciascuno dei campioni le prove sono state condotte con un flusso sia di Argon che di aria pari a 50 ml/min e la velocità di riscaldamento è stata di 10°C/min con delle rampe di temperatura da 25°C a 800°C e da 25°C a 1000°C rispettivamente per le prove in argon e aria.

La prova termogravimetrica inizia con la misura del bianco, la quale è effettuata andando ad inserire sulla microbilancia all'interno dell'apparecchiatura un crogiolo in allumina vuoto. Il risultato di questa prima analisi viene poi sottratto dai successivi risultati che si ottengono per le misure con i campioni, i quali vengono normalizzati rispetto al peso iniziale del campione.

Lo strumento monitora quindi la perdita di peso che il campione subisce durante la rampa di riscaldamento utilizzata. Per ciascuna curva è inoltre stata calcolata la derivata prima in modo da poter determinare agevolmente la temperatura a cui vi è la velocità massima di degradazione del campione, la quale corrisponde al picco della derivata ottenuta ovvero alla pendenza massima della curva del termogramma.

L'analisi termogravimetrica è stata utilizzata per valutare la presenza di filler nel filamento di Nylon White e fibre di carbonio in quello di Onyx ed infine per calcolare il contenuto effettivo di fibre di carbonio nel filamento di fibre di carbonio.

Il contenuto di fibre di carbonio in quest'ultimo filamento e in quello di Onyx è stato anche evidenziato con analisi termogravimetriche condotte con il metodo descritto nella normativa ISO 22821:2021 intitolata “*Carbon-fibre-reinforced composites —Determination of fibre weight content by thermogravimetry (TG)*” in cui viene impostato un ciclo termico con velocità di 10°C/min da 25°C a 1000°C. In atmosfera inerte (flusso di argon di 50 ml/min) il campione viene portato da temperatura ambiente a 600°C, segue il raffreddamento del campione ad una temperatura 400°C con mantenimento di isoterma per qualche minuto. Infine, in atmosfera ossidante (flusso di aria di 50 ml/min) il campione viene nuovamente riscaldato da 400°C a 1000°C. Con questo tipo di prova si rileva in prima battuta il burn out della matrice e successivamente quello delle fibre in modo da evidenziarne il contenuto

3.3.3 Analisi meccanica dinamica DMA

L'analisi meccanica dinamica (DMA) è una tecnica di analisi utilizzata per misurare le proprietà meccaniche e viscoelastiche di un materiale. Durante tale prova il campione viene sottoposto ad una forza oscillante da cui ha origine una sollecitazione periodica che può essere di varia natura (trazione, flessione, compressione o taglio) e ad un incremento di temperatura. Tramite l'analisi meccanica dinamica è possibile determinare la temperatura di transizione vetrosa e il modulo complesso attraverso i moduli di conservazione e di perdita e il fattore di smorzamento ($\tan \delta$).

Per questo lavoro di tesi, le prove DMA sono state effettuate con lo strumento *DMA Q800* dell'azienda TA Instruments, riportato in Figura 3.12. I parametri utilizzati sono stati: velocità di riscaldamento di 3°C/min da temperatura ambiente a 160°C con una frequenza pari a 1 Hz. Sono stati testati campioni rettangolari con dimensioni 25 x 6 x 1 mm di Nylon White e Onyx, i quali sono stati sollecitati a trazione.

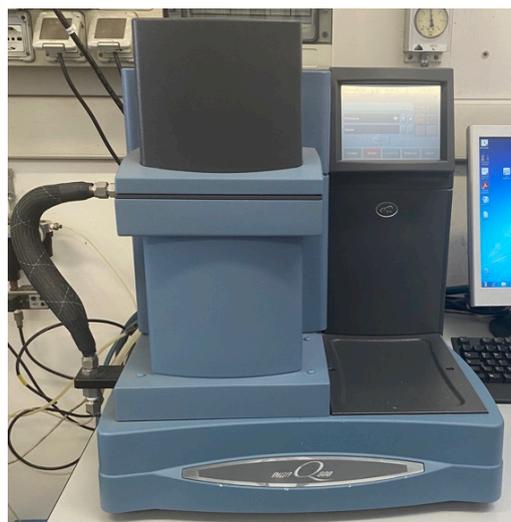


Figura 3.12 Strumento Q800 DMA

3.4 Spettroscopia infrarossa FTIR-ATR

Questa tecnica analitica si basa sull'interazione tra la radiazione elettromagnetica e la materia. Infatti, quando un fotone infrarosso viene assorbito da una molecola, questa passa dal suo stato vibrazionale fondamentale a uno stato vibrazionale eccitato.

Il metodo di spettroscopia utilizzato nel lavoro di tesi è la spettroscopia IR a trasformata di Fourier (FT-IR) a riflettanza totale attenuata (ATR). La tecnica FT-IR impiega un interferometro, il quale permette di scansionare tutte le frequenze presenti nella radiazione IR generata dalla sorgente elettromagnetica. Con tale scansione si ottiene un grafico che prende il nome di *interferogramma* che mostra la rappresentazione dell'intensità nel dominio del tempo. Applicando a tale risultato la trasformata di Fourier, si ottiene lo spettro infrarosso ovvero la rappresentazione dell'intensità nel dominio della frequenza. Nello spettro infrarosso ottenuto, in ascissa è riportato il numero d'onda del fotone incidente mentre in ordinata la trasmittanza.

La modalità in riflettanza totale attenuata (ATR) è un particolare tipo di tecnica della spettroscopia infrarossa che sfrutta la riflessione interna del raggio luminoso che attraversa il campione. In tale tecnica, il campione viene posto in contatto con un cristallo ad elevato indice di rifrazione e trasparente all'IR. La radiazione IR emessa dallo spettrometro passerà attraverso questo cristallo prima di colpire il campione. Nel cristallo la radiazione si riflette attraverso quest'ultimo per poi penetrare per frazioni di micron all'interno del campione dove una porzione di radiazione viene attenuata. Dopo diverse riflessioni, l'attenuazione della radiazione IR viene rilevata dallo spettrofotometro rendendo possibile la registrazione dello spettro FT-IR in riflettanza totale attenuata ATR.

Per il lavoro di tesi, la spettroscopia FTIR-ATR è stata utilizzata per caratterizzare il filamento di fibre di carbonio in modo da poter identificare la natura del polimero in cui sono disperse.

3.5 Caratterizzazione meccanica

3.5.1 Prove di trazione

La caratterizzazione meccanica dei campioni è stata eseguita con prove di trazioni statiche con carico uniassiale e cella di carico da 5kN per i provini stampati (Nylon White, Onyx e compositi rinforzati con fibre continue) mentre celle di carico da 2 kN e 250 N sono state impiegate per i singoli filamenti.

Per le fibre di carbonio, i filamenti di Onyx e i provini stampati per FDM di Nylon White, Onyx e compositi con diverse architetture, le prove di trazione sono state eseguite con il macchinario *MTS Criterion Model 43*, riportato in Figura 3.13 e Figura 3.14. I filamenti di Nylon White sono stati caratterizzati con il dinamometro modello *5966 Instron*, riportato in Figura 3.15. Entrambi i macchinari sono costituiti da una traversa mobile e un sistema di afferraggi.

Per quanto riguarda i provini stampati, essi sono stati realizzati facendo riferimento alle normative ASTM D3039 e ISO 527-4 per i compositi con fibre continue e i provini in Nylon White e in Onyx rispettivamente. Questi ultimi presentavano la forma "ad osso di cane" tipica delle prove di trazione mentre per i compositi con le differenti architetture i provini avevano una sezione rettangolare. Le dimensioni dei campioni sono riportati nel paragrafo 3.2.1 e nella tabella 3.2-2. Come da normativa, tabs metallici in alluminio sono stati incollati alle estremità dei compositi rinforzati con fibre lunghe, su entrambi i lati, per evitare eventuali slittamenti dagli afferraggi del macchinario durante la prova.

Per i provini sotto forma di filamenti, è stata seguita invece la normativa ASTM C1557-14. Provini di lunghezza di circa 7 cm sono stati ricavati dalle bobine dei filamenti e sono stati incollati a supporti di cartone con dimensioni 30 mm x 80 mm con un foro centrale di diametro 15 mm. Il tratto utile del provino è quindi pari al diametro del foro. Una volta inseriti negli afferraggi della macchina di prova la parte laterale del cartone è tagliata in modo che il carico applicato venga sostenuto dal filamento.



Figura 3.13 MTS Criterion con provino composito



Figura 3.14 Fibra di carbonio durante prova di trazione



Figura 3.15 Dinamometro 5966 Instron con filamento in Nylon White

Le prove di trazione sui campioni stampati sono state eseguite con una velocità di avanzamento della traversa di 10 mm/min per il Nylon White, di 2 mm/min per l'Onyx e infine 1 mm/min per i compositi. Sono state testate tutte le architetture prodotte per quanto riguarda i compositi al fine di confrontare le proprietà meccaniche dei materiali al variare dell'orientazione delle fibre. Per ciascun materiale sono stati sottoposti a trazione 4 provini. Prima dell'esecuzione delle prove i campioni sono stati essiccati in stufa a 60°C per 12h.

Per quanto riguarda le fibre di carbonio invece le prove sono state condotte con una velocità di 2,5 mm/min su 6 campioni. La caratterizzazione meccanica dei filamenti di Nylon White e Onyx è invece avvenuta a una velocità di 1 mm/min nella prima parte della prova, al fine di ricavare con maggiore precisione il modulo elastico, e nella parte finale ad una velocità pari a 10 mm/min una volta superata una deformazione di 0,25%. I provini testati per ciascun materiale sono stati 5 e prima dell'esecuzione della prova sono stati essiccati in stufa a 60°C.

Le curve che si ottengono dal software sono del tipo sforzo-deformazione dalle quali si possono estrapolare diversi parametri come modulo elastico (GPa), resistenza a rottura (MPa) e deformazione a rottura (%) etc. Tutte le prove di trazione sono terminate con la rottura dei provini.

3.5.2 Grindosonic

La prova con lo strumento *Grindosonic* è una ulteriore tecnica non distruttiva a ultrasuoni utilizzabile per valutare il modulo elastico di un materiale secondo la normativa ASTM E1875 – 20. Nel lavoro di tesi, sono stati sottoposti a questa prova campioni di sezione rettangolare di materiale composito rinforzato con fibre continue stampato nelle diverse architetture. Il modello utilizzato per le prove è stato il *Grindosonic Mk5 "Industrial"*. Per ciascuna architettura è stato utilizzato un solo provino e la prova è stata ripetuta più volte al fine di ottenere una frequenza di risonanza attendibile. Prima della prova, il layer superiore ed inferiore in Nylon White è stato eliminato in modo da non alterare i risultati ottenuti.

La prova con Grindosonic si realizza ponendo il campione in esame su supporti laterali e colpendo la superficie del campione nella zona centrale con un martelletto con testa sferica in acciaio. Lo strumento dispone di un microfono, il quale rileva l'emissione acustica prodotta dal campione in seguito all'impulso meccanico del martelletto sul campione stesso. Un apposito strumento trasforma il segnale registrato in frequenza di risonanza dalla quale, attraverso una formula che tiene conto anche della geometria del campione, è possibile calcolare il modulo elastico del materiale attraverso l'equazione (3.1) in accordo con la normativa ASTM E1875 – 20.

$$E = 0,9465 \left(\frac{mf_f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{t^3} \right) T_1 \quad (3.1)$$

Dove:

E = Modulo di Young (Pa)

m = peso del provino (g)

b = larghezza del provino (mm)

L = lunghezza del provino (mm)

t = spessore del provino (mm)

f_f = frequenza fondamentale del provino (Hz)

T_1 = fattore di correzione

3.6 Caratterizzazione morfologica

3.6.1 Microscopio ottico

Il microscopio ottico *Leica DMI 5000M*, riportato in Figura 3.16 è stato impiegato per studiare la microstruttura dei filamenti e dei provini stampati tramite FDM. Con questo strumento è stato possibile studiare la porosità, l'orientazione delle fibre e le dimensioni dei diversi elementi microstrutturali che caratterizzano campioni, come ad esempio il numero di fibre di carbonio presenti nel filamento fornito da MarkForged e la percentuale di porosità dei campioni stampati.



Figura 3.16 Microscopio ottico *Leica DMI 5000M*

Le sezioni sottoposte ad analisi sono state ottenute per i diversi provini in direzione perpendicolare al piano XY tramite l'utilizzo di una troncatrice di precisione ad umido, modello *Brillant 220* della *QATM*.

Una volta ottenuti i campioni, questi sono stati inglobati a freddo in una resina acrilica ottenuta tramite la polimerizzazione di due precursori. Tale operazione è avvenuta all'interno di stampi di silicone. Prima dell'osservazione al microscopio ottico, tutti i campioni sono stati sottoposti a lappatura con carte abrasive in carburo di silicio con granulometria decrescente (500, 800, 1200, 2500 e 4000) e una lucidatura finale con panno e pasta diamantata da $1\ \mu\text{m}$. Le operazioni di lappatura in questo lavoro di tesi sono state eseguite con la lappatrice *Macatech 234*.

In Figura 3.17 sono riportati alcuni dei campioni analizzati al microscopio prima della lucidatura.



Figura 3.17 Campioni di materiale composito prima della lucidatura

3.6.2 Analisi di immagine

L'analisi di immagine è stata utilizzata per valutare la porosità presente nei campioni stampati tramite e nei filamenti dei materiali oggetto di studio. Per l'analisi di immagine è stato utilizzato un software di elaborazione grafica, *ImageJ*, con il quale sono state elaboratele micrografie acquisite con il microscopio ottico delle sezioni dei diversi campioni. Per la determinazione grafica della percentuale di porosità sono state analizzate 10 immagini con ingrandimento 5x per ciascun materiale. L'elaborazione con il software prevede una modulazione dei filtri di colore sull'immagine in modo da andare a distinguere chiaramente i pori, evidenziati in rosso, dal resto della sezione. Il software restituisce un'immagine in bianco e nero dove i pori sono le zone in nero e il resto della sezione è in bianco. Il rapporto tra l'area totale occupata dai pori e l'area totale della sezione restituisce il valore della porosità in percentuale.

L'analisi di immagine è stata anche utilizzata per calcolare il numero di fibre di carbonio presenti all'interno del filamento e la loro percentuale rispetto all'intera sezione tramite un rapporto tra l'area occupata dalle singole fibre e l'area totale del filamento.

3.6.3 Microscopio elettronico a scansione a emissione di campo FESEM

Il microscopio elettronico a scansione a emissione di campo, FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy), è uno strumento che permette di caratterizzare i campioni ottenendo informazioni morfologiche e composizionali attraverso un fascio elettronico. In questa attività di tesi, è stato utilizzato il microscopio FESEM "*Zeiss Supra 40*" con una colonna *Gemini II*, mantenuta in condizioni di alto vuoto, per studiare morfologia dei compositi stampati tramite FDM in seguito alle prove di trazione.

Il principio di funzionamento di questo strumento si basa sull'emissione di un fascio di elettroni primari per effetto termoionico tra l'anodo e il catodo dello strumento. Una volta prodotto, il fascio di elettroni primari attraversa delle lenti elettromagnetiche che hanno lo scopo di regolare e focalizzare il fascio sul campione. A questo scopo lo strumento presenta un sistema di avvolgimenti magnetici che permette di modificare la direzione del fascio elettronico. All'interno dell'apparecchiatura ci sono anche un detector e un amplificatore che permettono la registrazione ed elaborazione del segnale proveniente dal campione colpito dal fascio di elettroni primari.

L'interazione tra la superficie del campione e il fascio elettronico è in grado di generare diversi fenomeni, i quali, a seconda della loro natura, producono elettroni retro diffusi, elettroni secondari e raggi X utili per analisi morfologiche, microstrutturali e composizionali.

Al FESEM sono state analizzate le superfici di frattura ottenute dopo le prove di trazione dei compositi stampati per FDM nelle diverse architetture e dell'Onyx. Inoltre, la morfologia dei filamenti di Onyx e fibre di carbonio è stata studiata dopo crio-frattura.

Prima dell'analisi al microscopio elettronico, i campioni sono stati tagliati e incollati sugli stab. Affinché l'analisi al microscopio elettronico sia eseguibile, è necessario che i campioni siano conduttivi per cui sono stati metallizzati in superficie con dell'oro. I campioni sono stati posti sul porta campioni all'interno dello strumento, in posizione verticale in modo da poterne analizzare la morfologia e la superficie di frattura.

3.6.4 Stereomicroscopio

Durante il lavoro di tesi, si è utilizzato anche uno stereomicroscopio, modello *Leica EZ4 W*, per l'acquisizione e l'analisi delle superfici di frattura dei compositi stampati mediante FDM e per valutarne il meccanismo di frattura.

Non è stato necessario preparare i campioni in alcun modo. Lo stereomicroscopio è riportato in Figura 3.18.



Figura 3.18 Stereomicroscopio *Leica EZ4 W*

3.7 Caratterizzazione densità e porosità

3.7.1 Picnometria

La picnometria è una tecnica utilizzata per determinare la densità teorica di un materiale e viene in genere impiegata per campioni con geometria irregolare. In questo lavoro di tesi la tecnica è stata utilizzata per determinare la densità teorica dei filamenti di Nylon White, Onyx e fibre di carbonio. La misura della densità è condotta con uno strumento in vetro (riportato in Figura 3.19) che prende il nome di picnometro, il quale presenta un volume noto di 5 ml. Il liquido impiegato per le misure è stato l'etanolo in quanto i provini analizzati presentano densità molto simile a quella dell'acqua.



Figura 3.19 Picnometro

Per calcolare la densità $\rho_{filamento}$ del filamento, la prova viene condotta eseguendo le diverse misure:

- Peso W_0 del picnometro vuoto;
- Peso W_1 del picnometro riempito con etanolo;
- Peso W_2 del picnometro riempito con pezzetti di filamento;
- Peso W_3 del picnometro con pezzetti di filamento ed etanolo in una quantità tale da riempire completamente lo strumento.

La densità teorica dei filamenti $\rho_{filamento}$ è stata ottenuta tramite l'equazione (3.2), dove ρ_{Et-OH} è la densità dell'etanolo:

$$\rho_{filamento} = \frac{(W_2 - W_0)}{(W_1 - W_0) - (W_3 - W_2)} \cdot \rho_{Et-OH} \quad (3.2)$$

3.7.2 Picnometria a gas

Per questa analisi è stato utilizzato l'apparecchio l'*Ultrapyc 5000* della Anton Paar, riportato in Figura 3.20, il quale è un picnometro a gas automatizzato. Lo strumento sfrutta il principio di Archimede e la legge di Boyle dell'espansione del gas al fine di misurare in modo accurato il volume e la densità del solido in esame. Il gas impiegato dallo strumento è l'elio in quanto grazie al suo comportamento da gas ideale e al ridotto raggio atomico, è in grado di penetrare anche i pori più piccoli presenti nel campione.

Nell'esecuzione della prova si procede con una prima misura di una sferetta di acciaio che ha la funzione di verificare la calibrazione dello strumento. In seguito, si procede con l'inserimento del campione, precedentemente pesato, in una cella a volume noto all'interno dello strumento. Il sistema viene chiuso e portato in pressione mediante il gas inerte. Dopo che il sistema raggiunge l'equilibrio termico, una valvola viene aperta e viene misurata la pressione nella cella di riferimento. In seguito, una seconda valvola si apre e il gas si espande nella cella con il campione. Lo strumento misura un secondo valore di pressione e da questo ricava il volume del campione. La misura viene ripetuta automaticamente fino a quando non si raggiunge una varianza percentuale inferiore allo 0.005%. Con questo dato e la massa del campione inserito, lo strumento restituisce la densità del campione.

I campioni sottoposti a questa prova sono stati i filamenti di Nylon White, Onyx e fibre di carbonio e i campioni stampati mediante FDM di Nylon White e Onyx.



Figura 3.20 Picnometro a gas Ultracyc 5000 della Anton Paar

3.7.3 Bilancia di Archimede

La Bilancia di Archimede è stata utilizzata per determinare la densità dei provini stampati tramite FDM. La strumentazione mostrata in Figura 3.21 è composta da:

- un beaker con il liquido richiesto per la misura (etanolo);
- un treppiede sul quale viene posizionato il beaker all'interno della bilancia;
- due piattini collegati tra loro: un piatto è impiegato per pesare il campione in aria mentre l'altro pesa il campione quando questo viene immerso nel liquido all'interno del beaker;
- una bilancia di precisione modello *Orma Model BC*.
-



Figura 3.21 Strumentazione per la prova di Archimede

Per effettuare la misura di densità, i provini sono stati precedentemente tagliati con una troncatrice in modo da ottenere dimensioni utili per la prova. La prova di Archimede consta nell'esecuzione di 3 pesate nel seguente ordine:

- peso del campione in aria W_{air} ;
- peso del campione immerso in etanolo W_{wet} ;
- peso del campione in aria dopo immersione in etanolo W_{Dried} .

La densità del provino stampato ρ_{FDM} viene determinata con l'Equazione (3.3), dove ρ_{Et-OH} è la densità dell'etanolo:

$$\rho_{FDM} = \frac{W_{air}}{W_{air} - W_{wet}} \cdot \rho_{Et-OH} \quad (3.3)$$

Con tale equazione è stata calcolata la densità dei provini stampati di: Nylon White, Onyx e compositi nelle quattro architetture.

Questi valori di densità insieme a quelli dei filamenti sono stati utili per ottenere la percentuale di porosità dei campioni stampati e confrontarla con i risultati dell'analisi di immagine. La porosità del provino stampato $Pore_{FDM}$ viene determinata con l'equazione (3.4).

$$Pore_{FDM} = \frac{\rho_{filamento} - \rho_{FDM}}{\rho_{filamento}} \cdot 100 \quad (3.4)$$

4. Risultati

Nel seguente capitolo vengono riportati e discussi i risultati dell'attività sperimentale condotta in questa tesi.

4.1 Caratterizzazione dei filamenti

Le proprietà intrinseche dei filamenti utilizzati con la tecnologia FDM giocano un ruolo fondamentale per le caratteristiche degli oggetti stampati e in particolar modo dei compositi.

È stata quindi condotta una caratterizzazione al fine di studiare la natura chimica dei polimeri presenti nei diversi filamenti e l'effettivo contenuto di fibre di carbonio all'interno dei filamenti di Onyx e di quello pre-preg con fibre di carbonio. Inoltre, sono state poi condotte delle analisi morfologiche, microstrutturali e prove di trazione per determinare le proprietà meccaniche.

4.1.1 Caratterizzazione termica

La prima analisi condotta per la caratterizzazione dei filamenti di Nylon White, Onyx e fibre di carbonio è stata una calorimetria differenziale a scansione (DSC). Con l'esecuzione del primo ciclo di riscaldamento/raffreddamento si sono studiate le proprietà termiche dei filamenti allo stato di fornitura.

Le curve DSC ottenute con il primo ciclo termico di riscaldamento e raffreddamento di Nylon White e Onyx sono riportate in Figura 4.1.

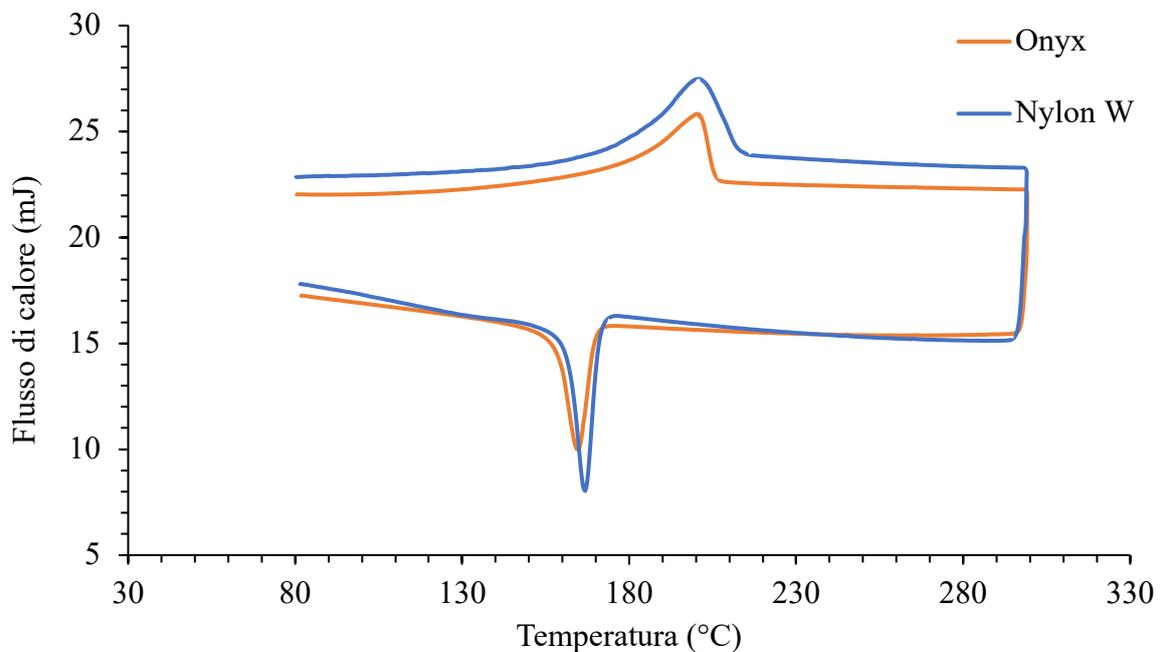


Figura 4.1 Curve DSC dei filamenti di Onyx e Nylon W durante il primo ciclo termico

Le analisi calorimetriche sono state eseguite portando i campioni da temperatura ambiente a 100°C. Durante questo intervallo di temperatura non vi è stata la registrazione di eventi. Per questo motivo, nelle curve DSC di Nylon e Onyx non è presente il punto di flesso che corrisponde alla temperatura di transizione vetrosa che nel caso della PA6 è tra i 20°C e i 50°C a seconda delle fasi cristalline presenti [51].

Per ciascun filamento, dall'analisi la curva calorimetrica è possibile individuare un picco di fusione endotermico in corrispondenza di una temperatura pari a 201 °C per il Nylon White e 200°C per l'Onyx con *onset* a 184°C e 179°C rispettivamente. Un picco esotermico di cristallizzazione è invece visibile lungo la curva di raffreddamento a 168°C per il Nylon White e 164°C per l'Onyx con temperatura di *onset* pari a 173°C e 170°C rispettivamente. I picchi ottenuti per entrambi i materiali sono quelli tipici della PA6 in quanto confrontabili con quelli presenti in letteratura [51]. Questa osservazione conferma che il polimero che costituisce questi filamenti è PA6. I risultati di Nylon White e Onyx sono molto simili e le differenze sono probabilmente dovute all'effetto di fibre corte di carbonio all'interno dell'Onyx.

Un'altra informazione ricavata dalla curva calorimetrica calcolando l'area sottesa al picco di fusione è l'entalpia di fusione (50 J/g per il Nylon White e 46,1 J/g per l'Onyx) che permette di calcolare la percentuale di cristallinità all'interno dei filamenti attraverso l'Equazione (4.1)

$$X_c = \frac{\Delta H_{th}}{\Delta H(1 - f_c)} * 100 \quad (4.1)$$

Dove:

ΔH_{th} = Entalpia teorica PA6

ΔH = Entalpia sperimentale analisi DSC

f_c = Frazione carica nel filamento (dato sperimentale ottenuto dalla TGA)

In Tabella 4.1 sono riassunti i risultati ottenuti per i filamenti di Nylon White e Onyx per il primo ciclo termico. La percentuale di cristallinità tra i due filamenti è molto simile e conferma come i filamenti si differenziano solamente per la presenza di fibre corte di carbonio nell'Onyx.

Tabella 4.1 Temperature di transizione termica e percentuale di cristallinità ricavati dalle curve DSC per filamenti di Nylon White e Onyx

Campione	T _m onset (°C)	T _m picco (°C)	ΔH (J/g)	X _c (%)	T _c picco (°C)
Nylon	183.9	201.1	50.0	22.1	168.5
Onyx	178.6	200.5	46.1	23.9	164.5

Un risultato di grande interesse è stato ottenuto eseguendo l'analisi calorimetrica sul filamento di fibre di carbonio (CFRF, *carbon fiber reinforced filament*) di cui è riportata la curva DSC in Figura 4.2. Tale curva mostra il tipico andamento di un polimero amorfo con assenza di picchi

di fusione e cristallizzazione. Da ciò si evince che il polimero in cui le fibre continue di carbonio sono disperse non è PA6, come per gli altri filamenti, bensì un polimero amorfo.

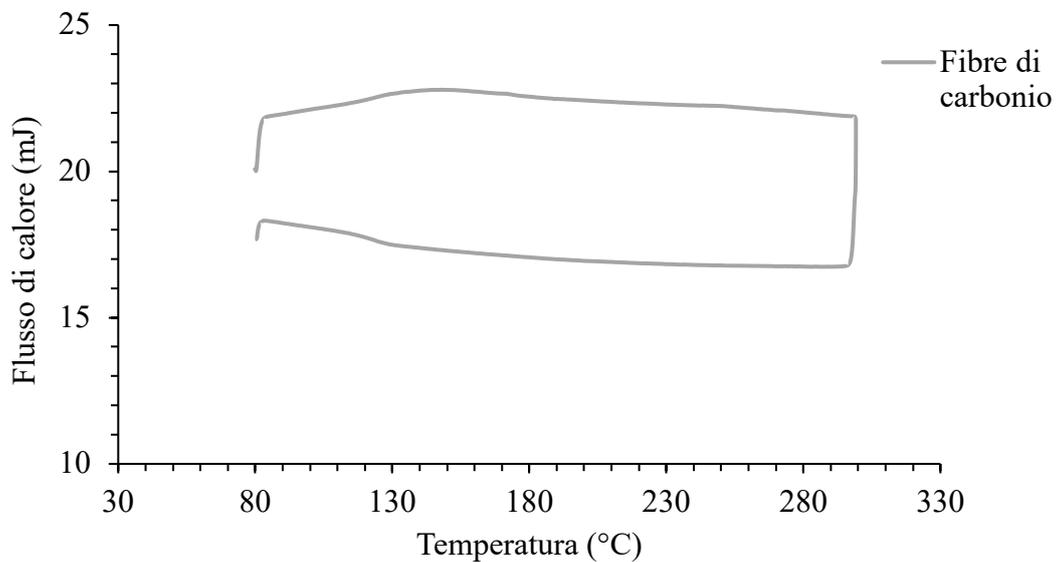


Figura 4.2 Curva DSC del filamento di fibre di carbonio, durante il primo ciclo termico

Dalle curve calorimetriche relative alla seconda run (solo riscaldamento) per i filamenti di Nylon White e Onyx, si è osservato un lieve aumento nella temperatura del picco di fusione e della temperatura di *onset*. Questo andamento può essere attribuito alla presenza di fasi cristalline diverse. Il secondo ciclo termico per il CFRF ha evidenziato la temperatura di transizione vetrosa per il polimero in cui sono disperse le fibre: tale temperatura è pari a 127°C.

Le curve DSC e i valori caratteristici ottenuti con il secondo ciclo termico sono riportati in Figura 4.3 e in Tabella 4.2 rispettivamente.

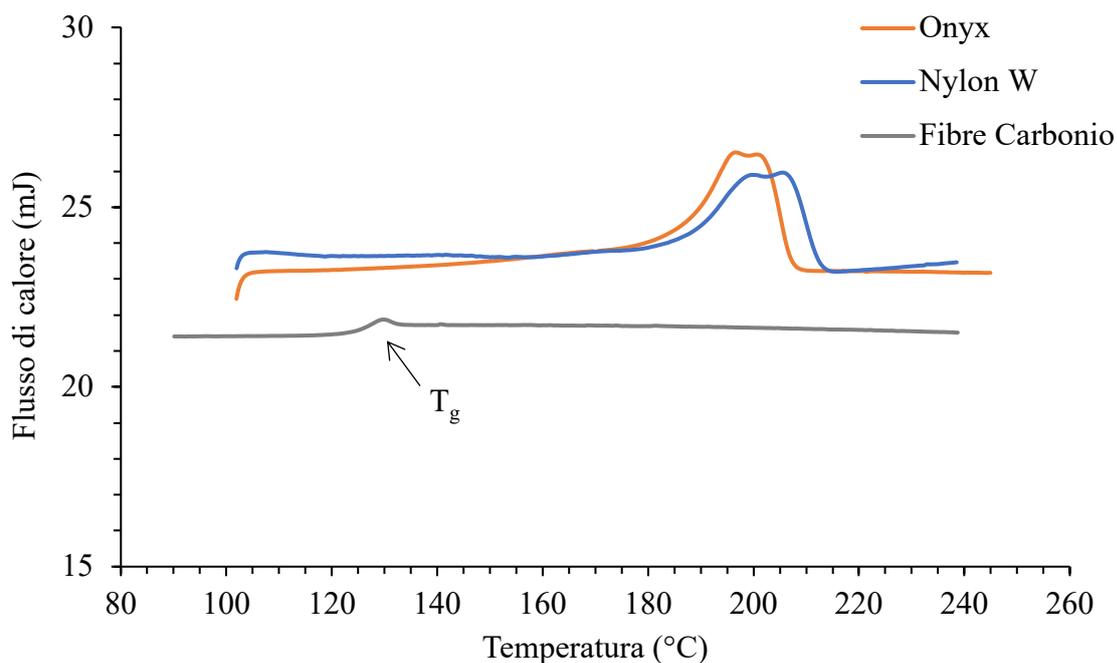


Figura 4.3 Curve DSC dei tre filamenti durante il secondo ciclo termico

Tabella 4.2 Valori caratteristici delle temperature di transizione termica dei filamenti per 2° run

Campione	T _m onset (°C)	T _m picco (°C)	ΔH (J/g)	X _c (%)	T _c picco (°C)	T _g (°C)
Nylon	186.8	205.6	26.7	11.8	168.5	-
Onyx	175.6	196.7	32.1	13.9	164.4	
Fibre C	-	-	-	-	-	127

Al fine di quantificare il contenuto di fibre nei filamenti sono state condotte delle prove termo gravimetriche (TGA). Tali analisi sono state eseguite sia in aria che in atmosfera inerte secondo quanto riportato nel paragrafo 3.3.2.

In Figura 4.4 sono riportati i termogrammi delle prove condotte in atmosfera inerte. Si può osservare un andamento simile per tutti i campioni: vi è una lieve prima perdita di peso attorno ai 160°C attribuibile all'evaporazione di acqua presente nei campioni. Segue, a temperature superiori ai 350°C, una diminuzione drastica del peso dei campioni. Tale perdita rappresenta l'inizio della degradazione termica delle macromolecole polimeriche che raggiunge una velocità massima ad una temperatura di circa 450°C. A fine prova si può quantificare il contenuto di residuo presente in ciascuno dei filamenti: 1,9% per Nylon White, 15,3% per Onyx e infine 47,4% per il CFRF. I valori ottenuti per i campioni di Onyx e CFRF indicano la percentuale in peso di fibre di carbonio presenti nei filamenti.

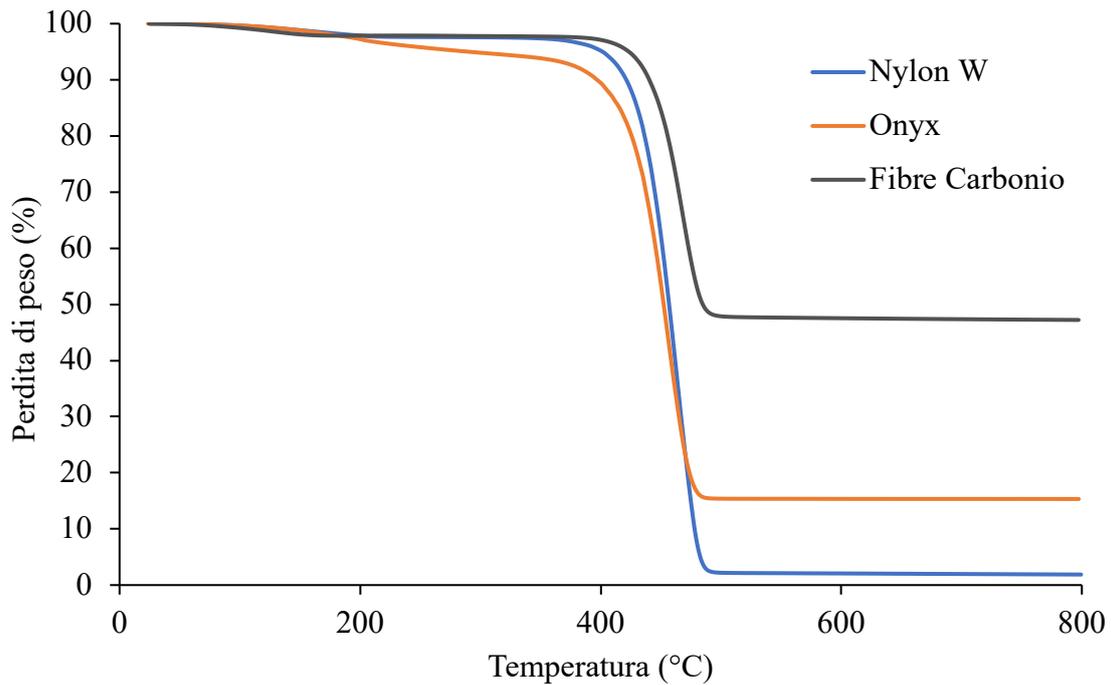


Figura 4.4 Termogramma delle prove condotte in Argon per i tre filamenti

L'analisi termogravimetrica condotta in aria per i campioni di Onyx e fibre di carbonio ha confermato che il polimero presente nei due filamenti non è lo stesso. Questa conclusione nasce dall'osservazione dell'andamento delle curve di degradazione termo-ossidativa riportate in Figura 4.5.

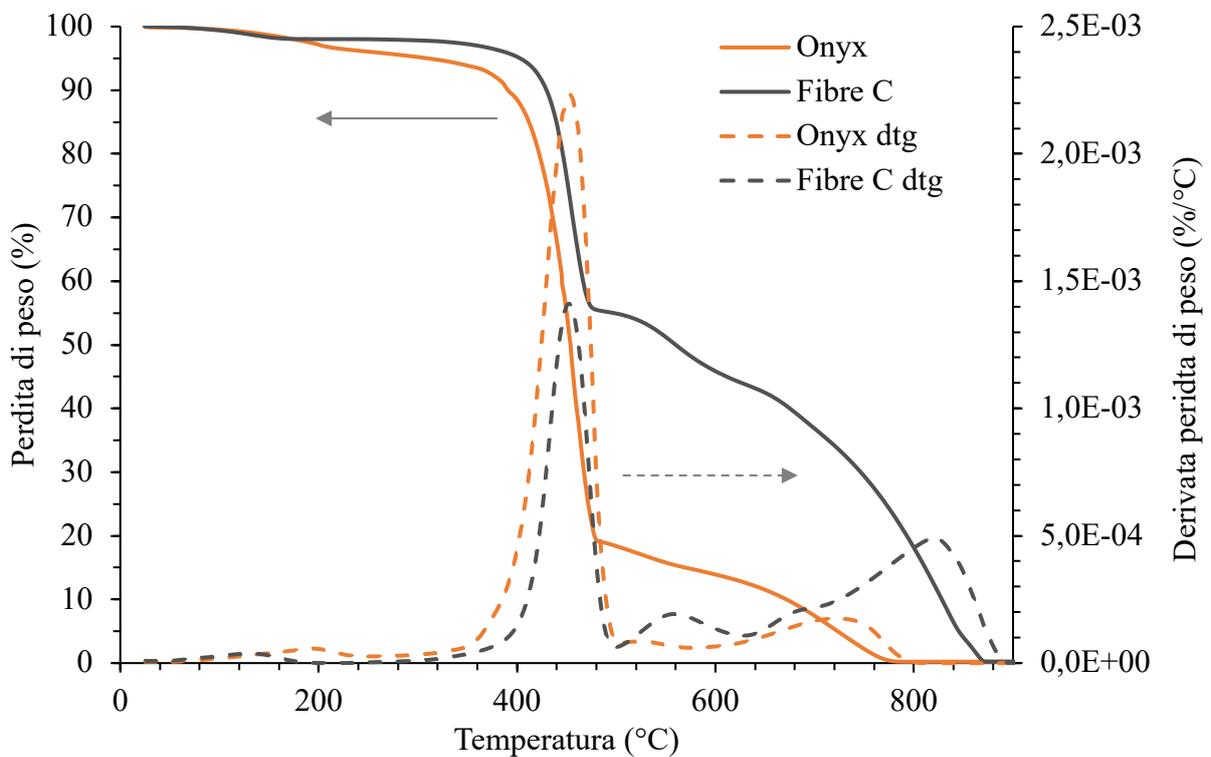


Figura 4.5 Curve TGA condotte in aria per Onyx e Fibre di carbonio

Si può notare come i filamenti presentino comportamenti ben distinti all'aumentare della temperatura. Dopo un'iniziale perdita di peso dovuta all'evaporazione di acqua, vi è il primo step di degradazione del polimero. Segue un secondo step di degradazione in cui avviene l'ossidazione del residuo carbonioso nel filamento di fibre di carbonio. Infine, vi è la degradazione delle fibre di carbonio attorno agli 800°C. Sottraendo i residui di ciascuno step si può ottenere la percentuale in peso di fibre di carbonio presenti nei filamenti: 15,3% per l'Onyx e 52,8% per il CFRF.

Le curve tratteggiate riportate in Figura 4.5 rappresentano le derivate prime dei termogrammi: permettono di calcolare la temperatura di inizio degradazione termo-ossidativa e la temperatura alla quale la velocità di tale degradazione è massima. I dati ottenuti per il filamento di Onyx sono 325°C e 580°C per la temperatura di inizio degradazione della matrice e delle fibre corte rispettivamente, mentre le temperature di massima degradazione sono 454°C per il polimero e 734°C per le fibre.

Per quanto riguarda il filamento di fibre di carbonio tali temperature sono 301°C come inizio della degradazione termo-ossidativa della matrice polimerica e 615°C per il burn out delle fibre continue. Le temperature alle quali queste degradazioni presentano picchi nella derivata prima sono rispettivamente 457°C e 828°C.

Dal termogramma si può notare anche come le fibre di carbonio del CFRF degradino ad una temperatura maggiore rispetto a quelle dell'Onyx. Tale differenza può essere legata al fatto che si stanno considerando tipi diversi di fibre (continue e corte) e che il contenuto di tali fibre nel CFRF è maggiore rispetto a quello presente nel filamento di Onyx.

È di particolare interesse determinare con precisione il contenuto di fibre di carbonio nel filamento di Onyx e nel pre-preg. Pertanto, l'analisi termogravimetrica è stata condotta anche secondo il metodo presente nella normativa ISO 22821:2021 e descritto nel paragrafo 3.3.2.

In Figura 4.6 è riportato il termogramma ottenuto con questo metodo per il campione con le fibre di carbonio.

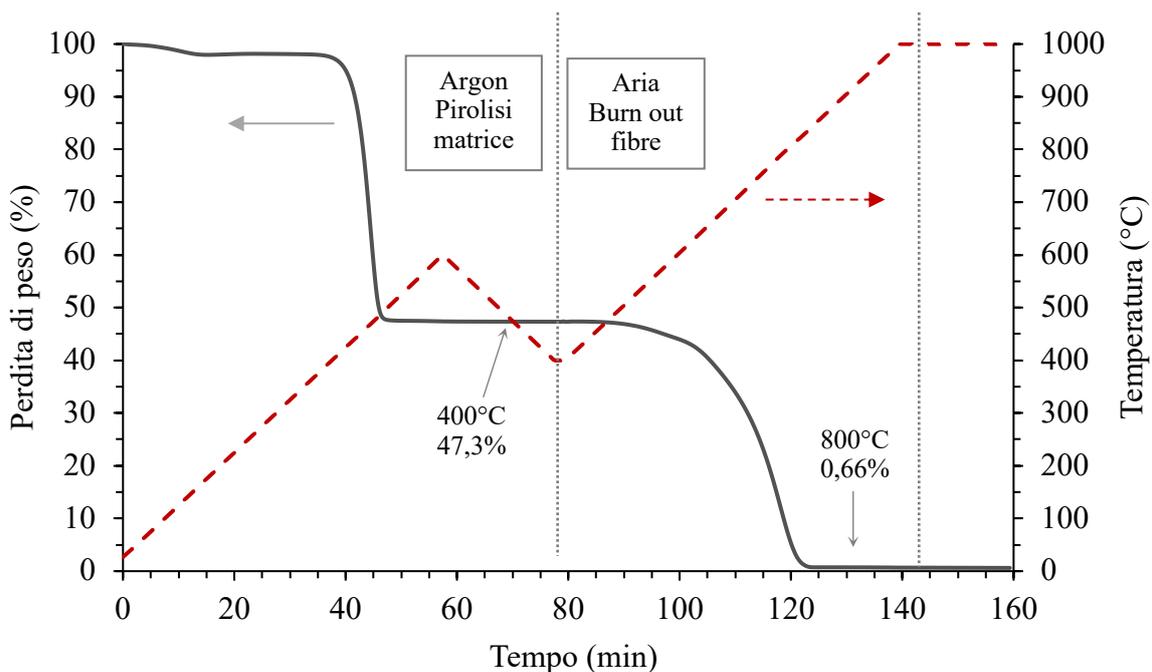


Figura 4.6 Termogramma ottenuto con il metodo ISO 22821:2021 per il filamento con fibre di carbonio

Dall'analisi termogravimetrica condotta con questo metodo, effettuando una sottrazione tra i residui ottenuti in argon e in aria, è possibile calcolare la frazione in peso di fibre di carbonio nei campioni analizzati. Tali valori sono rispettivamente il 15% e il 46,7% per Onyx e filamento pre-preg.

I principali dati ottenuti dalle analisi termogravimetriche sono riassunti in Tabella 4.3.

Tabella 4.3 Tabella riassuntiva delle grandezze caratteristiche ottenute grazie alle prove termogravimetriche

Campione	T _{deg onset} (°C)	T _{deg picco} (°C)	Residuo (%)	Fibre C (wt. %)
Nylon	348.0	459.5	1.9	-
Onyx	364.0	454.2	15.3	15.0
Fibre C	357.0	465.2	47.4	46.7

Dalla percentuale in peso di fibre di carbonio all'interno dei filamenti si è potuta calcolare quella in volume attraverso l'Equazione 4.2. Si è ottenuto il 10 % in volume di fibre di carbonio per il filamento di Onyx e il 36% per il pre-preg.

$$f_{vol} = \frac{f_m}{f_m + (1 - f_m) \frac{\rho_f}{\rho_m}} * 100 \quad (4.2)$$

Dove:

f_{vol} = Frazione in volume

f_m = Frazione in massa

ρ_f = Densità delle fibre di carbonio

ρ_m = Densità della matrice polimerica

4.1.2 Spettroscopia infrarossa FTIR-ATR

L'analisi del filamento di fibre di carbonio con la spettroscopia FTIR- ATR ha restituito l'interferogramma riportato in Figura 4.7 il quale riporta il numero d'onda della radiazione incidente in ascissa e in ordinata la trasmittanza. In Tabella 4.4 sono riportate le assegnazioni dei gruppi funzionali relative ai vari picchi evidenziati nell'interferogramma.

Si è osservato che il polimero in cui le fibre continue di carbonio sono disperse presenta gruppi funzionali caratteristici delle poliammidi: il gruppo ammidico N-H e il gruppo carbonilico C=O. Sono inoltre presenti anelli benzenici.

Prendendo in considerazione la letteratura scientifica, lo spettro IR ottenuto e le informazioni ricavate dall'analisi termica (polimero amorfo e T_g=127°C) si può supporre che il polimero in esame appartenga alla famiglia delle poliftalammidi (PPA) ovvero poliammidi semi aromatiche amorfie.

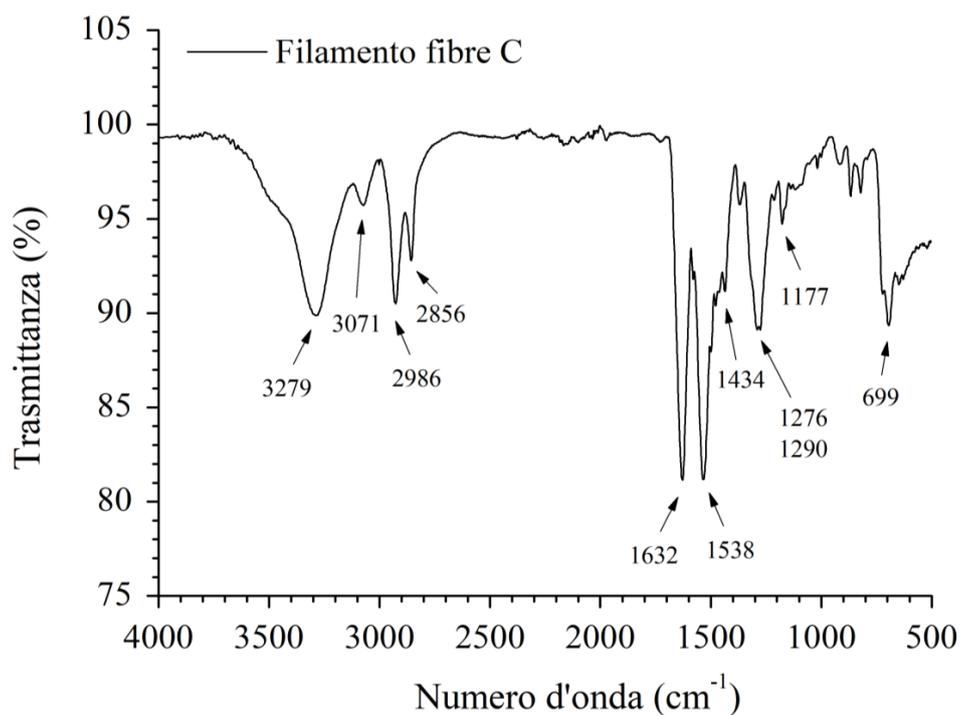


Figura 4.7 Interferogramma del filamento fibre carbonio

Tabella 4.4 Assegnazione gruppi funzionali caratteristici

Numero d'onda (cm ⁻¹)	Attribuzione (gruppo funzionale)
699	NH bending amide V
1177	Wagging CH ₂ vibrations
1276	C-N stretching amide III - NH bending
1290	C-N stretching amide III
1434	CH ₂ bending in the amorphous phase
1538	Benzene rings CC stretching NH bending - CN stretching
1632	C-O stretching mode amide I (carbonyl)
2856	CH stretching symmetric (alkyl)
2928	CH stretching asymmetric (alkyl)
3071	Benzene rings CH stretching
3279	NH stretching amide II

4.1.3 Caratterizzazione morfologica

Per valutare le caratteristiche morfologiche dei filamenti, sono state esaminate le immagini ottenute con il microscopio ottico. In Figura 4.8 è riportata la sezione trasversale di un filamento di Nylon White: si può notare come il filamento sia denso e che la porosità sia minima.



Figura 4.8 Sezione trasversale del filamento di Nylon White

In Figura 4.9 è riportata la sezione trasversale del filamento di Onyx. È possibile osservare una dispersione delle fibre corte di carbonio piuttosto uniforme in tutte le zone e porosità di forma circolare e di dimensioni maggiori al centro del filamento.

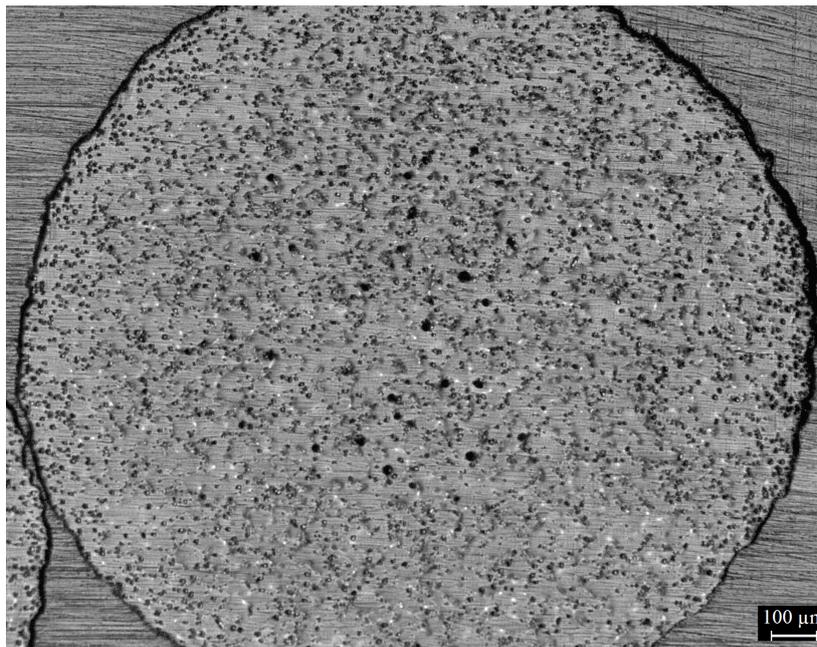


Figura 4.9 Sezione trasversale del filamento di Onyx

In Figura 4.10 è riportato un ingrandimento (200x) di una sezione di filamento di Onyx: si possono osservare le porosità pressoché circolari (in nero) e le fibre corte di carbonio (bianche/grigie) orientate nella direzione di estrusione.

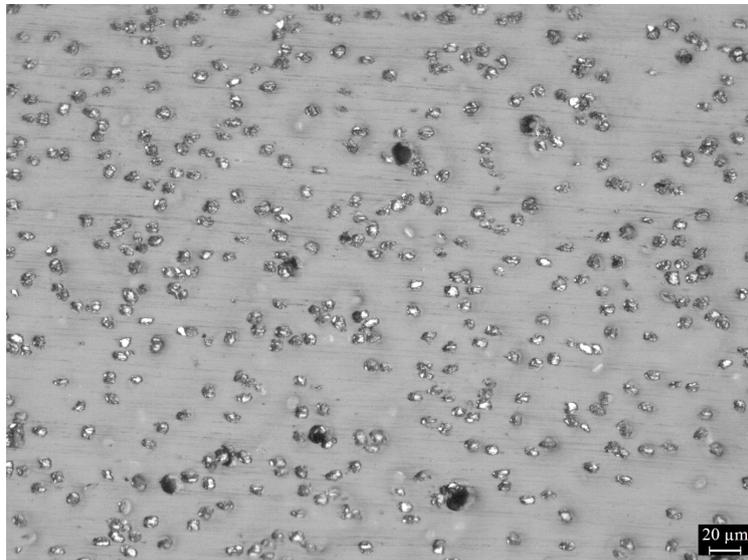


Figura 4.10 Ingrandimento 200x della parte centrale della sezione trasversale del filamento di Onyx

In Figura 4.11 sono riportate le sezioni trasversali di quattro filamenti di fibre di carbonio. È evidente come la distribuzione delle fibre continue (colore bianco) non sia uniforme all'interno del filamento: ci sono zone ricche di fibre e altre in cui vi è esclusivamente la matrice polimerica. Il filamento non è perfettamente denso: sono presenti pori (in nero) all'interno dei filamenti specialmente nelle zone ricche di fibre.

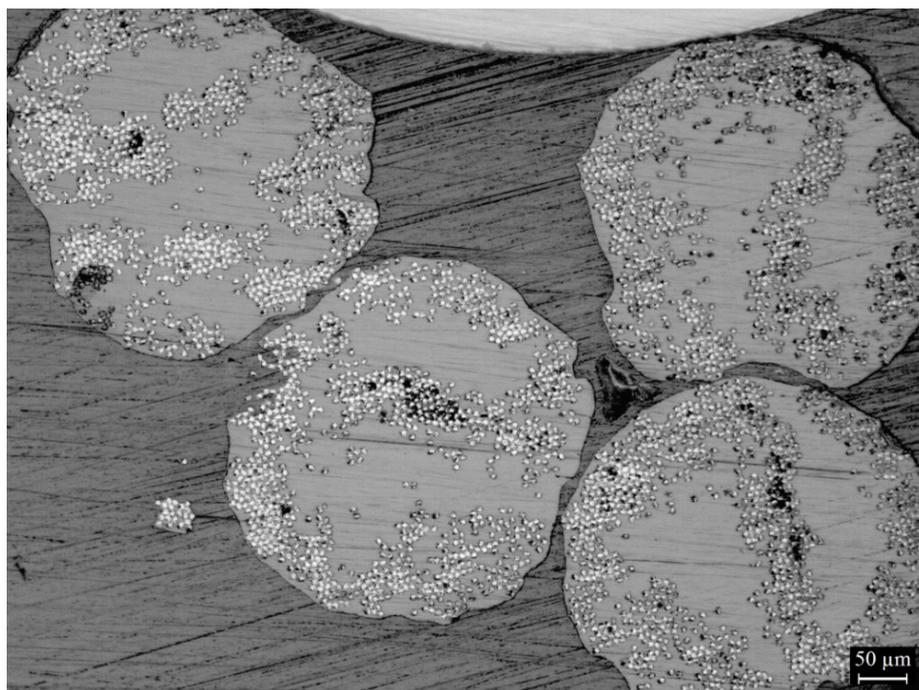


Figura 4.11 Sezioni trasversali dei filamenti di fibre di carbonio

In Figura 4.12 è presente un'immagine al SEM di un filamento di fibre di carbonio dove si può notare come le fibre continue siano tutte allineate nella direzione di estrusione del filamento.

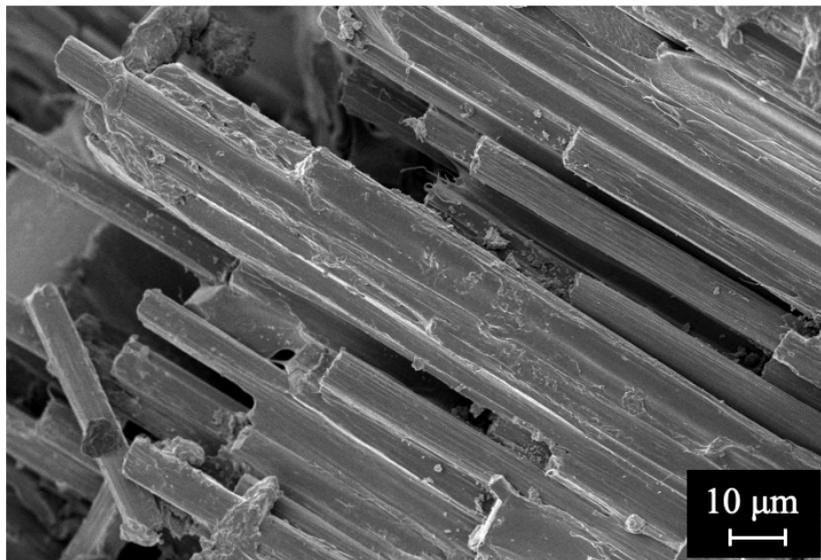


Figura 4.12 Immagine SEM della superficie di crio-frattura del filamento di fibre di carbonio

Le osservazioni al microscopio ottico ed elettronico e l'analisi di immagine delle micrografie hanno reso possibile la valutazione delle principali caratteristiche morfologiche e microstrutturali dei materiali. Per prima cosa sono stati calcolati i diametri dei diversi filamenti: i valori ottenuti sono in linea con quanto riportato dalla scheda tecnica dell'azienda produttrice. I diametri ottenuti sono stati di 1747 μm per il filamento di Nylon White, 1669 μm per quello di Onyx ed infine 381 μm per il filamento pre-impregnato con fibre di carbonio.

Per i filamenti di Onyx e fibre di carbonio è stato calcolato il diametro medio delle rispettive fibre al loro interno: il risultato è stato di 7.0 μm nel primo caso e 7.1 μm nel secondo. Questo risultato consente di affermare che la tipologia di fibre di carbonio all'interno dei due filamenti sia simile (fibre da precursori PAN), ma in un caso si tratta di fibre corte e nell'altro di fibre continue.

Le fibre di carbonio contenute nel filamento di Onyx sono state analizzate dopo la pirolisi della matrice polimerica in un forno da laboratorio a 600 °C (Figura 4.13). In questo modo è stato possibile calcolare la lunghezza delle fibre corte disperse nella PA6 tramite analisi di immagine. Sono state analizzate 10 micrografie differenti, misurando la lunghezza di 20 fibre per ciascuna. La lunghezza media è pari a 68,3 μm , ma sono presenti fibre con dimensioni che variano dai 20 μm ai 200 μm . La distribuzione dimensionale è inoltre riportata in Figura 4.14.



Figura 4.13 Fibre di carbonio contenute nel filamento di Onyx dopo pirolisi del polimero

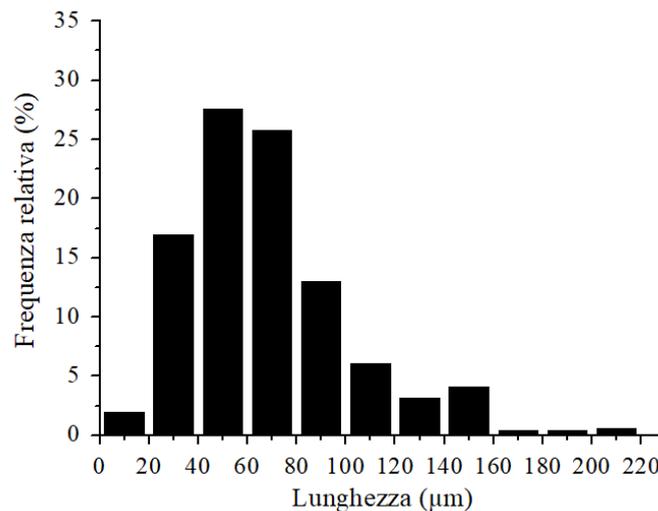


Figura 4.14 Distribuzione dimensionale della lunghezza delle fibre corte di carbonio

Per il filamento pre-impregnato è stato possibile determinare che il numero di singole fibre di carbonio disperse all'interno del polimero è di circa 1030. È stata quindi calcolata per analisi di immagine la percentuale di fibre all'interno del filamento che è risultata essere pari al 34%. Tale risultato è in linea con quanto trovato tramite analisi gravimetrica (36%) e riportato in letteratura [38],[40], [52].

Con il software ImageJ, come descritto nel paragrafo 3.6.2, è stata calcolata la porosità all'interno dei filamenti. Tale porosità è risultata essere inferiore allo 0.1% per il filamento di Nylon White, 1,71% per quello di Onyx ed infine 1.3% per il filamento di fibre continue di carbonio.

In Tabella 4.5 è riportato un riassunto dei risultati ottenuti per analisi di immagine delle caratteristiche morfologiche e microstrutturali dei filamenti

Tabella 4.5 Risultati dell'analisi d'immagine per i diversi filamenti

	Nylon White	Onyx	CFRF
Diametro filamento (μm)	1747 ± 4	1669 ± 2	381 ± 5
Diametro fibre C (μm)	-	7.0 ± 0.1	7.1 ± 0.2
Numero fibre C	-	-	1032 ± 2
Percentuale fibre C (%)	-	-	34 ± 1.3
Porosità (%)	< 0.1	1.71 ± 0.2	1.3 ± 0.2

4.1.4 Caratterizzazione fisica: densità

La densità dei filamenti è stata determinata attraverso la picnometria a gas usando l'elio.

I risultati delle, che rappresentato la densità teoriche dei differenti filamenti, sono stati utilizzati successivamente per stimare la porosità dei campioni stampati. La densità è $1,11 \text{ g/cm}^3$ per Nylon White, $1,18 \text{ g/cm}^3$ per Onyx e $1,39 \text{ g/cm}^3$ per il filamento CFRF.

Un riassunto dei risultati ottenuti per la caratterizzazione della densità dei filamenti è riportato in Tabella 4.6.

Tabella 4.6 Densità dei filament ottenuta con il picnometro a gas

	Nylon White	Onyx	CFRF
Densità (g/cm^3)	1.11	1.18	1.39

4.1.5 Caratterizzazione meccanica

Al fine di determinare le proprietà meccaniche dei singoli filamenti sono state effettuate prove di trazione usando un dinamometro. I risultati delle prove per i filamenti di Nylon White e fibre di carbonio sono stati utilizzati per la previsione del modulo elastico e della resistenza a trazione dei compositi con fibre continue stampati per FDM tramite la regola delle miscele. La formula è stata opportunamente modificata per tenere conto dell'orientazione delle fibre e della porosità presente nei campioni, come descritto nel successivo paragrafo 4.2.4

In Figura 4.15 sono riportate le curve sforzo – deformazione ottenute dalle prove di trazione per i filamenti di Nylon White. Si nota che tutti i campioni seguono lo stesso andamento: un primo tratto lineare di deformazione elastica seguito da deformazione plastica e incrudimento. La curva termina con la rottura del provino. Per i filamenti di Nylon White si è ottenuto un valore medio di sforzo e deformazione a rottura pari a 93.8 MPa e $38,4\%$ rispettivamente. La media del modulo elastico per i cinque campioni testati è di $1,5 \text{ GPa}$.

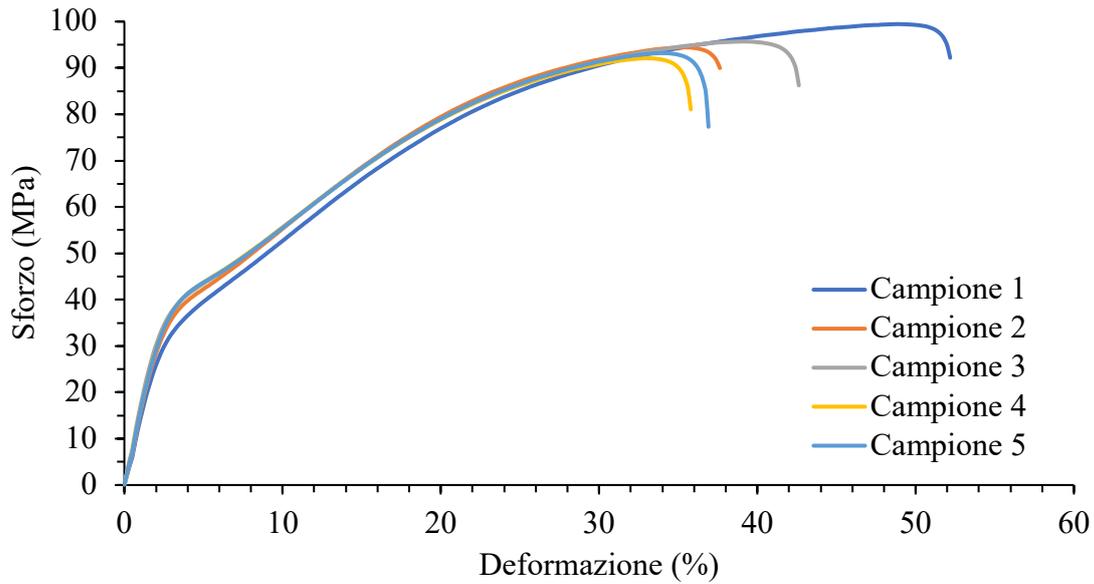


Figura 4.15 Curve sforzo-deformazione per i filamenti di Nylon White

A titolo di esempio, in Figura 4.16 è riportata la curva sforzo-deformazione ottenuta per un campione di filamento di Onyx. Anche in questo caso si è ottenuta la curva tipica di un materiale duttile con un primo tratto lineare elastico seguito da deformazione plastica del materiale. Per i filamenti di Onyx si è ottenuto un valore medio di sforzo e deformazione a rottura pari a 39,7 MPa e 24,8 % rispettivamente. Il modulo elastico per i filamenti di Onyx è di 1,72 GPa.

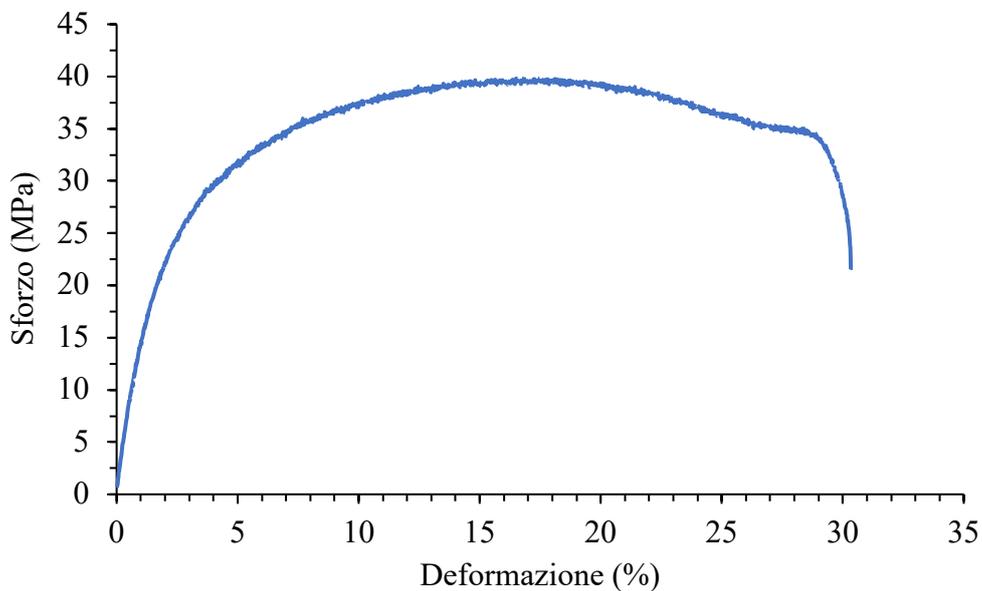


Figura 4.16 Curva rappresentativa sforzo-deformazione per un campione di filamento di Onyx

La caratterizzazione meccanica dei filamenti ha evidenziato il ruolo delle fibre corte di carbonio all'interno dell'Onyx. In Figura 4.17 è riportato il confronto tra le curve sforzo-deformazione dei due materiali. Non è stato possibile, per ragioni tecniche, l'essiccazione del filamento di Onyx e questo ha influito sui valori di modulo elastico e resistenza a trazione ottenuti nella prova, i quali sono stati penalizzati dall'effetto plasticizzante dell'umidità contenuta nel filamento. È possibile comunque notare l'effetto che le fibre di carbonio hanno sulla deformazione a rottura del campione di Onyx: tale valore è quasi dimezzato rispetto al filamento di polimero non rinforzato. L'aggiunta di fibre di carbonio, inoltre, permette un incremento del modulo elastico del filamento di PA6, che passa da 1,5 GPa a 1,74 GPa.

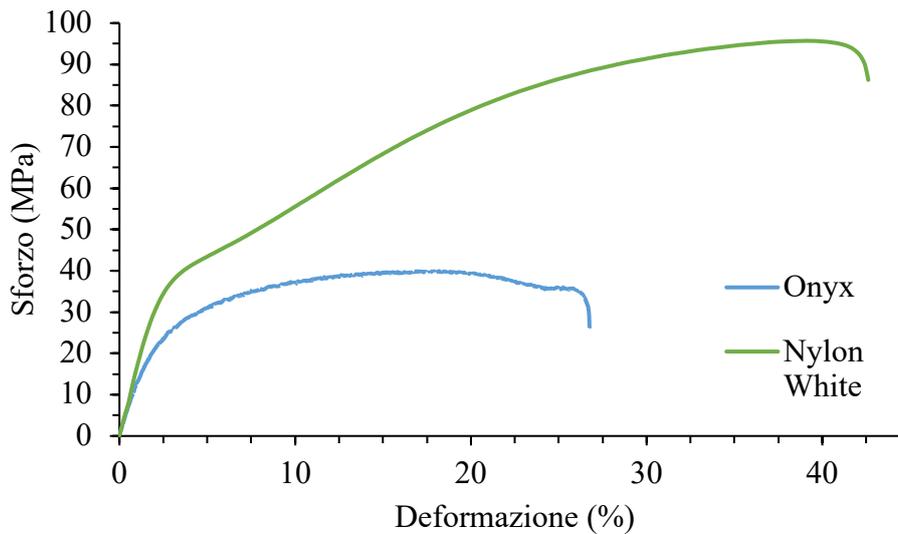


Figura 4.17 Confronto tra le curve sforzo-deformazione dei filamenti di Nylon White e Onyx

Per concludere la caratterizzazione meccanica di filamenti, le prove di trazione sono state condotte sui filamenti di fibre di carbonio le cui curve sono riportate in Figura 4.18.

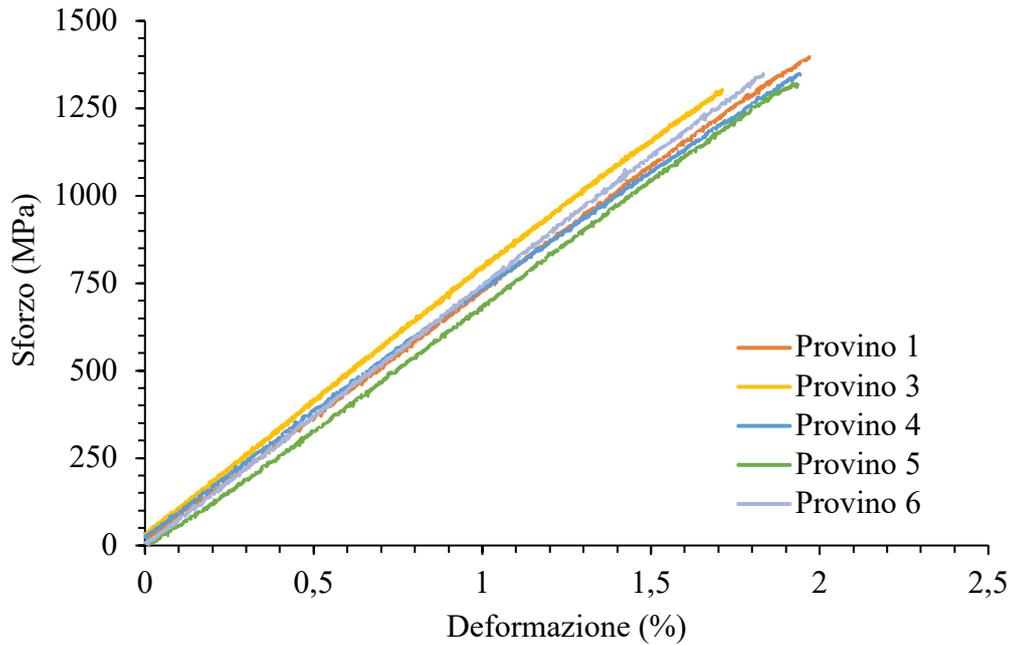


Figura 4.18 Curve sforzo-deformazione dei filamenti di fibre di carbonio (CFRF)

Dalle curve si evince che il filamento di fibre di carbonio abbia il tipico comportamento meccanico di un materiale rigido e fragile in quanto è presente solo il tratto lineare elastico del grafico sforzo-deformazione.

I valori medi di resistenza a trazione e deformazione a rottura sono rispettivamente di 1344 MPa e 1,9%. Il modulo elastico è stato calcolato dallo spostamento della traversa del dinamometro e dalla misura del tratto utile del campione tra gli afferraggi poiché durante l'esecuzione delle prove non è stato possibile utilizzare l'estensimetro. Per questo motivo i risultati ottenuti (valore medio pari a 74 GPa) non sono considerati affidabili. Per questo motivo, è stato considerato il valore di modulo elastico indicato in letteratura pari a 97,03 GPa [52].

In Tabella 4.7 è riportato un riassunto dei risultati ottenuti grazie alla caratterizzazione meccanica dei filamenti.

Tabella 4.7 Proprietà meccaniche dei filamenti ottenute dopo le prove di trazione

Proprietà	Nylon White	Onyx	CFRF
σ (MPa)	$93.8 \pm 1,5$	$39.7 \pm 1,0$	1344 ± 31.3
E (GPa)	$1.50 \pm 0,99$	$1.72 \pm 0,3$	$97.03 \pm 0,39$ [52]
ε (%)	$38.4 \pm 3,0$	$24.8 \pm 9,0$	1.9 ± 0.1

4.2 Caratterizzazione dei provini stampati mediante FDM

I principali obiettivi della caratterizzazione dei provini prodotti mediante la stampante Markforged MarkTwo® sono l'eventuale differenza nelle proprietà termiche dei materiali dovute al processo di stampa e l'analisi della microstruttura e delle proprietà meccaniche dei campioni stampati.

4.2.1 Caratterizzazione termica

Allo scopo di valutare l'effetto del processo di stampa sul comportamento termico dei materiali, in Figura 4.19 sono riportate le curve DSC ottenute durante con un ciclo di riscaldamento e raffreddamento per il filamento di Onyx e il campione stampato. In Tabella 4.8 sono riassunte le temperature di transizione termica e la percentuale di cristallinità per Nylon White e Onyx prima e dopo il processo FDM.

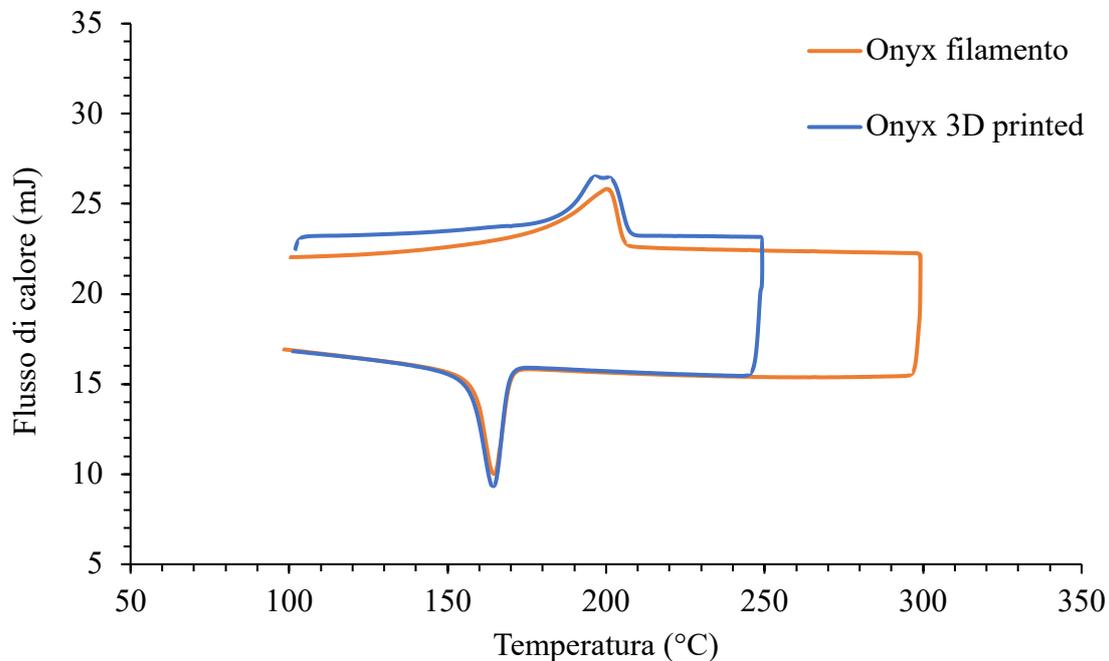


Figura 4.19 Confronto tra le curve DSC del filamento di Onyx prima (filamento) e dopo (3D printed) il processo FDM

Tabella 4.8 Confronto tra le proprietà termiche di filamenti e campioni stampati tramite FDM di per Nylon White (denominato Nylon W in tabella) e Onyx

Campione	T _m onset (°C)	T _m picco (°C)	ΔH (J/g)	X _c (%)	T _c picco (°C)
Nylon W Filamento	183.9	201.1	50.0	22.2	168.8
Nylon W 3D Printed	184.9	199.4	34.9	15.5	168.9
Onyx Filamento	178.6	200.6	47.1	24.2	164.5

Onyx 3D Printed	182.6	199.6	32.1	16.4	162.9
-----------------	-------	-------	------	------	-------

Dai grafici ottenuti dalle analisi calorimetriche, si può notare come l'andamento delle curve sia simile tra il materiale sotto forma di filamento e dopo il processo FDM. In particolare, le temperature caratteristiche di fusione e cristallizzazione sono simili, ma il campione stampato presenta un doppio picco di fusione dovuto alla presenza di nuove fasi cristalline o lamelle di spessore differente. Inoltre, si può notare che i campioni stampati, sia nel caso del Nylon White che dell'Onyx, hanno una minore entalpia di fusione e di conseguenza una minore percentuale di cristallinità rispetto al filamento.

La diversa percentuale di cristallinità tra il filamento e il campione stampato è legata alle differenti condizioni di processo. Durante l'estrusione il filamento raffredda molto velocemente, mentre durante il processo FDM la velocità di raffreddamento è più lenta per via della deposizione successiva dei layer. I due materiali presentano quindi delle storie termiche differenti. Osservazioni simili possono essere condotte per l'analisi dei provini di Nylon White.

Al fine di osservare la degradazione termo-ossidativa di un composito rinforzato con fibre continue stampato per FDM, è stata condotta un'analisi termogravimetrica in flusso di aria. Il termogramma ottenuto è riportato in Figura 4.20.

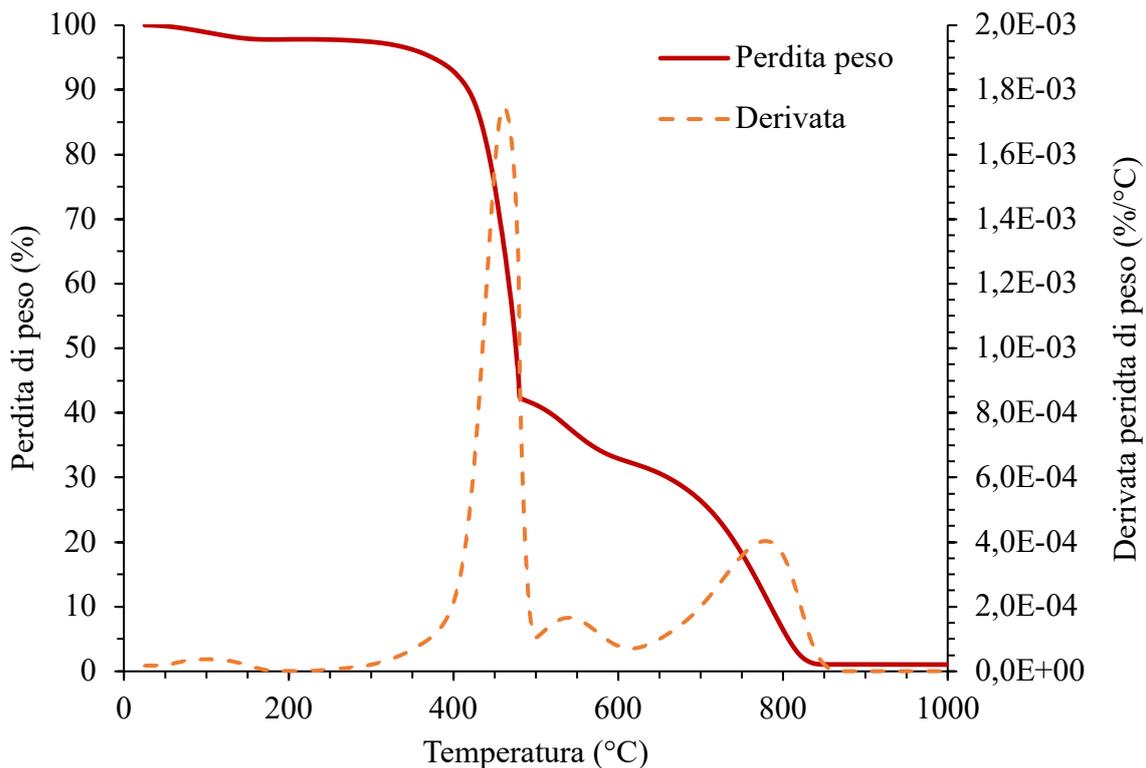


Figura 4.20 Termogramma di un composito rinforzato con fibre continue stampato tramite FDM con relativa derivata prima

Dal termogramma si può osservare come in un primo momento ci sia una lieve perdita di peso dovuta all'evaporazione di acqua assorbita nel campione. In seguito, ad una temperatura di *onset* di circa 350°C, comincia la degradazione termo-ossidativa della matrice polimerica, la quale presenta una velocità massima ad una temperatura di 465°C. Questo tratto della curva

rappresenta il primo step di degradazione del composito. Durante la degradazione del polimero si forma un residuo carbonioso, il quale brucia nel secondo step a partire da una temperatura di *onset* pari a 500°C. Infine a circa 800°C vengono degradate le fibre di carbonio presenti nel composito stampato. Dalla differenza dei residui di ciascuno step si può ricavare la percentuale in peso di fibre di carbonio presente nel composito (41,1%).

Un'ulteriore analisi termica condotta sui provini stampati è stata quella dinamo meccanico (DMA) descritta nel paragrafo 3.3.3 con la quale è stato possibile determinare il modulo complesso attraverso i moduli di conservazione e di perdita e il fattore di smorzamento ($\tan \delta$) per Nylon White e Onyx.

La Figura 4.21 riporta l'andamento del modulo conservativo dei provini di Nylon White e Onyx al variare della temperatura. Si osserva un andamento decrescente delle curve con la temperatura. Inoltre, il modulo conservativo risulta sempre maggiore per il campione di Onyx: questa differenza nei valori ottenuti può essere riconducibile all'effetto rinforzante delle fibre corte di carbonio presenti nel materiale.

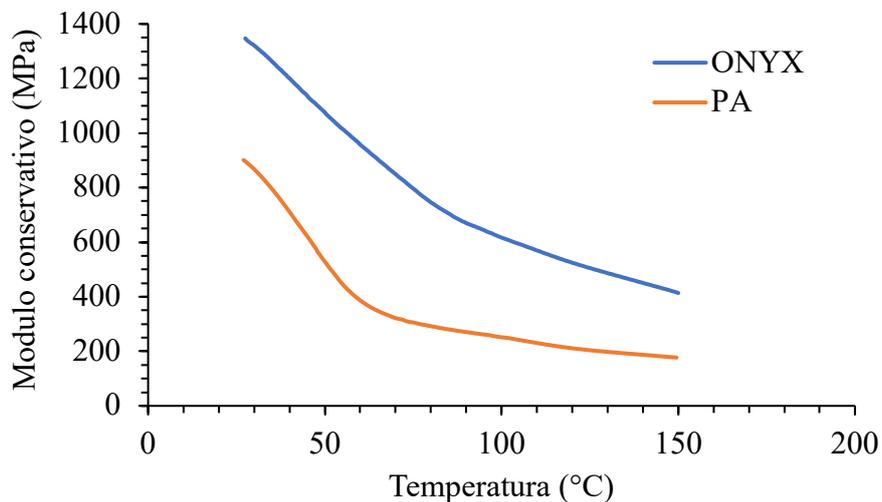


Figura 4.21 Andamento del modulo conservativo in funzione della temperatura per Nylon W. e Onyx

4.2.2 Caratterizzazione morfologica

La caratterizzazione morfologica dei provini stampati è stata eseguita inizialmente sui campioni di Nylon White e Onyx. La Figura 4.22 riporta l'unione di diverse micrografie con ingrandimento 50x ottenute al microscopio ottico (operazione chiamata "*stitch*") di un intero provino di Nylon White stampato per FDM.

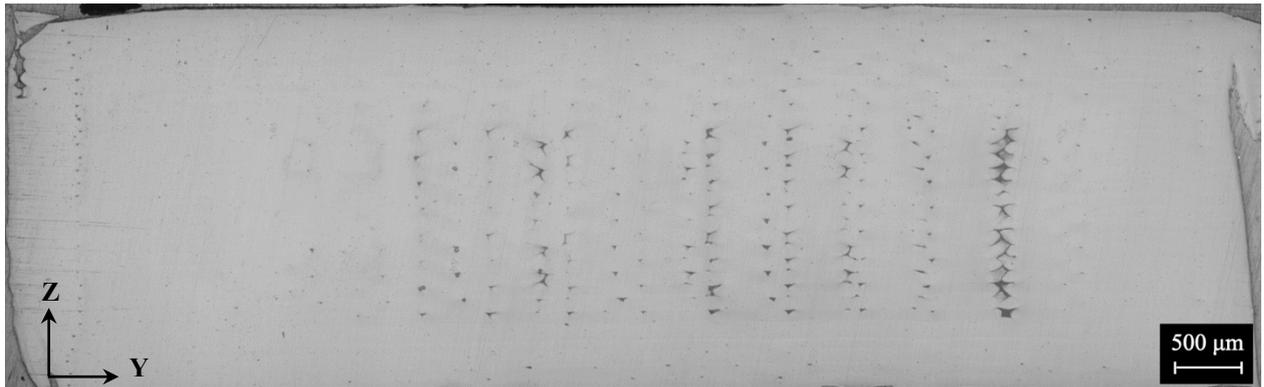


Figura 4.22 Stitch della sezione trasversale di un provino di Nylon White stampato per FDM

Dalla Figura 4.22 si può notare come il provino stampato presenti una distribuzione regolare di porosità di forma triangolare. Queste porosità si trovano soprattutto tra filamenti estrusi adiacenti all'interno di uno stesso layer. Tale porosità è intrinseca al processo FDM e la sua forma è legata al pattern di estrusione selezionato.

chiaramente la regolarità della porosità tra filamenti adiacenti. Con il microscopio sono state calcolate alcune dimensioni caratteristiche della microstruttura del campione come l'altezza dei layer (pari a 105 μm) e la larghezza dei filamenti estrusi (pari a 568 μm). Tale risultato evidenzia come i processi di estrusione e deposizione sul letto di stampa modifichino le dimensioni del filamento (diametro iniziale filamento è pari a 1750 μm).

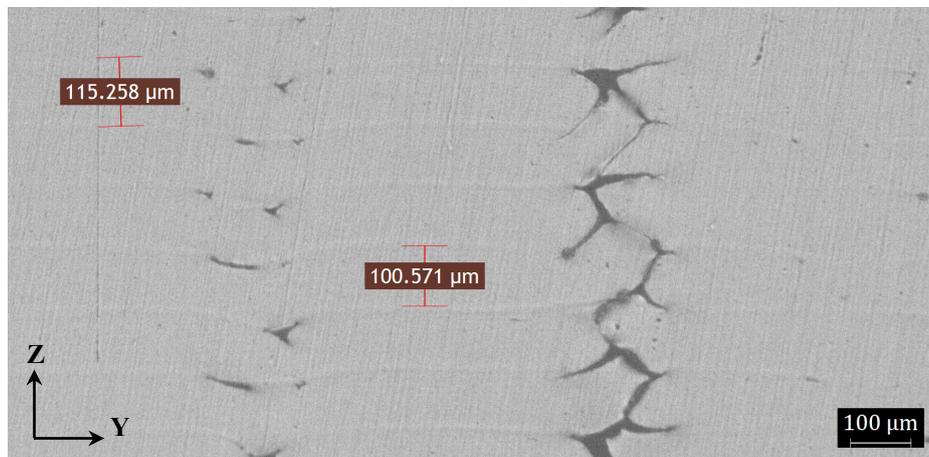


Figura 4.23 Ingrandimento della sezione trasversale di un provino di Nylon White stampato per FDM

La Figura 4.24 riporta la sezione trasversale di un intero campione stampato in Onyx. Rispetto al Nylon White, questa matrice presenta una porosità maggiore e di forma allungata, concentrata all'interfaccia tra i layer e in alcuni casi tra fibre e matrice.

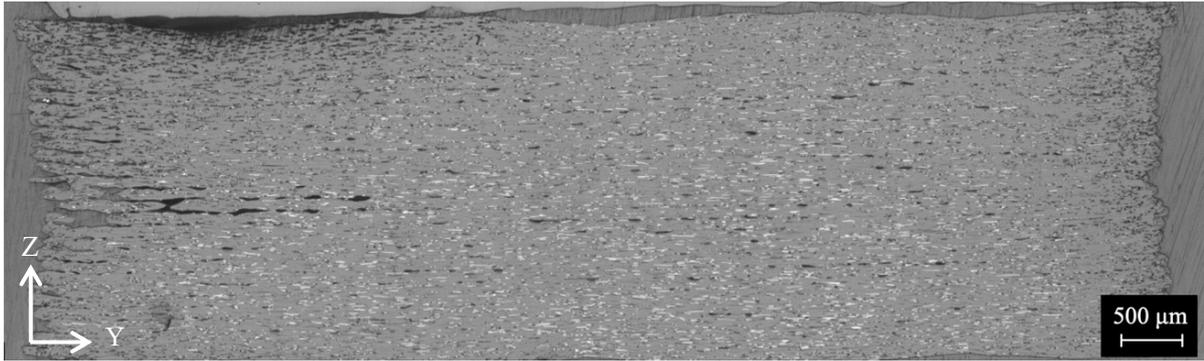


Figura 4.24 Stitch della sezione trasversale di un provino di Onyx stampato per FDM

Nell'ingrandimento della micrografia riportato in Figura 4.25 sono visibili le porosità allungate (di colore nero) ed è inoltre possibile osservare l'orientazione delle fibre (di colore bianco) nella direzione di stampa (45°). Infatti, le fibre presentano forma ellittica e non circolare. È stata riscontrata un'altezza media dei layer pari a $95 \mu\text{m}$.

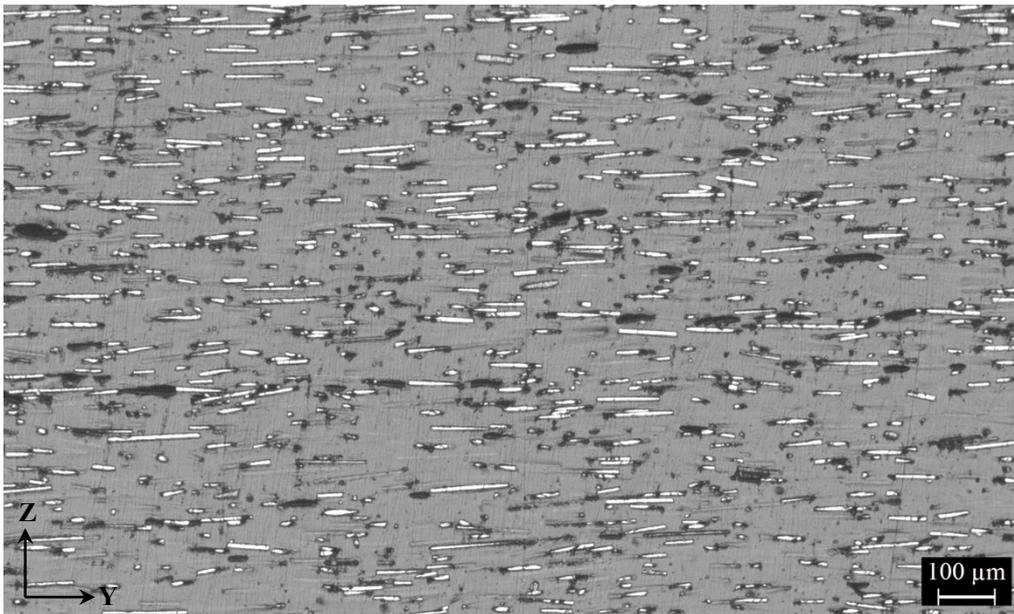


Figura 4.25 Micrografia a ingrandimenti maggiori della sezione trasversale di un provino di Nylon White stampato per FDM

In Figura 4.26 è riportata la sezione del composito con fibre continue disposte in modo unidirezionale (architettura $(0)_8$). È possibile notare come la porosità presente sia di forma irregolare. Tale porosità è concentrata all'interfaccia layer e tra filamenti adiacenti all'interno dello stesso layer. Nella parte sinistra della Figura 4.26 è visibile il perimetro in Nylon White.

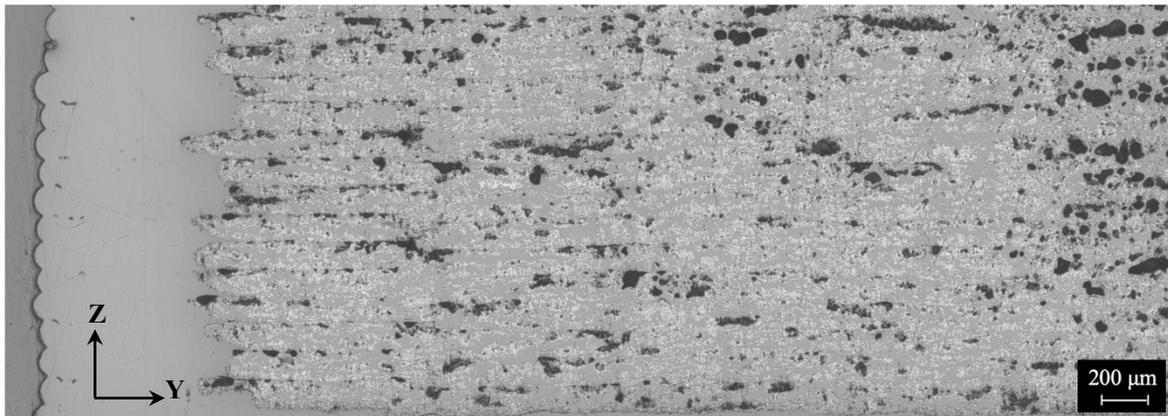


Figura 4.26 Sezione trasversale del composito con fibre continue disposte in modo unidirezionale

Dalle micrografie del composito è stato possibile calcolare l'altezza dei layer e la lunghezza di un filamento estruso all'interno di un singolo layer: i risultati ottenuti sono rispettivamente pari a 126 μm e 950 μm .

Dall'analisi microstrutturale del composito, è stata osservata una distribuzione non uniforme delle fibre. Infatti, vi è la presenza di zone ricche di fibre di carbonio e zone dove è presente solo la matrice polimerica. Questa caratteristica è dovuta alla morfologia del filamento di fibre di carbonio usato nella produzione del composito (Figura 4.11). In Figura 4.27 si può notare questa diversa distribuzione tra fibre e matrice insieme all'orientazione longitudinale delle fibre (confermata dal fatto che le loro sezioni siano circolari) e alla porosità all'interfaccia tra i layer.

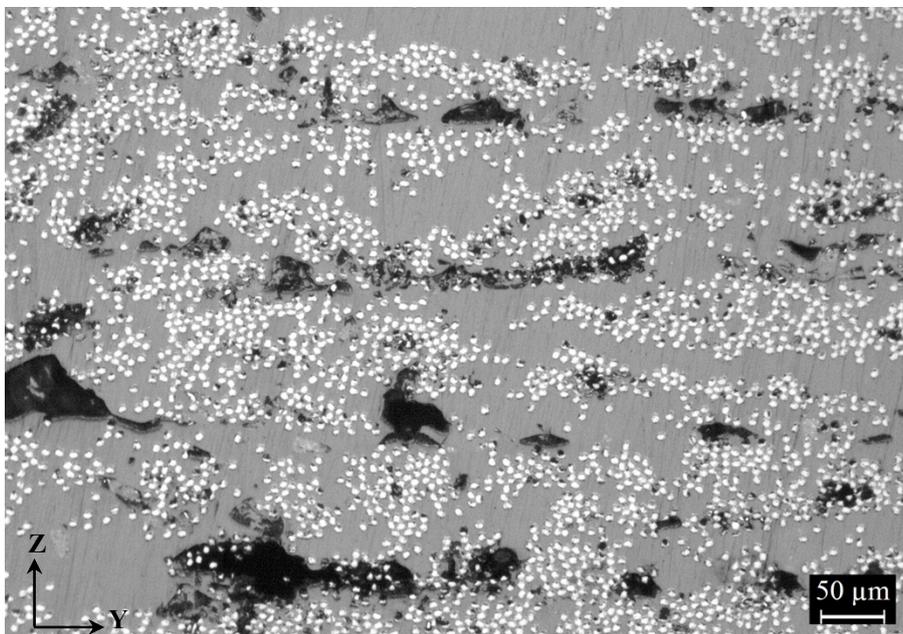


Figura 4.27 Ingrandimento 100x della sezione trasversale del composito con fibre unidirezionali

La sezione del composito $(0,90)_{4s}$ è riportata in Figura 4.28. Dalla micrografia si osserva la caratteristica microstruttura dei compositi costruiti con questa architettura che presentano un'alternanza di layer con fibre orientate a 0° e 90° . A differenza del composito con fibre

unidirezionali, in questo campione la porosità mostra una forma allungata ed è distribuita principalmente all'interfaccia tra i diversi layer.

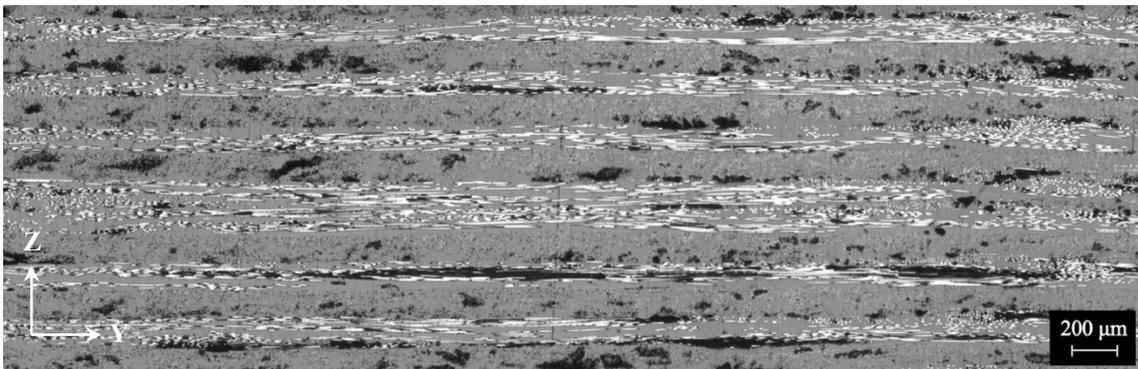


Figura 4.28 Sezione trasversale del composito stampato con architettura $(0,90)_{4s}$

Un dettaglio della microstruttura in cui si evidenziano i diversi layer con fibre orientate a 0° (sezione circolare) e 90° (sezione rettangolare) e l'asse di simmetria del composito è illustrato in Figura 4.29. Inoltre, è possibile notare come la distribuzione delle fibre, specialmente nei layer a 0° e all'interfaccia tra layer successivi, non sia uniforme in quanto sono presenti zone con sola matrice polimerica.

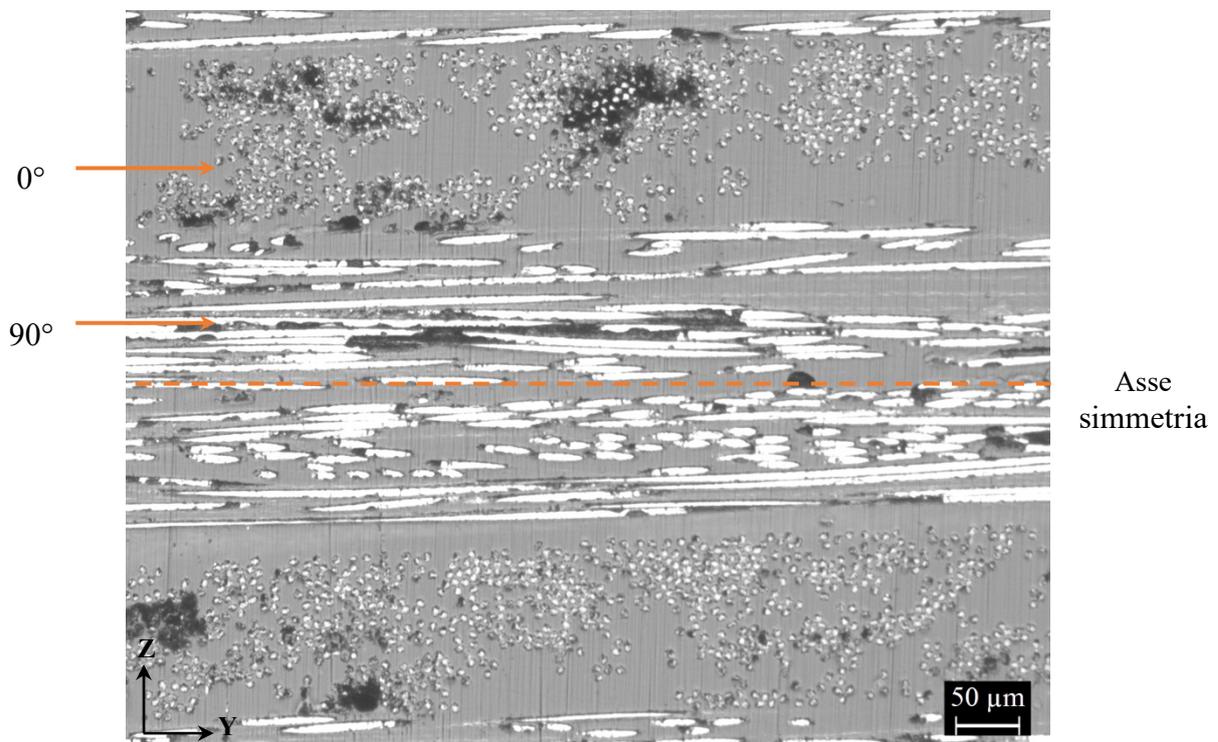


Figura 4.29 Dettaglio della microstruttura del composito stampato con architettura $(0,90)_{4s}$

Anche per il composito con architettura $(0,45,90,-45)_{2s}$ la porosità si colloca principalmente all'interfaccia tra i layer come evidenziato nella Figura 4.30.

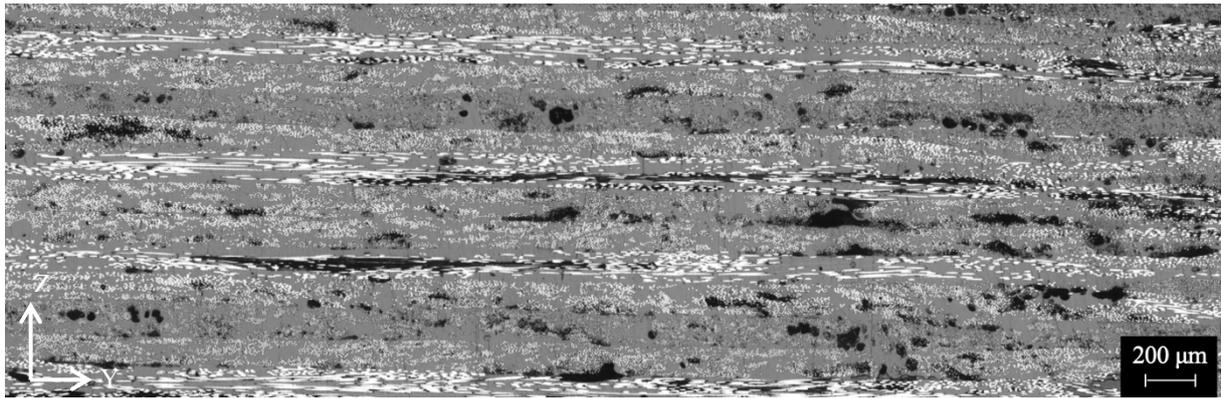


Figura 4.30 Sezione trasversale del composito stampato con architettura $(0,45,90,-45)_{2s}$

Un ingrandimento della sezione trasversale del composito è illustrato in Figura 4.31. Dalla micrografia è possibile osservare la differente orientazione delle fibre, che presenta sezione circolare, ellittica o rettangolare a seconda della loro orientazione. L'altezza media è $119\ \mu\text{m}$ per i layer a 0° , $115\ \mu\text{m}$ per quelli disposti a 90° e $127\ \mu\text{m}$ per i layer a $+45^\circ$ e -45° . Anche in questo composito si può notare una distribuzione disomogenea delle fibre all'interno dei layer con zone ricche di matrice che si alternano a zone ricche di fibre.

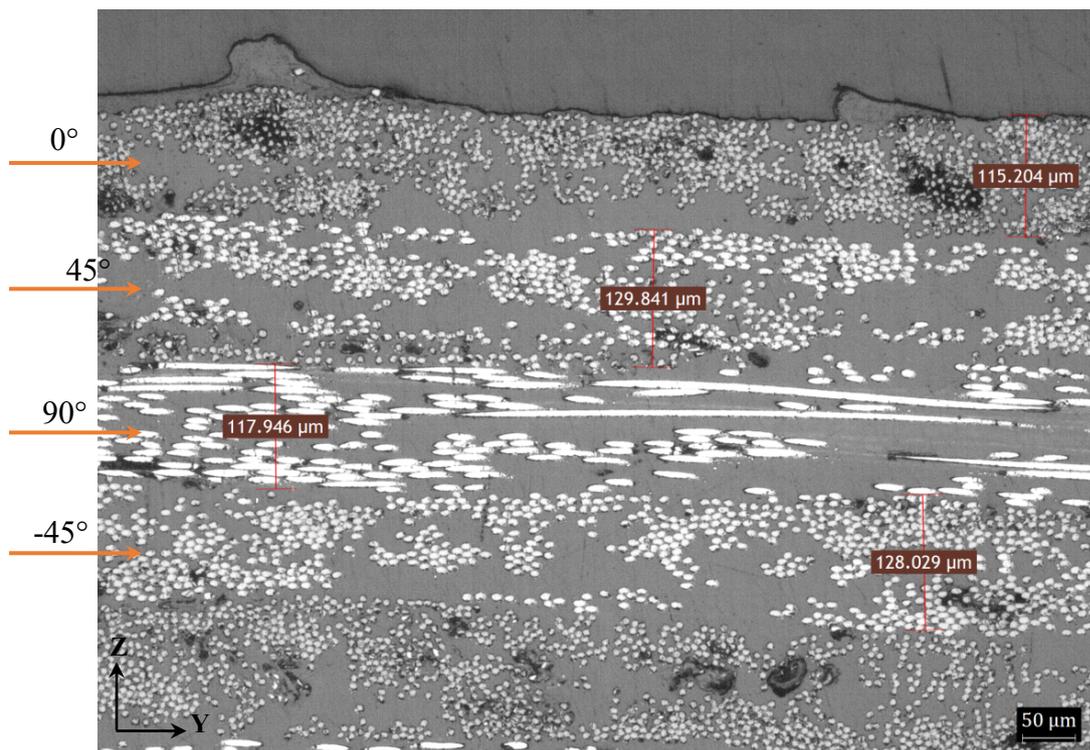


Figura 4.31 Dettaglio della microstruttura del composito stampato con architettura $(0,45,90,-45)_{2s}$

La Figura 4.32 mostra il composito con architettura $(0, \pm 60)_{3s}$ ed è anch'esso caratterizzato da porosità allungata localizzata principalmente tra i layer successivi.

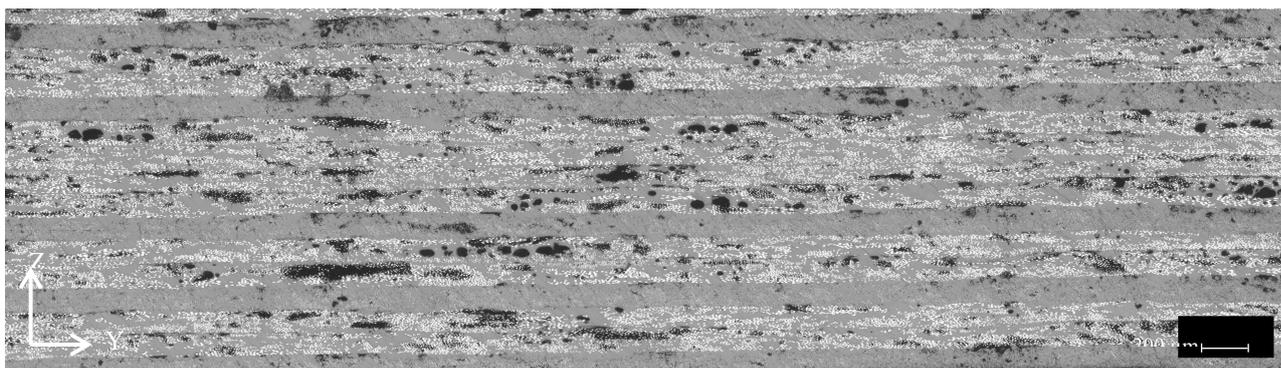


Figura 4.32 Sezione trasversale del composito stampato con architettura $(0, \pm 60)_{3s}$

Un ingrandimento della sezione trasversale del composito è illustrato in Figura 4.33. Anche in questo caso è possibile distinguere i layer con fibre orientate in direzione longitudinale rispetto all'asse del provino dai layer in cui le fibre sono disposte a 60° . L'altezza media per i layer a 0° è di $128 \mu\text{m}$ e $127 \mu\text{m}$ per i layer a $+60^\circ$ e -60° . La stessa distribuzione non omogenea delle fibre all'interno dei layer dovuta alle caratteristiche intrinseche del filamento prima del processo di stampa che contraddistingue gli altri compositi è visibile nella Figura 4.33.

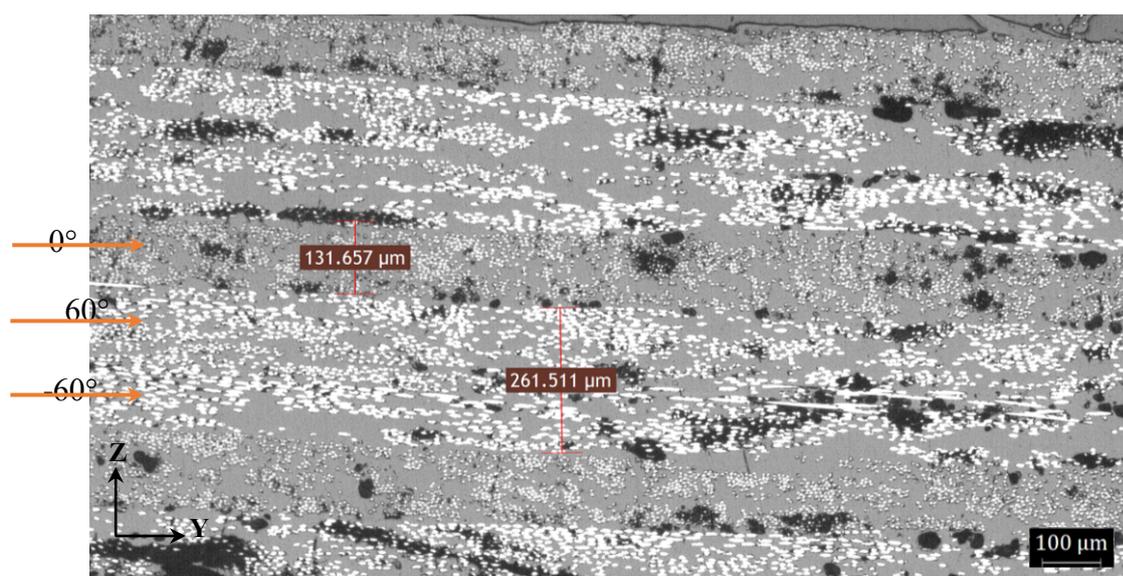


Figura 4.33 Dettaglio della microstruttura del composito stampato con architettura $(0, \pm 60)_{3s}$

4.2.3 Densità e porosità

La densità dei provini stampati per FDM in Nylon White, Onyx e compositi rinforzati con fibre continue è stata calcolata mediante con il metodo di Archimede secondo quanto riportato nel paragrafo 3.7.3. I valori di densità dei singoli filamenti ottenuti usando la picnometria ad elio sono stati elaborati insieme a quelli ottenuti con il metodo di Archimede per calcolare la porosità dei campioni stampati di Nylon White e Onyx tramite l'Equazione (4.3).

$$Porosità = \frac{\rho_{th} - \rho_{Arch.}}{\rho_{th}} \cdot 100 \quad (4.3)$$

Dove:

ρ_{th} = Densità teorica del filamento (picnometria)

$\rho_{Arch.}$ = Densità dei campioni stampati (metodo di Archimede)

Per calcolare la densità teorica dei compositi rinforzati con fibre lunghe è stata utilizzata la regola delle miscele (ROM) descritta nell'Equazione 4.4

$$\rho_C = \rho_F V_F + \rho_M (1 - V_F) \quad (4.4)$$

dove:

ρ_C = Densità del composito

ρ_F = Densità del filamento di fibre di carbonio

ρ_M = Densità del filamento di Nylon White

V_F = Frazione volumetrica del filamento di fibre di carbonio, ricavata dai dati del software Eiger durante la preparazione dei campioni

I valori di densità e porosità dei campioni stampati sono riassunti in Tabella 4.9. La porosità è stata calcolata anche per analisi di immagine di diverse micrografie ottenute con il microscopio ottico. È possibile notare che i valori di porosità dei compositi ottenuti tramite analisi d'immagine risultino di poco superiori rispetto a quelli calcolati mediante le prove sperimentali di Archimede. Queste differenze possono riconducibili alla presenza di porosità intrinseca al filamento di Onyx e fibre di carbonio. Valori di porosità elevati sono stati riscontrati per tutti i compositi con fibre continue e questa caratteristica li differenzia da quelli prodotti con tecnologie convenzionali.

Tabella 4.9 Valori di densità e porosità dei campioni stampati per FDM

Campione	$\rho_{Archimede}$ (g/cm ³)	ρ_{ROM} (g/cm ³)	Porosità (%)	Porosità (analisi di immagine) (%)
Nylon White	1.09	-	1.0	0.5
Onyx	1.13	-	4.2	5.6
(0) ₈	1.18	1.30	9.7	11.1
(0,90) _{4s}	1.20	1.33	9.6	11.1
(0, ±60) _{3s}	1.20	1.32	9.9	11.3

$(0,45,90,-45)_{2s}$	1.20	1.33	9.8	12.7
----------------------	------	------	-----	------

4.2.4 Caratterizzazione meccanica

Le curve ottenute dalle prove di trazione condotte sui campioni di Nylon White e Onyx sono riportati in Figura 4.34. È immediato notare l'effetto delle fibre corte di carbonio all'interno dell'Onyx: rendono il materiale più rigido e resistente rispetto al Nylon White a scapito dell'allungamento a rottura.

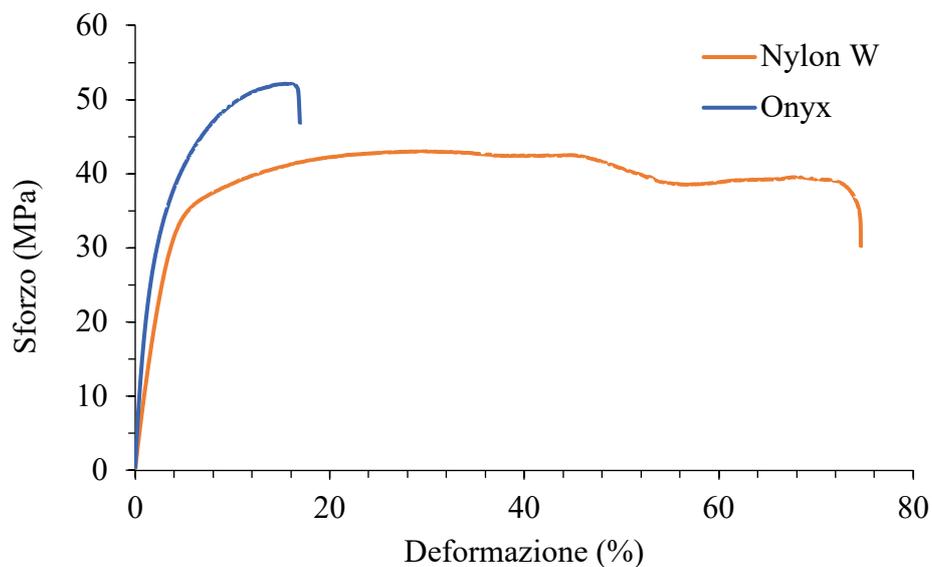


Figura 4.34 Confronto tra le curve sforzo-deformazione dei campioni stampati in Nylon W. e Onyx

La Tabella 4.10 riporta i valori delle proprietà meccaniche (modulo elastico, resistenza a trazione e deformazione a rottura) dei provini stampati.

Tabella 4.10 Risultati delle prove di trazione per Nylon W. e Onyx stampati per FDM

Proprietà	Nylon White	Onyx
E (GPa)	1.63 ± 0.11	2.33 ± 2.14
σ (MPa)	43.30 ± 0.34	51.28 ± 0.70
ε (%)	95.9 ± 49.5	16.9 ± 3.1

Un confronto tra filamento e campioni stampati per FDM con questi due materiali è riportato in Tabella 4.11.

Tabella 4.11 Confronto tra materiali stampati per FDM (3D printed nella tabella) e filamenti

Materiale	E (GPa)	σ (MPa)	ε (%)
Nylon W. filamento	1.50	93.8	38.4
Nylon W. 3D Printed	1.63	43.3	95.9
Onyx filamento	1.72	39.7	24.8
Onyx 3D Printed	2.33	51.3	16.9

Si è riscontrato che le proprietà meccaniche del filamento di Nylon White risultano essere migliori dello stesso materiale dopo il processo di stampa. Queste differenze possono essere attribuite al fatto che nel filamento le macromolecole sono allineate nella direzione di applicazione del carico durante le prove di trazione. Nel campione stampato invece i filamenti estrusi si trovano a $\pm 45^\circ$ rispetto all'asse di trazione. Un altro fattore importante è la percentuale di cristallinità del materiale, che è maggiore per il filamento (23% contro il 15% del campione stampato). Un ultimo fattore che influisce sul comportamento meccanico del materiale è la porosità, che risulta quasi assente nel filamento (<0,1% contro 0,5% nel campione stampato).

Al contrario, nel caso dell'Onyx il materiale stampato presenta proprietà meccaniche migliori rispetto al filamento. Per spiegare questi risultati un ruolo importante è stato dato dalla mancata essiccazione del filamento prima delle prove di trazione. Tale processo non è stato possibile per la natura dei supporti in cui è stato incollato il filamento prima della prova (carta). Essendo la PA6 un materiale molto igroscopico, è fondamentale l'essiccazione per eliminare l'umidità dal materiale, la quale influenza negativamente le proprietà meccaniche del materiale.

In Figura 4.35 sono riportate le curve sforzo deformazione ottenute per i compositi con fibre continue stampati con le diverse architetture.

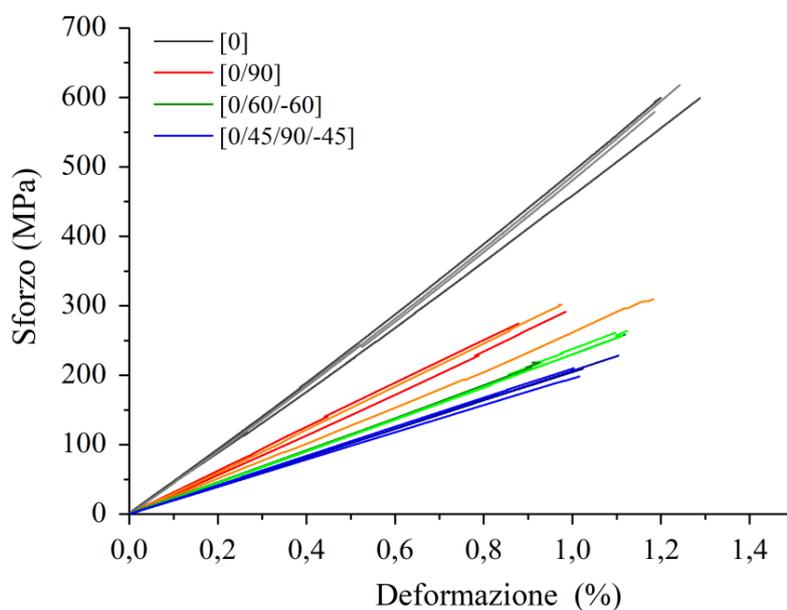


Figura 4.35 Curve sforzo deformazione dei compositi stampati per FDM nelle quattro architetture usate

Si può notare come tutti i compositi presentino un comportamento lineare elastico fino alla rottura, che avviene in modo fragile data la mancanza di deformazione plastica. Questo comportamento è analogo a quello dei compositi processati con tecnologie tradizionali. Non sorprende che il composito con architettura $(0)_8$ sia il più rigido e resistente in quanto presenta esclusivamente fibre allineate nella direzione di applicazione del carico e tali fibre sono quelle che sostengono in misura maggiore le sollecitazioni applicate. Seguono in ordine di proprietà meccaniche decrescenti i compositi con architetture $(0,90)_{4s}$, $(0, \pm 60)_{3s}$ e $(0,45,90,-45)_{2s}$: tale andamento è giustificato dalla progressiva diminuzione del numero di strati orientati a 0° che presentano fibre allineate con la direzione di applicazione del carico. Le prove di trazione si sono concluse con la frattura del provino e la deformazione a rottura dei compositi nelle diverse architetture è molto simile.

In Tabella 4.12 sono riportati i valori medi dei dati ottenuti durante le prove di trazione per i diversi compositi.

Tabella 4.12 Riassunto valori medi delle proprietà meccaniche ottenute per i compositi

Architettura	E (GPa)	σ (MPa)	ε (%)
$(0)_8$	48.34 ± 2.11	597.8 ± 16.4	1.2 ± 0.05
$(0,90)_{4s}$	29.82 ± 4.79	294.4 ± 15.4	1.0 ± 0.13
$(0, \pm 60)_{3s}$	23.09 ± 0.16	250.4 ± 21.7	1.0 ± 0.04
$(0,45,90,-45)_{2s}$	20.60 ± 0.80	211.6 ± 12.5	1.1 ± 0.10

L'effetto del numero di layer con fibre disposte in direzione longitudinale sulle proprietà meccaniche dei campioni è riportato in Figura 4.36.

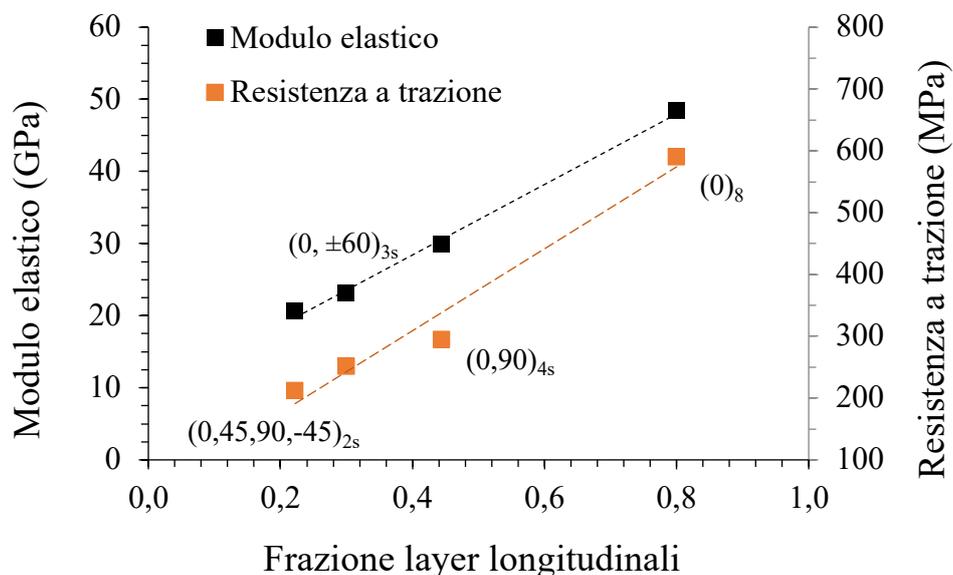


Figura 4.36 Effetto della frazione di layer longitudinali sulle proprietà meccaniche dei compositi

La frazione di layer longitudinali nel composito è stata calcolata considerando i layer totali presenti i quali includono anche due strati esterni (*floor* e *roof*) in Nylon White. Nel composito (0)₈ tale frazione è pari allo 0,8%. Per l'architettura (0,90)_{4s} è pari allo 0,44%, per quella (0, ±60)_{3s} è 0,3% e infine 0,22% per l'architettura (0,45,90,-45)_{2s}. Nel grafico si può notare come all'aumentare del numero di layer longitudinali, le proprietà meccaniche crescano in modo proporzionale.

È stato possibile anche confrontare i valori delle proprietà meccaniche dei compositi stampati tramite FDM con quelli previsti applicando un metodo spesso utilizzato per laminati compositi rinforzati con fibre continue processati con tecnologie tradizionali. In particolar modo è stato impiegato la regola delle miscele modificata con il coefficiente di Krenchel per la previsione del modulo elastico e della resistenza a trazione.

Tale approccio considera l'effetto dell'orientazione delle fibre sulle proprietà meccaniche dei laminati compositi attraverso la definizione di un fattore di efficienza di rinforzo η_θ (Equazione 4.5). Tale fattore viene poi inserito nella regola delle miscele come in Equazione 4.6 e 4.7.

$$\eta_\theta = \sum a_n \cos^4 \theta \quad (4.5)$$

dove:

a_n = Frazione di lamine che presentano fibre una certa orientazione θ

θ = Angolo di orientazione delle fibre

$$E_c = \eta_\theta E_F V_F + E_M (1 - V_F) \cdot (1 - V_p)^2 \quad (4.6)$$

$$\sigma_c = \eta_\theta \sigma_F V_F + \sigma_M (1 - V_F) \cdot (1 - V_p)^2 \quad (4.7)$$

Nella regola delle miscele (4.6 e 4.7) è stato inserito il parametro $(1 - V_p)^2$, dove V_p rappresenta la frazione di porosità nel campione. In questo modo si è potuto tener conto dell'effetto della porosità sulle proprietà meccaniche, come descritto in letteratura ^[53]. In Tabella 4.13 e 4.14 sono riportati rispettivamente i valori di per modulo elastico e resistenza a trazione previsti con questo approccio e quelli ottenuti sperimentalmente.

Tabella 4.13 Confronto tra valori sperimentali e previsti con la regola delle miscele modificata per il modulo elastico

Architettura	η_θ	E_c [GPa] Krenchel	E_c [GPa] Sperimentale
(0) ₈	1	54.00	48.34 ± 2.11
(0,90) _{4s}	0.5	30.82	29.82 ± 4.79
(0, ±60) _{3s}	0.375	22.44	23.09 ± 0.16

$(0,45,90,-45)_{2s}$	0.375	22.08	20.60 ± 0.80
----------------------	-------	-------	------------------

Tabella 4.14 Confronto tra valori sperimentali e previsti con la regola delle miscele modificata per il modulo elastico

Architettura	η_θ	σ_c [MPa] Krenchel	σ_c [MPa] Sperimentale
$(0)_8$	1	765.30	597.8 ± 16.4
$(0,90)_{4s}$	0.5	438,59	294.4 ± 15.4
$(0, \pm 60)_{3s}$	0.375	323.5	250.4 ± 21.7
$(0,45,90,-45)_{2s}$	0.375	317.62	211.6 ± 12.5

Si può notare che i valori di modulo elastico previsti con l'approccio di Krenchel sono simili a quelli ottenuti con le prove sperimentali. Al contrario per la resistenza a trazione queste previsioni sovrastimano i valori ottenuti con le prove di trazione. Questa differenza può essere dovuta alla presenza di porosità e alla scarsa coesione tra i layer che penalizza in modo maggiore la resistenza del materiale rispetto alla rigidità.

In Figura 4.37 sono riportate le curve ottenute per tutti i materiali stampati per FDM eseguendo le prove di trazione. Si può osservare chiaramente il differente comportamento dei compositi rispetto al Nylon White e all'Onyx a causa della presenza di fibre continue.

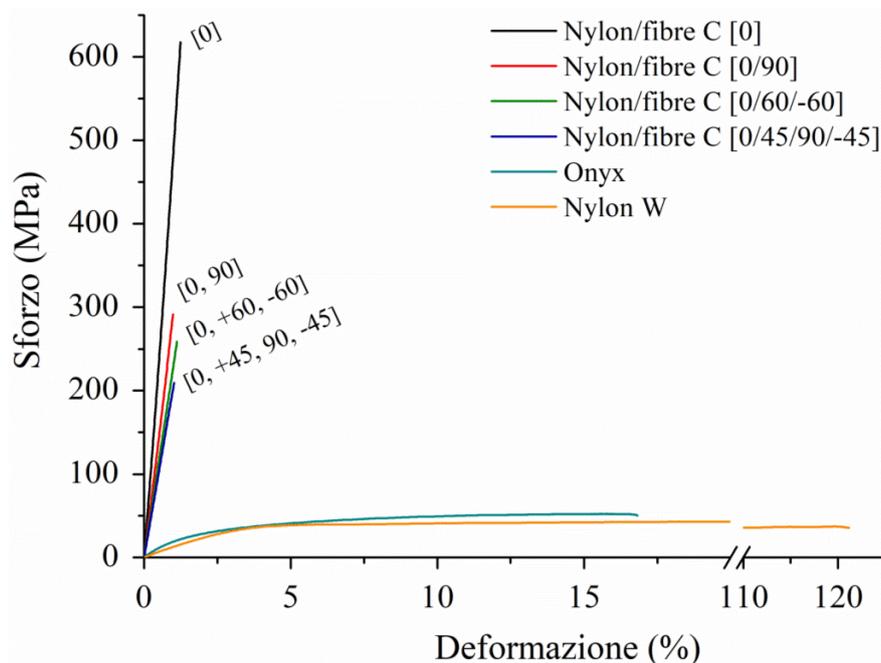


Figura 4.37 Confronto tra le curve sforzo deformazione dei campioni stampati per FDM

Il modulo elastico dei compositi con fibre continue è stato calcolato anche mediante tecnica ad ultrasuoni Grindosonic seguendo la metodologia riportata nel paragrafo 3.5.2.

In Tabella 4.15 sono riportati i valori ottenuti con questa prova.

Tabella 4.15 Risultati della prova ad ultrasuoni (Grindosonic) per determinare il modulo elastico dei compositi con fibre continue dopo aver eliminato i layer e il perimetro di Nylon White

Architettura	ν (Hz)	E (GPa)
(0) ₈	2210	62.73
(0,90) _{4s}	1890	38.03
(0, ±60) _{3s}	1940	28.99
(0,45,90,-45) _{2s}	2890	27.22

Si sono ottenuti dei valori di modulo elastico maggiori rispetto a quelli ottenuti mediante le prove di trazione. Questo è dovuto alla rimozione dei layer (*floor* e *roof*) e del perimetro in Nylon White da ciascun campione. Si può notare che l'andamento del modulo elastico per le varie architetture è lo stesso riscontrato durante le prove di trazione. In particolare, il composito (0)₈ presenta sempre il valore di modulo elastico maggiore. Inoltre, la rigidità del composito progressivamente diminuisce al diminuire del numero di layer orientati a 0°.

In seguito alle prove di trazione, sono state osservate le superfici di frattura dei campioni al fine di caratterizzare il meccanismo di rottura. In Figura 4.38 viene mostrata la superficie di frattura dell'Onyx ottenuta al FESEM. È possibile notare come nell'immagine di sinistra ci sia una zona in cui la matrice si è deformata plasticamente con conseguente frattura duttile. Nella micrografia di destra invece è rappresentata una zona del campione in cui vi è stata frattura fragile. Questa diversa modalità di frattura può essere dovuta ad una distribuzione non omogenea delle fibre corte di carbonio all'interno del materiale: nelle zone dove le fibre hanno una maggiore concentrazione, queste hanno impedito la deformazione plastica del polimero.

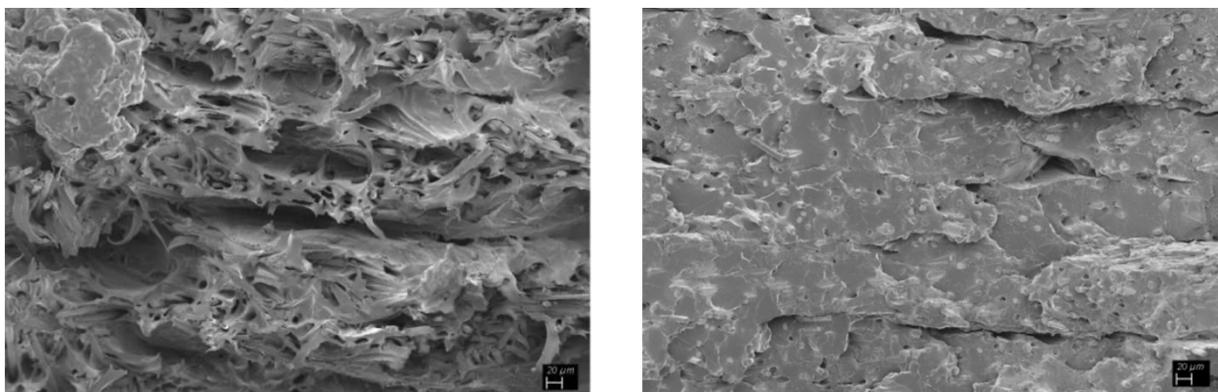


Figura 4.38 Superficie di frattura di un campione di Onyx stampato per FDM: frattura duttile nell'immagine di sinistra e fragile nell'immagine di destra

Un dettaglio della morfologia della superficie di frattura dell'Onyx è riportato in Figura 4.39 (a) dove sono visibili le porosità tra i layer e il fenomeno di pull-out delle fibre corte di carbonio (estrazione della fibra dalla matrice al momento della frattura). In Figura 4.39 (b) è riportata la deformazione plastica della matrice attorno alla fibra: si può notare un buon legame interfacciale tra fibra e polimero.

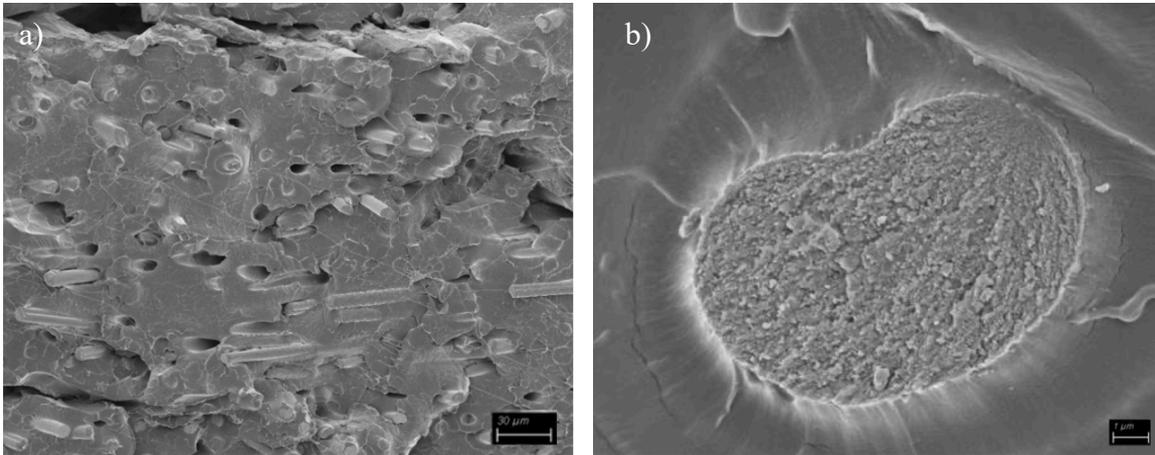


Figura 4.39 Superficie di frattura di un campione di Onyx stampato per FDM con dettagli su (a) porosità tra layer e pull out delle fibre e (b) legame interfacciale fibra-matrice

In Figura 4.40 sono riportati a titolo esemplificativo i provini in composito con fibre continue dopo la prova di trazione. Il composito con architettura $(0)_8$ si è fratturato in diversi pezzi per via delle cricche parallele e perpendicolari all'asse di applicazione del carico (*"splitting fracture"*). I compositi con architetture $(0,90)_{4s}$, $(0, \pm 60)_{3s}$ e $(0,45,90,-45)_{2s}$ si sono fratturati con modalità differente: con frattura perpendicolare per l'architettura $(0,90)_{4s}$ e con frattura a 60° o 45° per le altre.

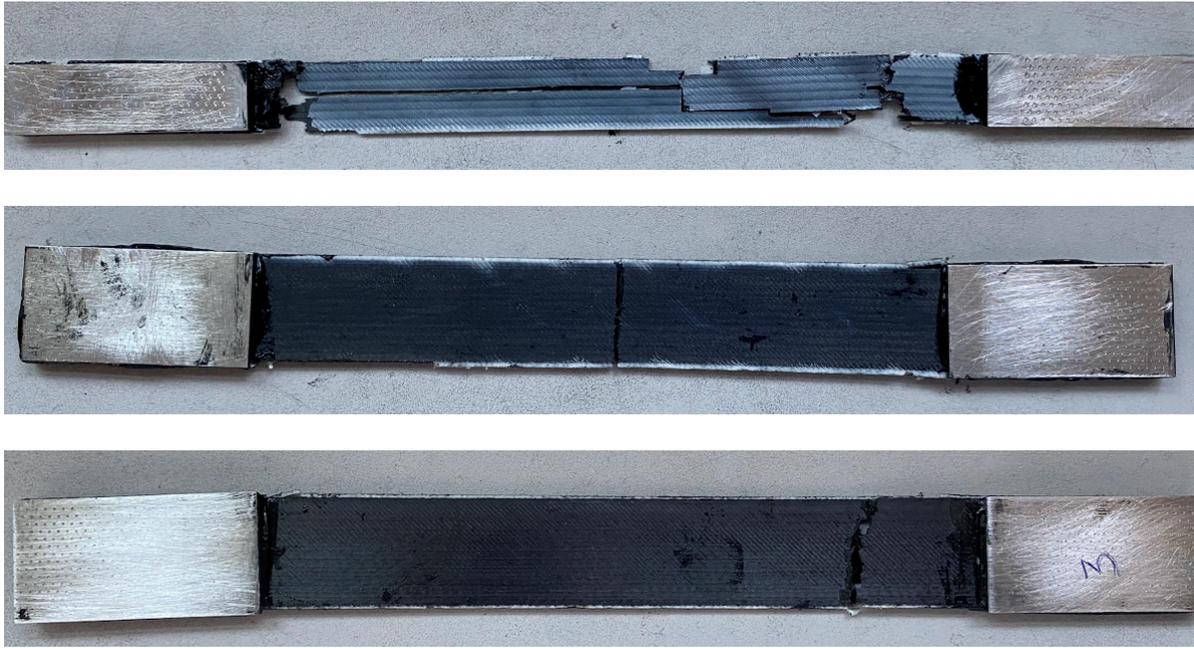


Figura 4.40 Frattura nei compositi con fibre continue: $(0)_8$ in alto, $(0,90)_{4s}$ al centro, $(0, \pm 60)_{3s}$ in basso

Le immagini delle superfici di frattura ottenute allo stereo microscopio sono riportate in Figura 4.41. Si nota come il provino con architettura $(0)_8$ sia caratterizzato da una superficie di frattura perpendicolare alla direzione di applicazione del carico. Sono presenti, inoltre, delle cricche longitudinali, come già evidenziato nella Figura 4.40.

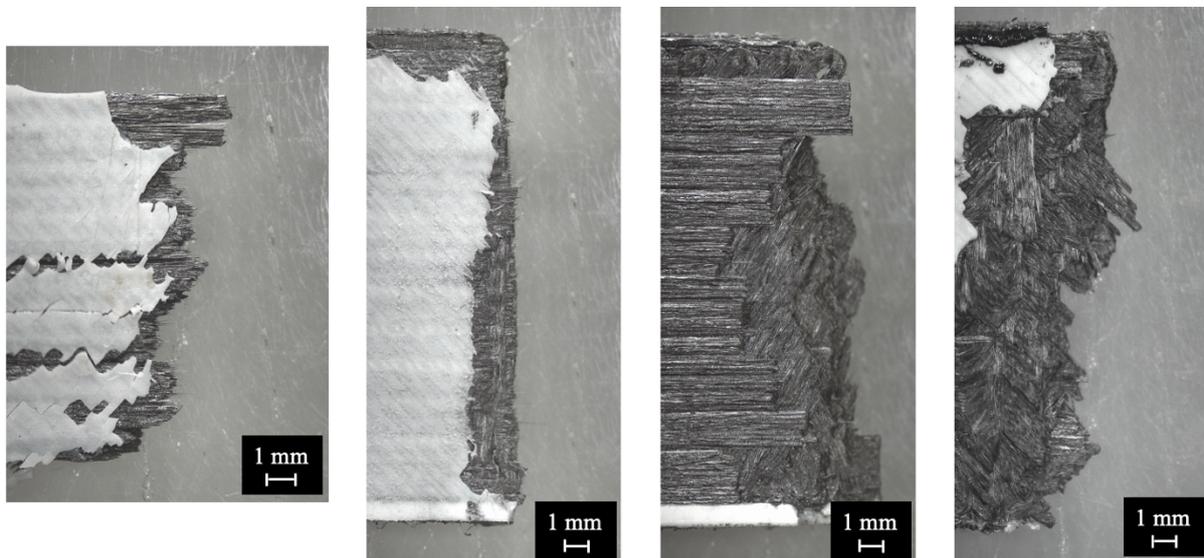


Figura 4.41 Superfici di frattura dei compositi con fibre continue: da sinistra verso destra $(0)_8$, $(0,90)_{4s}$, $(0, \pm 60)_{3s}$ e $(0,45,90,-45)_{2s}$

La frattura del composito $(0,90)_{4s}$ è perpendicolare alla direzione di applicazione del carico.

Le superfici di frattura dei provini con architettura $(0, \pm 60)_{3s}$ e $(0, 45, 90, -45)_{2s}$ presentano importante delaminazione tra i layer la quale può essere ricondotta ad una scarsa adesione tra i layer del composito.

In Figura 4.42 è riportata la superficie di frattura, osservata al SEM, del composito $(0)_8$. Si notano elementi caratteristici come la frattura delle fibre perpendicolarmente al proprio asse, la frattura della matrice e la deformazione plastica della matrice (rispettivamente zone lisce e con protuberanze circolari).

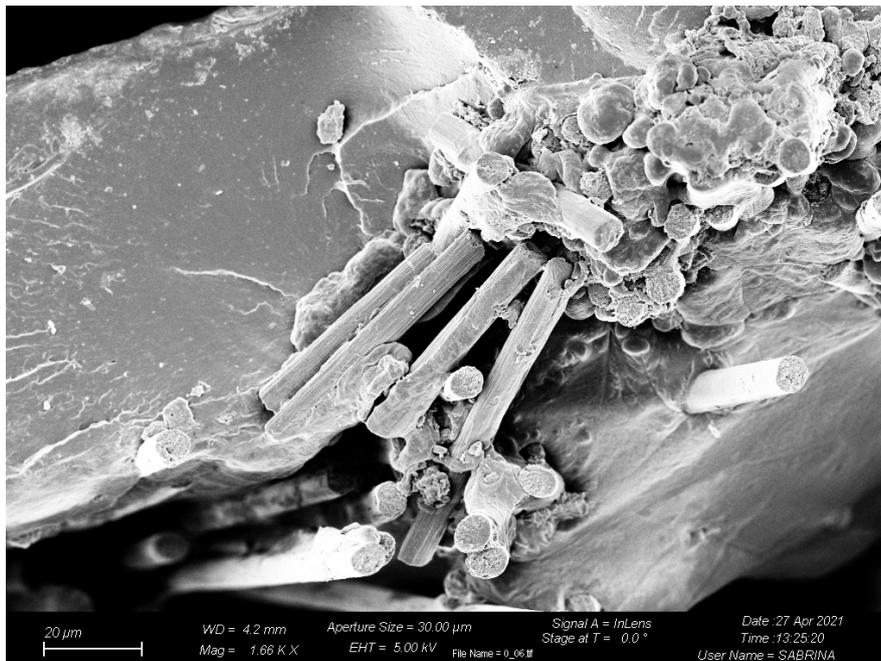


Figura 4.42 Immagine SEM della superficie di frattura composito $(0)_8$

La microstruttura tipica dei compositi con orientazione differente delle fibre nei diversi layer con riferimento al provino con architettura $(0, 90)_{4s}$ è visibile in Figura 4.43, la quale riporta la superficie di frattura del campione. Anche in questo caso è possibile notare la successione dei layer all'interno del campione e la presenza di porosità concentrate all'interfaccia tra i layer successivi.

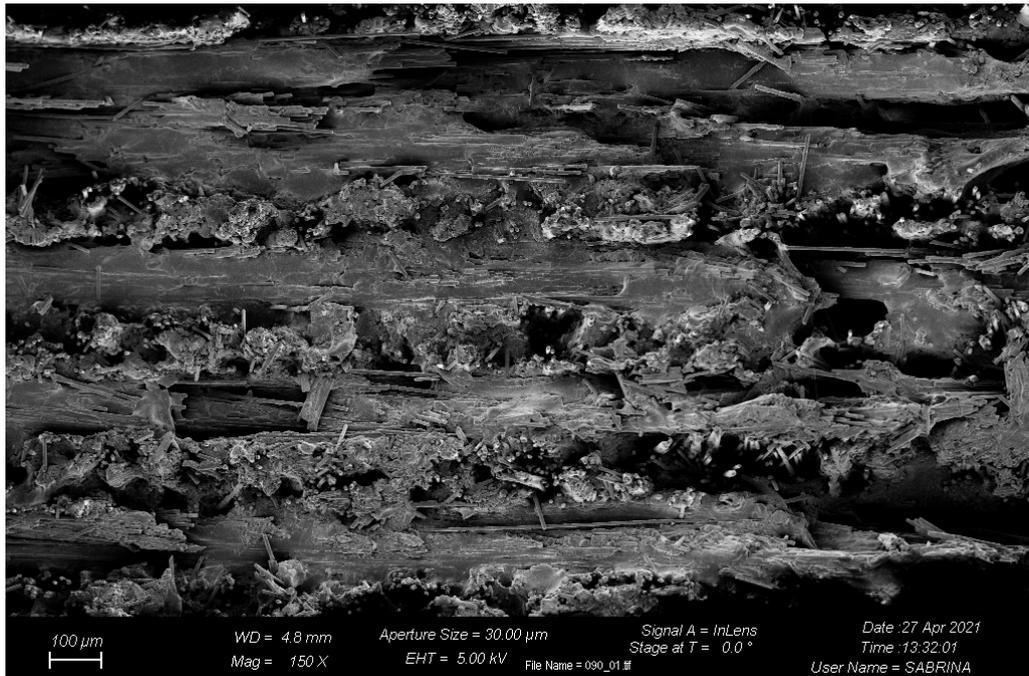


Figura 4.43 Immagine SEM della superficie di frattura composito $(0,90)_{4s}$

Un ingrandimento della superficie di frattura del composito con architettura $(0,90)_{4s}$ è riportato in Figura 4.44: si evidenzia la presenza di deformazione plastica della matrice, debonding delle fibre nei layer con orientazione a 90° e frattura e pull-out delle fibre nei layer con orientazione a 0° .

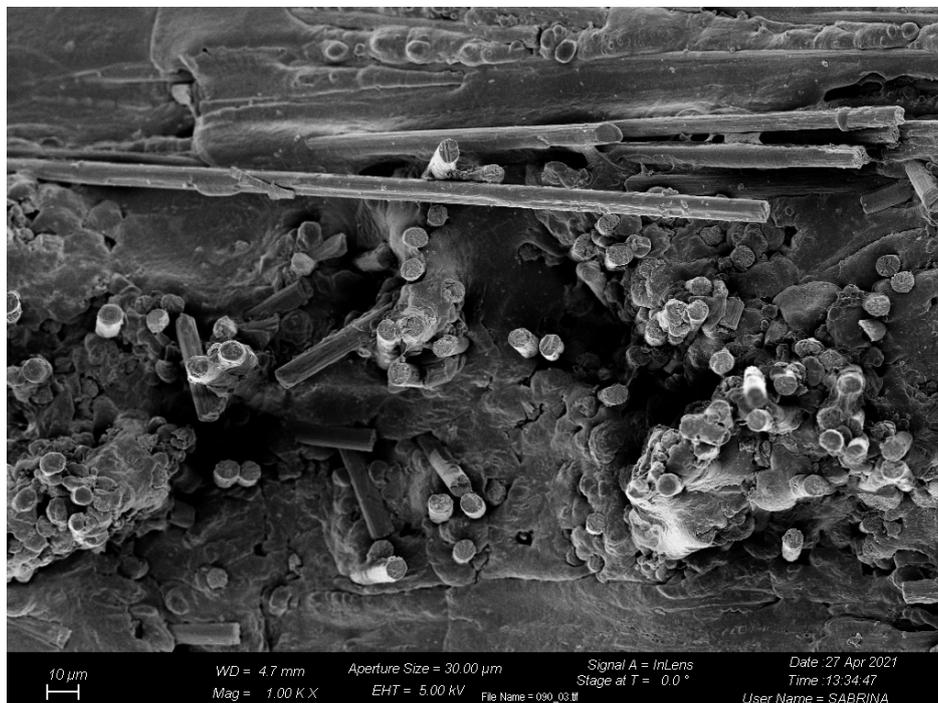


Figura 4.44 Ingrandimento della superficie di frattura del composito con architettura $(0,90)_{4s}$

Un ulteriore dettaglio del composito $(0,90)_{4s}$ è riportato in Figura 4.45 dove si possono osservare le fibre fratturate che presentano residui di matrice polimerica sulla loro superficie. Questa osservazione testimonia una buona adesione fibra-matrice.

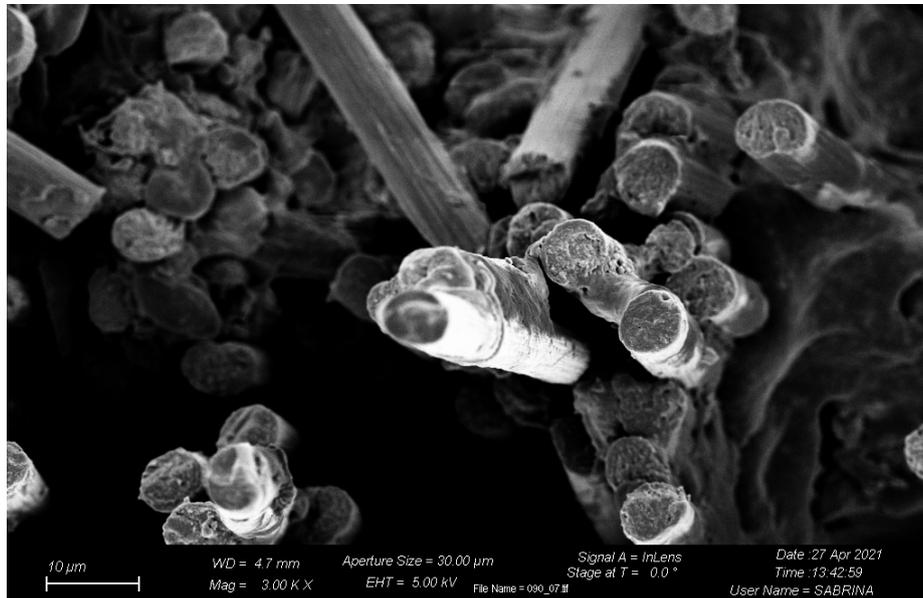


Figura 4.45 Dettaglio della superficie di frattura del composito $(0,90)_{4s}$

Deformazione plastica della matrice, porosità e fibre fratturate con residui di polimero sulla superficie sono gli elementi che caratterizzano anche la superficie di frattura del composito con architettura $(0, \pm 60)_{3s}$. L'immagine SEM di questa superficie di frattura è riportata in Figura 4.46.

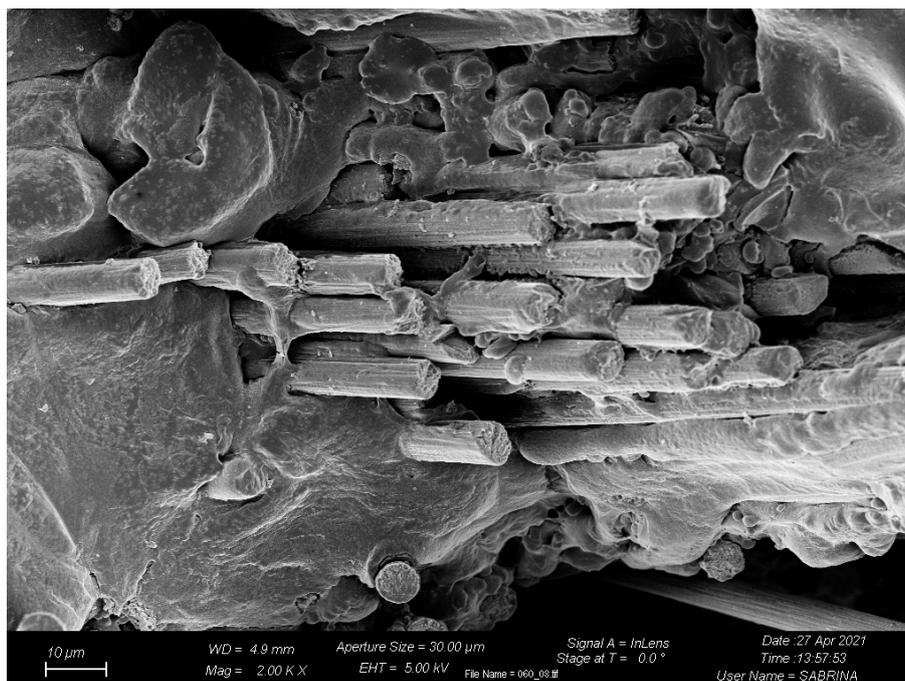


Figura 4.46 Superficie di frattura del composito con architettura $(0, \pm 60)_{3s}$.

Infine, la Figura 4.47 mostra un dettaglio della superficie di frattura del composito con architettura $(0,45,90,-45)_{2s}$ dove alcuni è possibile notare la delaminazione e la porosità tra i diversi layer, la frattura delle fibre e la deformazione plastica della matrice.

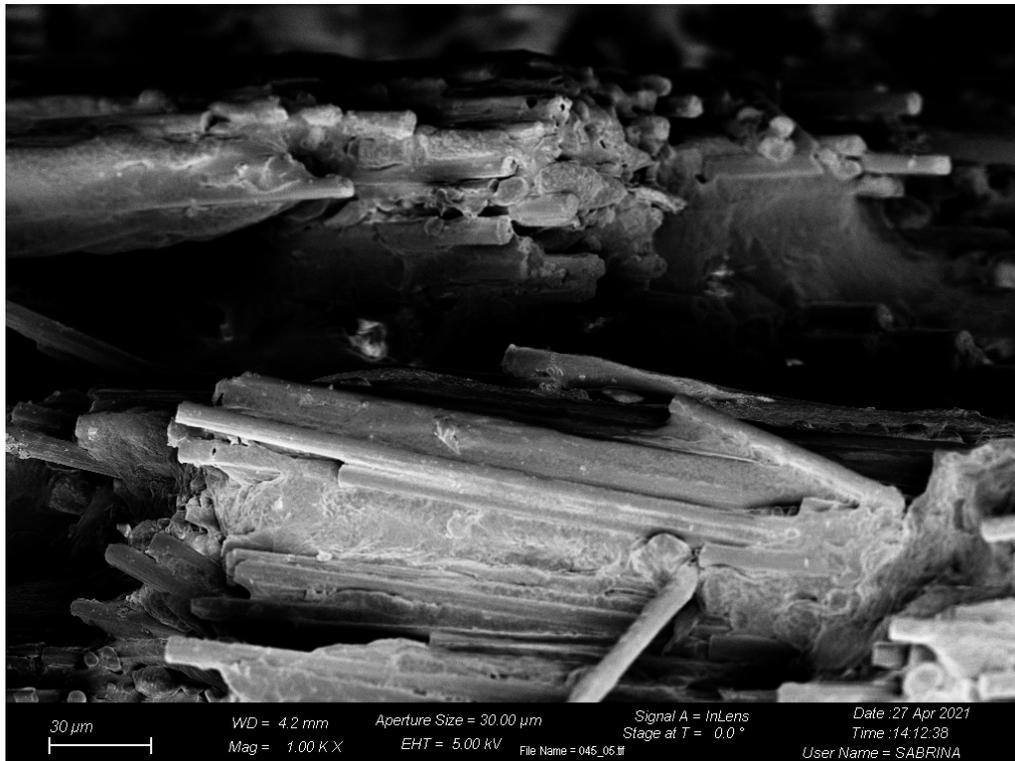


Figura 4.47 Dettaglio della superficie di frattura del composito $(0,45,90,-45)_{2s}$

5. Conclusioni

L'obiettivo del lavoro di tesi è stato quello di studiare la microstruttura e le proprietà meccaniche di compositi a matrice polimerica rinforzati con fibre continue di carbonio prodotti mediante la stampante FDM Markforged Mark Two®.

La prima fase dell'attività sperimentale si è concentrata sulla caratterizzazione dei filamenti utilizzati. Le analisi termiche dei filamenti di Nylon White e di Onyx hanno confermato che entrambi i filamenti sono costituiti da poliammide 6 (PA6) con l'unica differenza che l'Onyx è rinforzato con fibre corte di carbonio.

Risultati diversi sono stati ottenuti per il filamento di fibre continue di carbonio (CFRP). L'analisi calorimetrica ha evidenziato la natura amorfa del polimero in cui sono disperse le fibre continue di carbonio. La temperatura di transizione vetrosa di questo materiale è pari a 127°C. L'insieme dei risultati ottenuti dall'analisi calorimetrica e dalla spettroscopia FT-IR ha permesso di ipotizzare che le fibre continue di carbonio siano disperse in una poliammide semi aromatica amorfa, appartenente alla famiglia delle polifalammidi (PPA). Questa matrice è quindi diversa dalla PA6 presente nei filamenti di Nylon White e Onyx.

L'analisi di immagine del filamento di fibre di carbonio ha evidenziato la presenza di circa 1000 fibre continue disperse nel polimero per una percentuale in volume pari al 36%, confermata dalle analisi termo gravimetriche. Inoltre, le micrografie ottenute al microscopio ottico hanno evidenziato una distribuzione non uniforme delle fibre di carbonio all'interno del filamento: ci sono zone con alta concentrazione di fibre e zone in cui è presente solo la matrice polimerica. Questa distribuzione eterogenea è dovuta al processo di impregnazione delle fibre e può causare proprietà meccaniche inferiori nel composito. Ad eccezione del Nylon White, un modesto contenuto di porosità è presente sia nel filamento di fibre di carbonio (1.3%) che in quello di Onyx (1.7%).

La caratterizzazione meccanica ha confermato che l'aggiunta di fibre di carbonio nel filamento di Onyx comporta un aumento della rigidità del materiale. I filamenti di Nylon White e Onyx presentano un comportamento duttile mentre la curva sforzo deformazione del filamento CFRF è lineare elastica e termina con la frattura fragile del campione.

La seconda fase dell'attività sperimentale ha riguardato la caratterizzazione dei campioni prodotti mediante FDM. I provini di Nylon White e Onyx sono stati stampati secondo un'orientazione $\pm 45^\circ$. I compositi rinforzati con fibre continue sono state prodotti con le architetture $(0)_8$, $(0, 90)_{4s}$, $(0, 45, 90, -45)_{2s}$ e $(0, \pm 60)_{3s}$ per valutare l'effetto dell'orientazione delle fibre sulle proprietà meccaniche, sulla microstruttura e sulla presenza di difetti nei compositi.

La caratterizzazione morfologica ha evidenziato la presenza, in tutti i campioni stampati, di caratteristiche microstrutturali intrinseche al processo di manifattura additiva usato. Nel Nylon White è possibile definire i filamenti estrusi adiacenti tra loro e i layer successivi. La porosità regolare e di forma triangolare concentrata tra questi filamenti adiacenti (0.5%) è riconducibile al pattern di stampa utilizzato. L'Onyx presenta un maggiore contenuto di una porosità (5.6%), con pori di forma allungata concentrati all'interfaccia tra i layer.

Nei compositi rinforzati con fibre continue è visibile la successione dei layer nei campioni all'interno dei quali la disposizione delle fibre segue l'architettura selezionata. È stata rilevata una distribuzione non omogenea nelle fibre all'interno dei diversi layer, con la presenza di zone

ricche di fibre e altre in cui è presente solamente matrice. Questa distribuzione eterogenea delle fibre all'interno del composito è riconducibile alla morfologia dei filamenti di partenza. Questa distribuzione disomogenea delle fibre può comportare la concentrazione degli sforzi in alcune aree del materiale con la conseguente riduzione delle proprietà meccaniche del composito.

In tutti i compositi rinforzati con fibre continue è presente una grande quantità di pori (11%). Essi hanno forma irregolare e si concentrano all'interfaccia tra layer successivi e filamenti adiacenti. A differenza della distribuzione non omogenea delle fibre, la presenza di porosità è riconducibile in larga parte alle caratteristiche intrinseche del processo di stampa FDM. In particolar modo, essa può essere determinata dall'assenza di un processo di compattazione dei filamenti che causa una scarsa adesione tra i layer. Inoltre, la formazione di porosità tra filamenti adiacenti può essere anche attribuita al raffreddamento non controllato dei filamenti depositati sul letto di stampa. Al diminuire della temperatura i filamenti estrusi solidificano rapidamente: per questo motivo la diffusione tra le aree di contatto dei filamenti viene ostacolata e il consolidamento non è completo.

La caratterizzazione meccanica ha confermato un netto miglioramento delle proprietà meccaniche del composito rispetto al polimero termoplastico grazie alla presenza delle fibre continue di carbonio che portano ad alti valori di modulo elastico e resistenza a trazione e un ridotto allungamento a rottura. Infatti, a differenza dei provini in Nylon White e Onyx, che presentano comportamento duttile, i compositi con fibre continue hanno un comportamento lineare elastico.

Il composito con fibre disposte tutte nella direzione di applicazione del carico presenta le migliori proprietà meccaniche con un valore di modulo elastico pari a 49 GPa e una resistenza a trazione di 597 MPa. Per le altre architetture si è osservata una progressiva diminuzione delle proprietà meccaniche al diminuire del numero di layer con fibre con orientazione a 0°.

Lo studio delle superfici di frattura dei compositi al FESEM ha confermato la presenza di porosità all'interno dei campioni. Sono stati rilevati fenomeni di debonding e pull-out delle fibre, riconducibili a un'adesione fibra-matrice non ottimale. Inoltre, le superfici di frattura dei provini con le architetture più complesse ((0, 45, 90, -45)_{2s} e (0, ±60)_{3s}) presentano una forte delaminazione tra i layer dovuta alla scarsa coesione tra questi ultimi.

Infine, al fine di prevedere le proprietà meccaniche dei compositi è stata applicata la regola delle miscele modificata con il coefficiente di Krenchel e il termine $(1-V_p^2)$ per valutare l'effetto della porosità. Questo metodo, derivato da quelli utilizzati nei laminati compositi prodotti con tecniche tradizionali, ha restituito dei valori di modulo elastico simili a quelli ottenuti sperimentalmente, ma sovrastima la resistenza a rottura. Quest'ultima differenza è probabilmente dovuta alla scarsa adesione tra layer e all'influenza della porosità nella formazione e crescita delle cricche.

Questa attività di tesi ha quindi evidenziato come i compositi con fibre continue prodotti con tecnologia FDM presentino una microstruttura peculiare che li differenzia da quelli prodotti con tecnologie tradizionali. Queste caratteristiche e l'architettura dei compositi influenzano il comportamento meccanico dei provini. Modelli più complessi, come il "Volume Averaging Method" o la teoria classica dei laminati potrebbero essere utili per prevedere con maggiore precisione le proprietà meccaniche dei compositi. Inoltre, studi più approfonditi sull'influenza della porosità sul comportamento meccanico ad impatto e a fatica di questi materiali sono importanti per diverse applicazioni strutturali.

Bibliografia

1. SAP, s.d. *Cos'è la Industry 4.0?*. [Online] Available at: <https://www.sap.com/italy/insights/what-is-industry-4-0.html> [Accessed Marzo 2021].
2. Dev, M. & Leonie, S.-K., 2021. *In-depth: Industry 4.0 2021, Statista digital Market Outlook*, s.l.: Statista.
3. Li, Y. et al., 2017. *Additive Manufacturing of Metals: The Technology, Materials, Design and Production*. Prima edizione a cura di s.l.:Springer International Publishing.
4. Induvation , s.d. *LA QUARTA RIVOLUZIONE INDUSTRIALE*. [Online] Available at: <https://www.induvation.it/industria-4-0/> [Accessed Marzo 2021].
5. Gebhardt, A. & Hötter, J.-S., 2016. *Additive Manufacturing: 3D Printing for Prototyping and Manufacturing*. Prima edizione a cura di Munich: Hanser Publications.
6. Seyam, A.F. M., Mathur, K. & Kabir, S. M. F., 2020. A critical review on 3D printed continuous fiber-reinforced composites: History, mechanism, materials and properties. *Composite Structures*, 232 (111476), pp. 24.
7. Bandyopadhyay, A. & Bose, S., 2016. *ADDITIVE MANUFACTURING*. Prima edizione a cura di Boca Raton, London, New York: CRC Press of the Taylor & Francis Group.
8. Campbell, I., Bourell, D. & Gibson, I., 2012. Additive manufacturing: rapid prototyping comes of age. *Rapid Prototyping Journal*, 18(4), pp. 255-258.
9. Anusci, V., 2021. *Wohlers Report 2021 finds 7.5% growth in the AM industry*. [Online] Available at: <https://www.3dprintingmedia.network/new-wohlers-report-2021-finds-7-5-growth-in-additive-manufacturing-industry/> [Accessed Maggio 2021].
10. Grand View Research, 2020. *Metal 3D Printing Market Size, Share & Trends Analysis Report By Component (Hardware, Software, Services), By Technology, By Software, By Application, By Vertical, By Region, And Segment Forecasts, 2020 - 2027*. [Online] Available at: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/metal-3d-printing-market> [Accessed Maggio 2021].
11. Tofail, S. A. et al., 2018. Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities. *Materials Today*, 21(1), pp. 22-37.
12. Balasubramanian, K. & Senthilkumar, V., 2020. *Additive Manufacturing Applications for Metals and Composites*. Prima edizione ed. Hershey: IGI Global.
13. Shanmugam, V. et al., 2021. The mechanical testing and performance analysis of polymer-fibre composites prepared through the additive manufacturing. *Polymer Testing*, 93(106925), pp. 1-18.
14. 3D printing.com, 2020. *3D printing and Formula 1*. [Online] Available at: <https://3dprinting.com/news/3d-printing-and-formula-1/> [Accessed Maggio 2021].
15. Industria Italiana, 2020. *Avio Aero (Ge): remanufacturing dei motori aerei con la stampa 3d*. [Online] Available at: <https://www.industriaitaliana.it/avio-aero-ge-remanufacturing-aeronautica-stampa-3d-additive-repair-laser-deposition-cold-spray-industria/> [Accessed Maggio 2021].

16. Tuan Rahim, T. N. A., Abdullah, A. M. & Akil, H., 2019. Recent Developments in Fused Deposition Modeling-Based 3D Printing of Polymers and Their Composites. *Polymers Reviews*, 59(4), pp. 589-624.
17. Melenka, G. W. et al., 2016. Evaluation and prediction of the tensile properties of continuous fiber-reinforced 3D printed structures. *Composite Structures*, Volume 153, pp. 866–875.
18. Turner, B. N., Strong, R. & Gold, S. A., 2014. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling. *Rapid Prototyping Journal*, 20(3), pp. 192–204.
19. Ning, F., Cong, W., Hu, Y. & Wang, H., 2017. Additive manufacturing of carbon fiber-reinforced plastic composites using fused deposition modeling: Effects of process parameters on tensile properties. *Journal of Composite Materials*, 51(4), p. 451–462.
20. Turner, B. N., Strong, R. & Gold, S. A., 2015. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: II. Materials, dimensional accuracy, and surface roughness. *Rapid Prototyping Journal*, 21(3), p. 250–261.
21. Mohamed, O. A., Masood, S. H. & Bhowmik, J. L., 2015. Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects. *Advances in Manufacturing* , 3(1), pp. 42-52.
22. Ahn, S. et al., 2002. Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS. *Rapid Prototyping Journal*, 8(4), pp. 248-257.
23. Melenka, G. W.; Schofield, J. S.; Dawson, M. R.; Carey, J. P., 2015. Evaluation of dimensional accuracy and material properties of the makerbot 3D desktop printer, *Rapid Prototyping Journal*, 21(5), 618–627.
24. Tymrak, B. M.; Kreiger, M.; Pearce, J. M., 2014. Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-D printers under realistic environmental conditions, *Materials & Design*, 58, 242–246.
25. Sood, A. K.; Ohdar, R. K.; Mahapatra, S. S., 2009. Improving dimensional accuracy of fused deposition modelling processed part using grey Taguchi method, *Materials & Design*, 30, 4243–4252.
26. Lanzotti, A.; Grasso, M.; Staiano, G.; Martorelli, M., 2015. The impact of process parameters on mechanical properties of parts fabricated in PLA with an open-source 3-D printer, *Rapid Prototyping Journal*, 21(5), 604–617.
27. Mohamed, O. A. et al., 2017. Characterization and dynamic mechanical analysis of PC-ABS material processed by fused deposition modelling: an investigation through I-optimal response surface methodology, *Measurement*, 107, 128–141.
28. Aliheidari, N.; Tripuraneni, R.; Ameli, A.; Nadimpalli, S., 2017. Fracture resistance measurement of fused deposition modeling 3D printed polymers, *Polymer Testing*, 60, 94–101.
29. Saeed, K. et al., 2021. Predication of the in-plane mechanical properties of continuous carbon fibre reinforced 3D printed polymer composites using classical laminated-plate theory. *Composite Structures*, 259(1), pp. 1-8.
30. Mohammadzadeh, M., A. Imeri, A. & Fidan, I. M., 2019. 3D printed fiber reinforced polymer composites - Structural analysis. *Composites Part B*, Volume 175, pp. 1-6.

31. Bettini, P., Alitta, G., Sala, G. & Di Landro, L., 2017. Fused Deposition Technique for Continuous Fiber Reinforced Thermoplastic. *Journal of Materials Engineering and Performance*, Volume 26, p. 843–848.
32. Yasa, E. & Ersoy, K., 2018. Additive Manufacturing of Polymer Matrix Composites. In: M. Kushan, ed. *Aircraft Technology*. s.l.:Intechopen, pp. 147-169.
33. Naranjo-Lozada, J., et al., 2019. Tensile properties and failure behavior of chopped and continuous carbon fiber composites produced by additive manufacturing. *Additive Manufacturing*, Volume 26, pp. 227-241.
34. Dickson, A. N., Abourayana, H. M. & Dowling, D. P., 2020. 3D Printing of Fibre-Reinforced Thermoplastic Composites Using Fused Filament Fabrication—A Review. *Polymers*, 12 (2188), pp. 1-18.
35. Love, L.J., et al., 2014. The importance of carbon fiber to polymer additive manufacturing. *Journal of Materials Research*, 29 (17), pp. 1893-1898.
36. Ning, F., et al., 2015. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling. *Composites Part B*, 80, pp. 369-378.
37. Tekinalp, H.L., et al., 2014. Highly oriented carbon fiber-polymer composites via additive manufacturing. *Composites Science and Technology*, 105, pp. 144-150.
38. He, Q., Wang, H., Fu, K., Ye, L., 2020. 3D printed continuous CF/PA6 composites: Effect of microscopic voids on mechanical performance. *Composites Science and Technology*, 191, pp. 1-9.
39. Chabaud, G., et al., 2019. Hygromechanical properties of 3D printed continuous carbon and glass fibre reinforced polyamide composite for outdoor structural applications. *Additive Manufacturing*, 26, pp. 94-105.
40. Iragi, M., Pascual-Gonzalez, C., Esnaola, A., Lopes, C. S., Aretxabaleta, L., 2019. Ply and interlaminar behaviors of 3D printed continuous carbon fiber reinforced thermoplastic laminates, effects of processing conditions and microstructure. *Additive Manufacturing*, 30, pp. 1-12.
41. Markforged, 2020. *Nylon White*. [Online] Available at: <https://support.markforged.com/portal/s/article/Nylon-White> [Accessed May 2021].
42. Markforged, 2020. *MATERIAL DATASHEET*. [Online] Available at: <http://static.markforged.com/downloads/composites-data-sheet.pdf> [Accessed May 2021].
43. Markforged, 2020. *Introducing Our New Markforged Material: Onyx*. [Online] Available at: <https://markforged.com/resources/blog/introducing-our-new-markforged-material-onyx> [Accessed April 2021].
44. Markforged, 2020. *Carbon Fiber*. [Online] Available at: <https://markforged.com/materials/continuous-fibers/continuous-carbon-fiber> [Accessed May 2021].
45. Markforged, 2020. *Mark Two - Flagship Continuous Fiber Composite 3D Printer, built to revolutionize your manufacturing operation*. [Online] Available at: <https://markforged.com/3d-printers/mark-two> [Accessed May 2021].
46. MARK, G. T. & GOZDZ, A. S., 2015. *THREE DIMENSIONAL PRINTER WITH COMPOSITE FLAMENT FABRICATION*. USA, Patent No. 2015/0108677.

47. Žmindak, M. et al., 2020. Finite element simulation of tensile test of composite materials manufactured by 3D printing. *Materials Science and Engineering*, 776(012082), pp. 1-12.
48. Caminero, A. M., et al., 2018. Interlaminar bonding performance of 3D printed continuous fibre reinforced thermoplastic composites using fused deposition modelling. *Polymer Testing*, Volume 65, pp. 415-423.
49. Langnau, L., 2017. *What is Continuous Fiber Fabrication (CFF)?*. [Online] Available at: <https://www.makepartsfast.com/continuous-fiber-fabrication-cff/> [Accessed April 2021].
50. Dickson, A. N., Barry, J. N., McDonnell, K. A. & Dowling, D. P., 2017. Fabrication of continuous carbon, glass and Kevlar fibre reinforced polymer composites using additive manufacturing. *Additive Manufacturing*, Volume 16, pp. 146-152.
51. Greco, R., Nicolais, L., 1976. Glass transition temperature in nylons. *Polymer*, 17 (12), pp. 1049–1053.
52. Peng, Y., Yiyun, W., Wang, K., Guangjun, G., Ahzi, S., 2019. Synergistic reinforcement of polyamide-based composites by combination of short and continuous carbon fibers via fused filament fabrication. *Composite Structures*, 207, pp. 232–239.
53. Madsen, B., Lilholt, H., 2003. Physical and mechanical properties of unidirectional plant fibre composites—an evaluation of the influence of porosity. *Composites Science and Technology*, (63), pp. 1265-1272

Ringraziamenti

Eccomi giunta alla fine di questo lavoro di tesi e del mio percorso universitario. Sono stati anni lunghi e pieni di studio, tra soddisfazioni, delusioni e qualche incidente di percorso ma sento di essere cresciuta sia dal punto di vista accademico che umano.

Desidero ringraziare il Dottor Federico Lupone per avermi guidata in questa attività sperimentale, per l'infinita disponibilità, pazienza e per tutta la conoscenza che mi ha trasmesso in questi mesi.

Grazie ai miei genitori, che in questi anni mi hanno sostenuta, supportata, spronata e che hanno permesso la realizzazione di tutto ciò.

Grazie a Maria Rosaria e Valeria, per essermi state costantemente accanto, di persona e no, per avermi aiutata nei periodi più difficili, quando credevo di non farcela e volevo mandare tutto all'aria. Grazie anche per tutte le risate e i bei momenti passati insieme.

Infine, ringrazio le mie amiche che nonostante le distanze mi sono state sempre vicine.

Grazie a tutti, senza di voi non ce l'avrei mai fatta.