

**POLITECNICO DI TORINO**

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Caratteristiche termo-meccaniche e micro-  
strutturali di materiali polimerici realizzati  
mediante Additive Manufacturing**



**Relatore**

prof. Claudio Francesco Badini

**Correlatore**

dott. Vito Guido Lambertini

**Candidato**

Marialuisa Geramo

Ottobre 2017

## Indice

1. Introduzione	1
2. Lo stato dell'arte	2
2.1 Dal Rapid Prototyping all'Additive Manufacturing	2
2.1.1 Fused Deposition Modeling (FDM)	7
2.1.1.1 Materiali	8
2.1.1.2 Apparato FDM	9
2.1.1.3 Processo FDM	9
2.1.1.4 Influenza dei parametri di processo	10
2.1.2 Selective Laser Sintering (SLS)	16
2.1.2.1 Apparato SLS	18
2.1.2.2 Materiali	18
2.1.2.3 Meccanismo di sinterizzazione	20
2.1.2.4 Proprietà intrinseche ed estrinseche delle polveri	21
2.1.2.5 Riciclo delle polveri	23
2.1.2.6 Influenza dei parametri di processo	25
2.2 Confronto tra Additive Manufacturing e stampaggio a iniezione	26
2.2.1 Lo stampaggio a iniezione	26
2.2.2 Volumi di produzione e costi	28
2.2.3 Tempi di processo	29
2.2.4 Qualità estetica	29
2.3 Il ruolo dei polimeri nell'industria automobilistica	31
2.3.1 ABS (Acrilonitrile-Stirene-Butadiene)	32
2.3.2 ASA (Acrilonitrile-Stirene-Acrlato)	33
2.3.3 Poliammidi	33
2.3.4 Polietereimmidi (ULTEM)	36
2.3.5 Materiali polimerici compositi	37
2.3.5.1 Processi produttivi tradizionali	37
3. Materiali e metodi	38
3.1 Materiali utilizzati	38
3.1.1 ABS M-30	38
3.1.2 ULTEM 9085	39
3.1.3 ASA	39
3.1.4 DuraForm GF	39
3.1.5 TECHNYL XP 1537/A	40

3.2 Fabbricazione dei provini	40
3.2.1 Provini FDM	42
3.2.1.1 Crescita dei provini nelle direzioni A1 (XY) e B1 (YX)	43
3.2.1.2 Crescita dei provini nelle direzioni A2 (XZ) e B2 (YZ)	44
3.2.1.3 Crescita dei provini nelle direzioni C1 (XY) e C2 (YX)	45
3.2.2 Provini SLS	46
3.3 Strumenti e metodi di caratterizzazione	47
3.3.1 Caratterizzazione meccanica	47
3.3.1.1 Prove di trazione statiche	47
3.3.1.2 Prove di trazione dinamiche	47
3.3.2 Caratterizzazione micro-strutturale	48
3.3.2.1 Microscopio ottico e stereomicroscopio	48
3.3.2.2 XRD (X-Ray Diffraction)	48
3.3.3 Caratterizzazione termica	49
3.3.3.1 Termogravimetria	49
3.3.3.2 Calorimetria differenziale a scansione	49
4. Risultati sperimentali e discussione dei dati	50
4.1 Caratterizzazione dei provini FDM	50
4.1.1 Dipendenza della qualità estetica dalla direzione di crescita	50
4.1.2 Dipendenza delle proprietà meccaniche dalla direzione di crescita	51
4.1.2.1 Prove di trazione statiche ABS M-30	52
4.1.2.2 Prove di trazione statiche ULTEM 9085	55
4.1.2.3 Prove di trazione statiche ASA	58
4.1.3 Allungamento a rottura anomalo in funzione della temperatura	61
4.1.3.1 Confronto tra le tre temperature ABS M-30	61
4.1.3.2 Confronto tra le tre temperature ULTEM 9085	65
4.1.3.3 Confronto tra le tre temperature ASA	68
4.2 Caratterizzazione dei provini SLS	70
4.2.1 Dipendenza delle proprietà meccaniche dalla direzione di crescita	70
4.2.1.1 Prove di trazione statiche DuraForm GF	70
4.2.1.2 Prove di trazione statiche TECHNYL XP 1537/A	73
4.2.2 Dipendenza delle proprietà meccaniche dalla temperatura	76
4.2.2.1 Confronto tra le tre temperature DuraForm GF	76
4.2.2.2 Confronto tra le tre temperature TECHNYL XP 1537/A	80
4.2.3 Confronto tra DuraForm GF e TECHNYL XP 1537/A	83

4.3 Comportamento dei provini FDM ed SLS all'aumentare della velocità di trazione	85
4.3.1 Prove di trazione dinamiche ABS M-30	86
4.3.2 Prove di trazione dinamiche ULTEM 9085	87
4.3.3 Prove di trazione dinamiche DuraForm GF	90
4.3.4 Prove di trazione dinamiche TECHNYL XP 1537/A	90
4.4 Confronto tra provini FDM ed SLS	92
4.5 Confronto con provini stampati ad iniezione	93
4.5.1 Confronto tra ABS M-30 e ABS stampato ad iniezione	94
4.6 Caratterizzazione micro-strutturale	96
4.6.1 Struttura campioni FDM	96
4.6.1.1 Direzioni XY e YX	96
4.6.1.2 Direzioni XZ e YZ	98
4.6.1.3 Direzioni ZX e ZY	100
4.6.2 Morfologia del filler vetroso nei campioni ottenuti mediante SLS	102
4.6.2.1 DuraForm GF	102
4.6.2.2 TECHNYL XP 1537/A	102
4.6.3 XRD (X-Ray Diffraction)	104
4.6.3.1 DuraForm GF	104
4.6.3.2 TECHNYL XP 1537/A	105
4.7 Caratterizzazione termica	105
4.7.1 Termogravimetria	105
4.7.1.1 ABS M-30	106
4.7.1.2 ULTEM 9085	107
4.7.1.3 ASA	108
4.7.1.4 DuraForm GF	109
4.7.1.5 TECHNYL XP 1537/A	110
4.7.2 Calorimetria differenziale a scansione	111
4.7.2.1 DuraForm GF	111
4.7.2.2 TECHNYL XP 1537/A	113
5. Conclusioni	115
Lista degli acronimi	118
Lista dei simboli	120
Bibliografia	121
Ringraziamenti	128



# 1. Introduzione

Il presente lavoro di tesi svolto, nell'ambito della collaborazione tra FCA e Politecnico di Torino, presso il Centro Ricerche Fiat, in sede Mirafiori, nel reparto *Polymers & Glass Smart Materials Lab*, nasce dalla volontà e dall'esigenza di introdurre, per la produzione di componenti auto, le tecnologie definite di "Additive Manufacturing", sviluppatesi negli ultimi 20 anni e che nell'ultimo decennio stanno pian piano diventando parte integrante del modo di produrre delle più grandi aziende leader in numerosi settori, in particolare in campo automobilistico e aeronautico.

L'utilizzo dell'Additive Manufacturing consente una riduzione dei pesi, obiettivo fondamentale nel settore automotive, non solo grazie alle minori densità dei componenti ( che però si traduce anche nella diminuzione delle proprietà meccaniche), ma anche grazie all'integrazione di più parti, eliminando la necessità di assemblaggio.

Inoltre le numerose potenzialità di tali tecnologie rendono possibile l'idea di realizzare a costi ridotti componenti unici, personalizzati, in volumi produttivi estremamente ridotti, eliminando i costi relativi a numerose fasi di progettazione di modelli, impianti, oltre che di manodopera.

In particolare la tecnologia AM consentirebbe di produrre con tempi e costi limitati componenti di modelli in edizione limitata o altamente personalizzati, come nel caso di veicoli delle forze dell'ordine, partendo direttamente dal modello CAD, senza la necessità di produrre stampi che avrebbero un limitato utilizzo. Sarebbe inoltre possibile evitare l'immagazzinamento di pezzi di ricambio di automobili, spesso fuori produzione, grazie alla possibilità di stampare l'oggetto di interesse solo quando richiesto.

È stato condotto uno studio sulle tecnologie FDM (Fused Deposition Modeling) ed SLS (Selective Laser Sintering) sia dal punto di vista dei parametri di processo e della loro influenza sulle prestazioni del prodotto finale, sia dal punto di vista dei materiali disponibili.

Considerando il differente comportamento di uno stesso materiale formato per stampaggio ad iniezione e per stampa 3D, lo scopo principale del lavoro di tesi è stato quello di mettere a punto una metodologia di realizzazione e caratterizzazione dei materiali, con particolare riferimento al comportamento meccanico. L'elevata anisotropia è una caratteristica intrinseca dei componenti realizzati mediante tecnologie additive: è necessaria, dunque, una mappatura delle proprietà meccaniche che tenga conto della direzione di crescita nello spazio dell'oggetto.

A tal proposito, sono stati stampati mediante tecnologie FDM ed SLS provini ISO 527/A di una serie di materiali termoplastici che trovano largo impiego nel settore automotive, tra cui ABS, ASA, ULTEM e compositi a matrice poliammidica con rinforzante in vetro.

I provini sono stati stampati in 6 diverse direzioni di crescita ed è stato studiato il comportamento meccanico, attraverso prove di trazione statiche e dinamiche, a tre diverse temperature.

È stato possibile effettuare numerose considerazioni, osservando i grafici stress-strain relativi alle prove di trazione, riguardanti la forte dipendenza di modulo elastico, resistenza a trazione e allungamento a rottura dalla direzione di crescita: sono stati osservati comportamenti analoghi in tutte le prove indipendentemente dalla tecnologia utilizzata e dal materiale.

Dai risultati delle prove di trazione risulta sempre evidente che esiste una direzione di crescita migliore e una peggiore in termini di resistenza meccanica, a cui corrisponde un peggioramento delle proprietà fino al 20%.

Risultati interessanti sono stati ottenuti anche osservando il comportamento dei provini di varia natura in funzione della temperatura di prova: sono stati osservati comportamenti

anomali nei provini stampati con tecnologia FDM per quanto riguarda l'allungamento a rottura.

Il diverso comportamento dei materiali ottenuti con queste tecnologie innovative sia dal punto di vista dell'anisotropia delle proprietà che delle minori resistenze meccaniche rispetto al tradizionale componente stampato ad iniezione, e la possibilità di realizzare componenti di forma complessa riducendo il numero di giunzioni, richiede una rivisitazione del design e nuovi calcoli strutturali dei componenti da parte dei progettisti. È quindi fondamentale una collaborazione sinergica tra ingegneria dei materiali e dello sviluppo del prodotto.

Nei vari capitoli saranno presentate le caratteristiche principali delle tecnologie additive, in particolare sarà approfondito lo studio delle tecnologie FDM ed SLS, i vantaggi e i limiti di queste ultime rispetto alle tecnologie tradizionali.

Saranno riportati i risultati delle prove di trazione effettuate su provini in ABS M30, ASA e ULTEM 9085, forniti da Stratasys, realizzati con tecnologia FDM e su due tipologie di provini in materiale composito con matrice poliammidica realizzati mediante tecnologia SLS: DuraForm GF, fornito da 3D System, e TECHNYL XP 1537/A, fornito da Solvay.

Per comprendere in che modo il comportamento meccanico dipenda dalla struttura dei provini, che differisce nelle diverse direzioni di crescita, è stata effettuata una caratterizzazione micro strutturale.

I provini sono stati caratterizzati anche dal punto di vista termico mediante termo gravimetria e calorimetria differenziale a scansione.

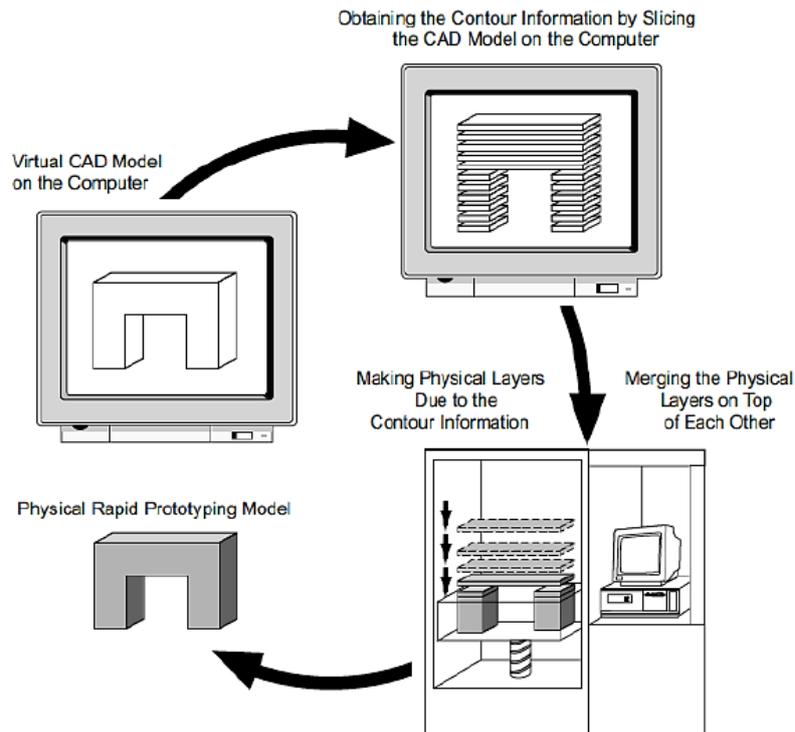
## **2. Lo stato dell'arte**

### ***2.1 Dal Rapid Prototyping all'Additive Manufacturing***

In un mercato di produzione manifatturiera altamente competitivo, in cui la richiesta del cliente cambia continuamente e la complessità dei prodotti aumenta, diventa fondamentale focalizzarsi sulla riduzione dei tempi di produzione e sull'ottimizzazione della qualità dei prodotti.[1] Queste necessità, insieme allo sviluppo del "computer aided design" (CAD) hanno portato alla nascita della tecnologia "Rapid Prototyping" (RP), che indica una serie di processi, in cui materiali di qualsiasi natura, sono depositati strato per strato, fino a formare l'oggetto solido. Il termine "rapid" si riferisce alla maggiore velocità nella creazione di un modello fisico, rispetto agli approcci tradizionali. [2]

Negli ultimi anni, la ricerca, soprattutto in campo aziendale, si è concentrata sull'ottimizzazione dei parametri di processo per ottenere direttamente il prodotto funzionale finale: in questo caso si parla di tecnologia "Additive Manufacturing" o "Rapid Manufacturing". L'AM, è una evoluzione del concetto di "Rapid Prototyping" e si differenzia da quest'ultimo, proprio per il fatto che le parti costruite possono essere usate come prodotto finale, mentre le parti realizzate con RP sono solo dei prototipi. [3]

Il principio base di queste tecnologie è l'applicazione strato per strato del materiale che costituirà l'oggetto finale tridimensionale, a partire da un modello CAD, che viene a sua volta stratificato, prima di essere inviato alla macchina per il processo di "stampa". [4]



**Figura 2.1** Processo AM dal modello CAD al modello fisico 3D. [2]

La storia dell'Additive Manufacturing e della stampa 3d ha inizio nel 1987 ad opera dell'azienda californiana 3D System con l'introduzione della stereolitografia (SLA), un processo in cui una resina fotopolimerizzabile viene solidificata strato dopo strato da un laser UV. Bisogna aspettare il 1991 per l'introduzione di altre tre tecnologie: la FDM (Fused Deposition Modeling) introdotta dalla compagnia americana Stratasys, leader in questo settore, la SGC (Solid Ground Curing) e LOM (Laminated Object Manufacturing) sviluppate da Helisys. Nel 1992 3D System introduce la SLS (Selective Laser Sintering). [5]

Queste tecniche differiscono tra loro in termini di materiali che possono essere processati, come si può leggere nella tabella 2.1, e dei processi fisici coinvolti nel consolidamento dell'oggetto 3D e di conseguenza nelle tolleranze dimensionali e complessità geometriche che possono essere ottenute. [4](tabella 2.2)

**Tabella 2.1** Materiali utilizzati nelle tecnologie di Additive Manufacturing. [2]

AM Technology	Material used
Selective Laser Sintering (SLS)	Thermoplastics, metal powders
Laminated Object Manufacturing (LOM)	Paper
3D Printing (3DP)	Powder, various
Stereolithography (SLA)	Photopolymer
Solid Ground Curing (SGC)	Photopolymer
Fused Deposition Modeling (FDM)	Thermoplastics, eutectic metals

**Tabella 2.2** Confronto tra le quattro principali tecnologie AM. [6]

Technology	Stereo-lithography	Wide area inkjet	Selective laser sintering	Fused deposition modeling	Single jet inkjet	Three dimensional printing	Laminated object manufacturing
Representative vendor	3D Systems			Stratasys	SolidScape	Z Corp.	Cubic technologies
General qualitative features							
Maximum part size (inches)	20×20×24	10×8×8	15×13×18	24×20×24	12×6×9	20×24×16	32×22×20
Speed	Average	Good	Average to fair	Poor	Poor	Excellent	Good
Accuracy	Very good	Good	Good	Fair	Excellent	Fair	Fair
Surface finish	Very good	Fair	Fair	Fair	Excellent	Fair	Fair to poor (depending on application)

A partire dagli anni novanta sino ad oggi, vi è stato un rapido sviluppo delle tecnologie di Additive Manufacturing sia dal punto di vista delle efficienze, dei software di progettazione, della velocità di processo, ma soprattutto per quanto riguarda i materiali processabili, sia polimerici che metallici, con la possibilità di ottenere anche materiali compositi.

Tutto ciò ha reso possibile l'introduzione di tali tecnologie all'interno di qualsiasi realtà aziendale e la miniaturizzazione e la riduzione dei costi ha portato il Rapid Tooling anche all'interno della realtà casalinga, basti pensare che Microsoft ha di recente messo a disposizione degli utenti gratuitamente il "Paint 3D" che consente di realizzare modelli 3D in maniera semplice, alla portata di una utenza anche inesperta.

Sono numerose le aziende tecnologiche che hanno investito nell'ultimo decennio nello sviluppo di tecnologie additive e dei relativi materiali, oltre ai colossi come Stratasys, EoS e 3D system, di recente anche l'HP[7] è entrata a far parte di questa realtà con una variante della tecnologia SLS, chiamata Multi Jet Fusion, annunciando la possibilità di avere stampanti 3D fino a 10 volte più veloci e con la possibilità di realizzare componenti multifunzionali, ad esempio dal punto di vista elettronico e ottico. La potenzialità di queste tecnologie risiede principalmente nel fatto che, partendo direttamente da un modello CAD, non vi siano teoricamente limiti nella complessità del design del prodotto,[8] il che consente la possibilità di soddisfare la richiesta specifica del cliente e rende la tecnologia additiva imbattibile dal punto di vista della libertà di design.

Con l'avvento dell'AM si sono superati i limiti delle tecnologie di formatura convenzionali per cui è spesso impossibile ottenere determinati componenti più che in termini di limiti della tecnologia, in termini di tempi e costi.

Lo sviluppo del prodotto direttamente dal modello CAD, riduce anche i tempi di consegna e i costi, eliminando vari step tra cui la pianificazione dei processi (ad esempio per la realizzazione di uno stampo) e l'assemblaggio dei componenti e limitando il post-processing a pochi passaggi. La riduzione in termini di costi è dovuta anche all'elevata automazione del processo, che richiede il minimo intervento umano, e al fatto che l'utilizzo del materiale è generalmente pari al 100%. [9], [10]

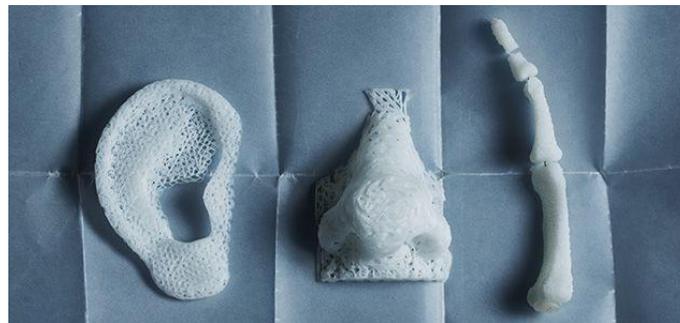
Per esempio la prototipazione rapida consente di ridurre i tempi di realizzazione dei prototipi da mesi a pochi giorni, con benefici non solo dal punto di vista delle tempistiche di sviluppo

prodotto e produzione, ma anche dal punto di vista della qualità che può essere migliorata grazie alla possibilità di un maggior numero di iterazioni.

Le tecnologie RP e AM hanno rivestito, negli ultimi decenni, un ruolo fondamentale in numerosi settori, tra cui l'ingegneria biomedica che se ne avvale per la realizzazione di protesi e modelli di studio. L'insuperabile versatilità delle tecnologie AM nella possibilità di produrre oggetti di complessità geometriche illimitate ha reso possibile la realizzazione di protesi che si adattano alla conformazione del paziente in quanto uniche. Un esempio affascinante dell'utilizzo di tale tecnologia in campo medico è rappresentato dalla realizzazione dei primi modelli di organi artificiali, praticamente identici in forma e dimensione a quelle del paziente e in grado di imitare il più possibile le funzioni naturali, e di scaffold 3d che potranno essere utilizzati per la rigenerazione dei tessuti. [11]



**Figura 2.2** Modello di cuore artificiale stampato con tecnologia Additive

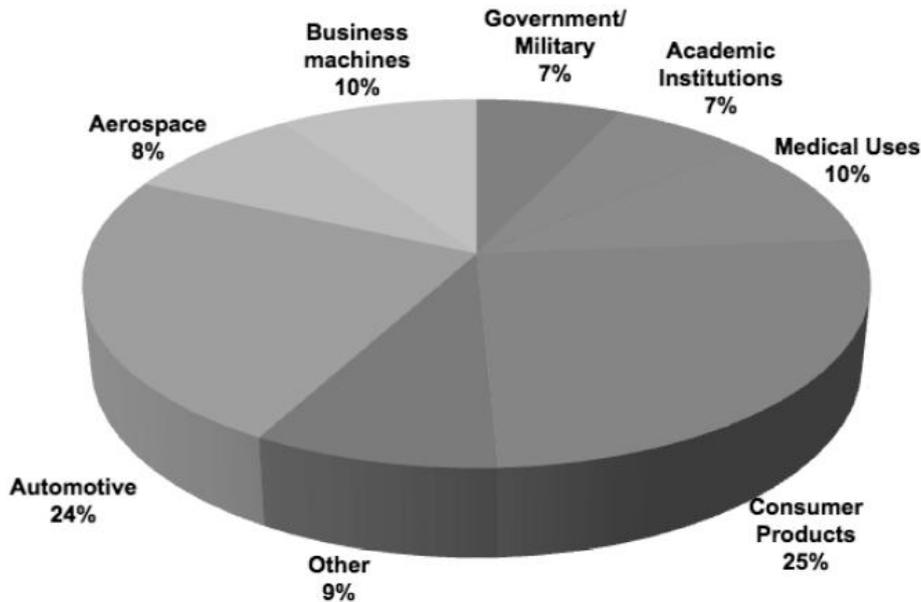


**Figura 2.3** Scaffold 3D stampati con tecnologia FDM

Le tecnologie additive sono ormai diffuse anche in altri settori tra cui l'ingegneria aerospaziale, non solo per la realizzazione di prototipi, ma anche per la fabbricazione di pezzi di ricambio e strumenti di lavoro direttamente in orbita, in caso di necessità, e in campo militare ed aeronautico nella produzione sia di prototipi che parti funzionali per aerei, droni e satelliti. [12]

L'interesse nei confronti di tali tecnologie è cresciuto, negli ultimi anni, in campo automobilistico poiché il design dei componenti è in continua evoluzione al fine di soddisfare le tendenze di mercato e deve spesso adattarsi a specifiche richieste del cliente.

Nel settore manifatturiero il RP ha permesso, oltre alla diretta realizzazione dell'oggetto, la produzione di modelli e stampi dai dettagli estremamente complicati e miniaturizzati per tecnologie convenzionali come l'*investment casting*, consentendo una ingente riduzione dei costi associati alla loro progettazione e realizzazione mediante tecnologie convenzionali, come ad esempio quelle definite "sottrattive".[13]



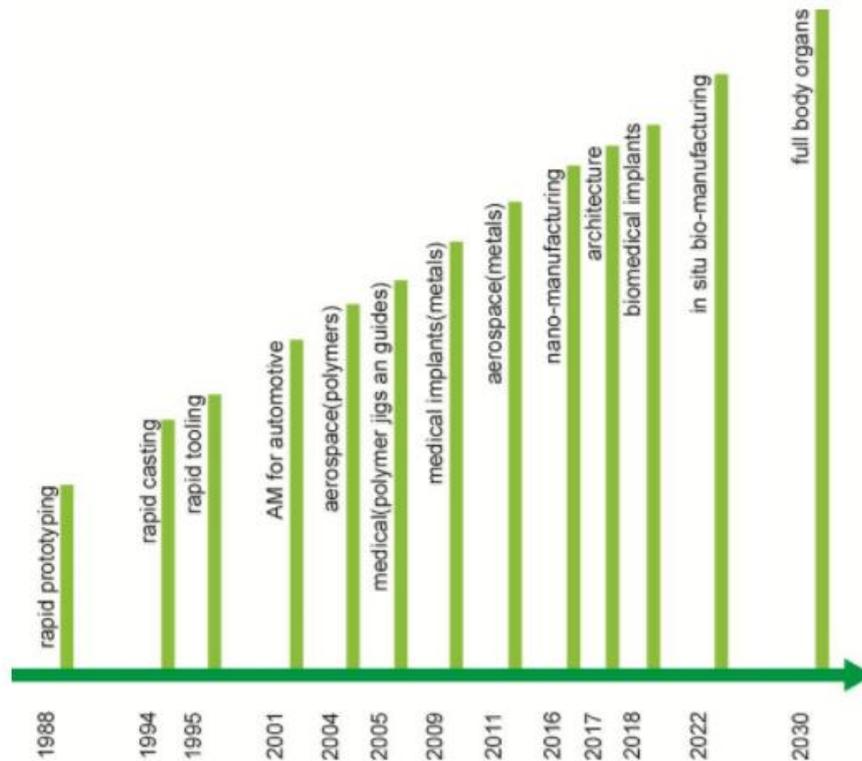
**Figura 2.4** Applicazioni delle tecnologie RP e AM in diversi campi. [14]

È da sottolineare che l'idea di utilizzare macchine di AM per la produzione di volumi medio-alti di prodotti sembra ancora irrealistica, a causa dei tempi di ciclo, dei costi dei materiali e degli investimenti necessari. Tuttavia i numerosi vantaggi e potenzialità di tali tecniche stanno spingendo la ricerca ingegneristica ad integrarle in maniera convenzionale all'interno della produzione industriale.

Si può affermare che l'avvento della tecnologia additiva rappresenta la “quarta rivoluzione industriale” (la terza si fa coincidere con l'introduzione delle telecomunicazioni e dell'informatica) : a differenza della rivoluzione del 18esimo secolo che rese possibile la produzione di massa, la stampa 3D consente di rendere economica la realizzazione di oggetti in volumi limitati e ancor di più unici. [15]

La rivista Economist Technology nel 2011 scrive:

*“Just as nobody could have predicted the impact of the steam engine in 1750—or the printing press in 1450, or the transistor in 1950—it is impossible to foresee the long-term impact of 3D printing. But the technology is coming, and it is likely to disrupt every field it touches. Companies, regulators and entrepreneurs should start thinking about it now. One thing, at least, seems clear: although 3D printing will create winners and losers in the short term, in the long run it will expand the realm of industry—and imagination.”*[16]



**Figura 1.5** Timeline relativa alle applicazioni delle tecnologie AM. [17]

Le previsioni indicano che nei prossimi anni le tecnologie additive, grazie alla spinta della ricerca in questo ambito orientata a superare gli attuali limiti (lentezza dei processi, limitazioni sulle dimensioni e costi elevatissimi), entreranno a far parte di qualsiasi settore produttivo, estendendosi addirittura all'edilizia e al campo tessile. [18] Senza dubbio ci si potrà spingere oltre l'immaginazione: dal 2006 si è iniziato a parlare di 3D bioprinting, un processo che, sfruttando i principi delle tecnologie additive, sviluppate per i materiali polimerici, deposita strato per strato i cosiddetti *bioinks* per la creazione di strutture tissutali. Potrebbe non essere lontana la realizzazione di organi artificiali che mimino perfettamente le funzioni umane, eliminando la necessità delle sperimentazioni animali e trasformando ciò che fino ad oggi è considerata fantascienza, in realtà. [19]

### **2.1.1 FDM ( Fused Deposition Modeling)**

L'FDM ( Fused Deposition Modeling), sviluppata nei primi anni '90 da Stratasys,[5] è una delle tecnologie additive più diffuse a livello industriale, grazie alla sua semplicità, ai costi relativamente bassi e alla varietà di materiali termoplastici disponibili per la costruzione dell'oggetto. In genere questa tecnica è ideale, in termini di costi e tempi di produzione per oggetti dell'ordine di pochi centimetri cubi.

Come descritto nel capitolo precedente, le tecnologie AM costruiscono oggetti tridimensionali strato per strato : nello specifico il processo FDM consiste nella deposizione di "roads" su un opportuno supporto, a partire da un filamento di materiale termoplastico parzialmente fuso ed estruso da una testa mobile. [20]

### 2.1.1.1 Materiali

Come è stato già accennato, per la tecnologia FDM sono disponibili diversi materiali termoplastici, in forma di filo, con differenti proprietà meccaniche, termiche e generalmente disponibili in diversi colori.

Il materiale più comunemente utilizzato e più studiato per questo tipo di tecnologia, al momento, è l'ABS (acrilonitrile-butadiene-stirene), che presenta generalmente una resistenza pari al 60%-80% (stato dell'arte) di quella mostrata da componenti in ABS realizzati mediante stampaggio ad iniezione. [4],[21]

Bisogna sottolineare che le proprietà meccaniche del prodotto finale, oltre ad essere intrinsecamente appartenenti al tipo di materiale, dipendono da numerosi parametri di processo, in particolare, come sarà approfondito successivamente, dalla direzione di crescita. I valori di resistenza devono essere riferiti a determinate direzioni, a causa della natura anisotropa delle proprietà meccaniche degli oggetti ottenuti con questa tecnologia.

Oltre all'ABS tra i materiali disponibili vi sono anche PC (policarbonato), blend di PC-ABS, che combinano la resistenza del PC e la flessibilità dell'ABS e ASA (acrilonitrile-stirene-acrilato). Ultimamente si sono aggiunti alla lista dei materiali disponibili anche nylon 12, nylon 6 e PPSU (polifenilsulfone), ULTEM (nome commerciale della polietereimmide), PEEK (polietere-etero-etero-chetone) e Kevlar. È possibile anche ottenere materiali compositi a matrice poliammidica rinforzati con fibre lunghe o corte di vetro, carbonio, Kevlar e alluminio. [22],[23],[24]

In questo lavoro di tesi, sono stati realizzati provini in ABS-M30, ASA e ULTEM 9085, forniti da Stratasys.

La mancanza delle cosiddette “commodities” come PE (polietilene) e PP (polipropilene), a cui compete la percentuale più alta di utilizzo tra le materie plastiche, è dovuta al fatto che, al momento, questi due materiali non possiedono proprietà tali da prestarsi all'utilizzo di questa tecnologia, nel senso che i risultati ottenuti dal punto di vista meccanico ed estetico sono scarsi. A ciò si aggiunge il fatto che i costi relativi alle tecnologie additive, non giustificano l'utilizzo di tali materiali: ciò che si paga non è il valore del materiale in sé e per sé, come avviene per i pellets nello stampaggio a iniezione, ma il costo della tecnologia, ovvero il fatto che il materiale sia stato sviluppato e adattato a quel tipo di tecnologia. Nel caso dell' FDM il materiale termoplastico è avvolto in forma di filo in un rocchetto, che contiene il chip per l'interazione con la macchina di stampa. In questo contesto un ABS, quindi ha più o meno lo stesso costo di un ULTEM, cosa che non accade con tecnologie convenzionali.



Figura 2.6 Filo e componente PC-ABS, Stratasys

### 2.1.1.2 Apparato FDM

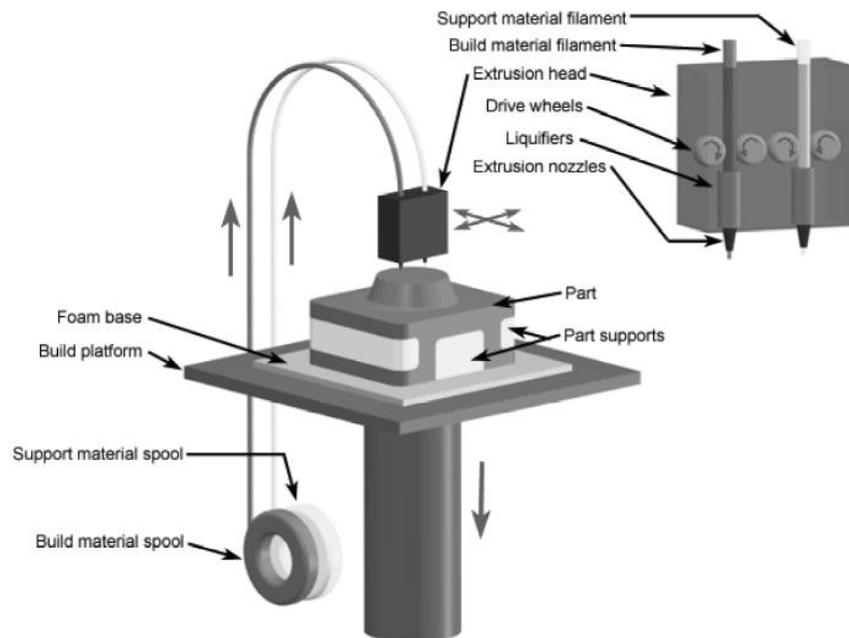


Figura 2.7 Schematizzazione della macchina FDM [25],[26]

I componenti fondamentali di un sistema FDM (figura 2.7) sono costituiti da un sistema che permette la fusione del filamento e da un sistema di movimentazione lungo i tre assi che consente la costruzione dell'oggetto. Una ruota motrice guida il filamento di materiale termoplastico dalla "cartuccia" all'interno di un sottile tubo, che attraverso una serie di resistenze, porta a fusione il filamento che viene estruso mediante un ugello, che presenta una testa di dimensioni caratteristiche per ogni materiale. [13],[27]

L'ugello è provvisto di un meccanismo che consente di interrompere e riprendere il flusso di materiale fuso. Il materiale estruso viene depositato su una piattaforma in direzione X-Y e un pistone muove la piattaforma lungo la direzione Z. [28]

Un secondo estrusore consente la deposizione di un materiale di supporto, diverso dal materiale costituente l'oggetto di interesse, generalmente PLA (poliacidolattico). L'intero apparato è contenuto all'interno di una camera riscaldata al fine di ridurre l'energia necessaria alla fusione del filamento all'interno dell'ugello.[13]

### 2.1.1.3 Processo FDM

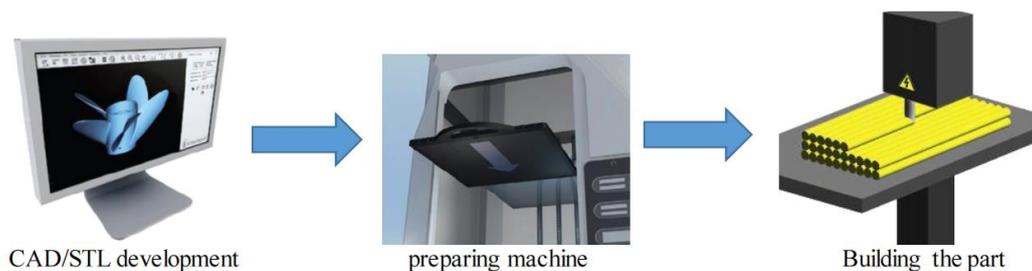


Figure 2.8 Schematizzazione processo FDM [3]

Il processo FDM può essere schematizzato in tre steps, definiti processing, part- building e post-processing.

Come già detto, qualsiasi processo RP o AM ha inizio con la realizzazione del modello CAD . Quest'ultimo è convertito in file formato STL (stereolithography format) e, successivamente, un particolare software, come *QuickSlice*, converte a sua volta il formato STL in SML (Service Modeling Language), compatibile con la macchina FDM. Il software, in pratica, decompone il modello STL in sottili sezioni (“fette”) orizzontali , ciascuna della quale andrà a costituire un singolo strato dell'oggetto fisico finale.

Il file SML è inviato alla macchina FDM, esattamente come si farebbe con una stampante tradizionale, e dopo aver settato in maniera adeguata alcuni parametri di macchina, che saranno descritti in seguito, il materiale termoplastico viene fuso, estruso attraverso un ugello e depositato su un opportuno supporto, generalmente in materiale idrosolubile, anch' esso progettato in CAD. [29]

La testa di estrusione si muove nelle direzioni X,Y, la piattaforma si abbassa in direzione Z fino a realizzare l'oggetto 3D finale, riproducendo esattamente le caratteristiche geometriche del modello virtuale.

Nel caso in cui sia presente il materiale di supporto, esso viene rimosso manualmente o in soluzione acquosa, se idrosolubile ( soluzione più comune). In dipendenza dell'applicazione, l'oggetto può essere o meno sottoposto a trattamenti di post- processing, per il miglioramento, ad esempio, della finitura superficiale.

Un limite di questa tecnica è infatti la qualità estetica, che dipende da numerosi parametri, tra i quali una grande influenza è esercitata proprio dal modello virtuale, questione che verrà approfondita nel paragrafo successivo.[6]

#### ***2.1.1.4 Influenza dei parametri di processo***

La qualità degli oggetti ottenuti con tecnologia FDM dipende, sia dal punto di vista meccanico che estetico, da una serie di parametri di processo.[1] È stata condotta una ricerca bibliografica per documentare la dipendenza delle caratteristiche del prodotto da tali parametri, per permettere una ottimizzazione del processo e quindi del valore dell'oggetto finale.

Oltre ad influenzare le proprietà del componente, tali parametri consentono di ottimizzare i tempi di processo, limite fondamentale di tale tecnica, soprattutto se si parla di produzione industriale.

In letteratura sono numerosi gli studi eseguiti su provini in ABS, ottenuti con FDM, per quanto riguarda la resistenza meccanica e la finitura superficiale.

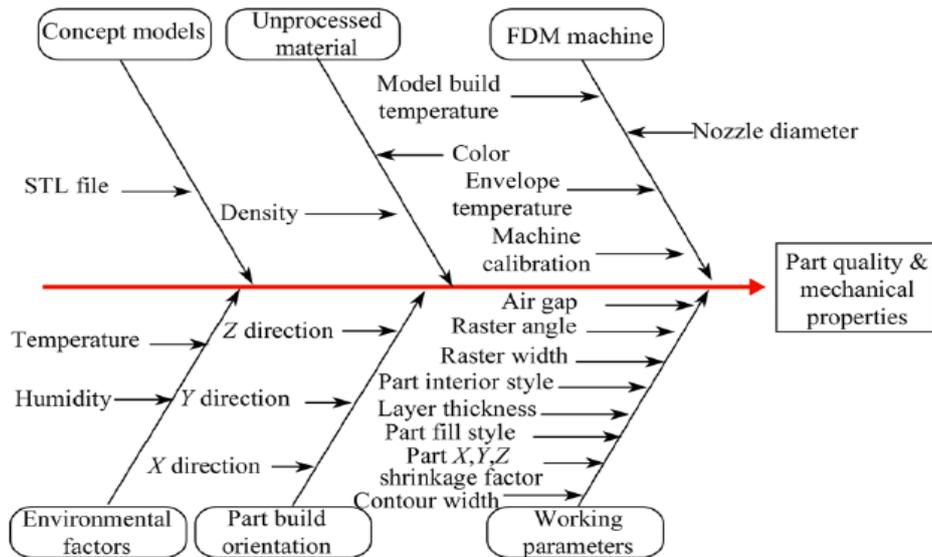


Figura 2.9 Diagramma causa-effetto dei parametri di processo FDM. [30]

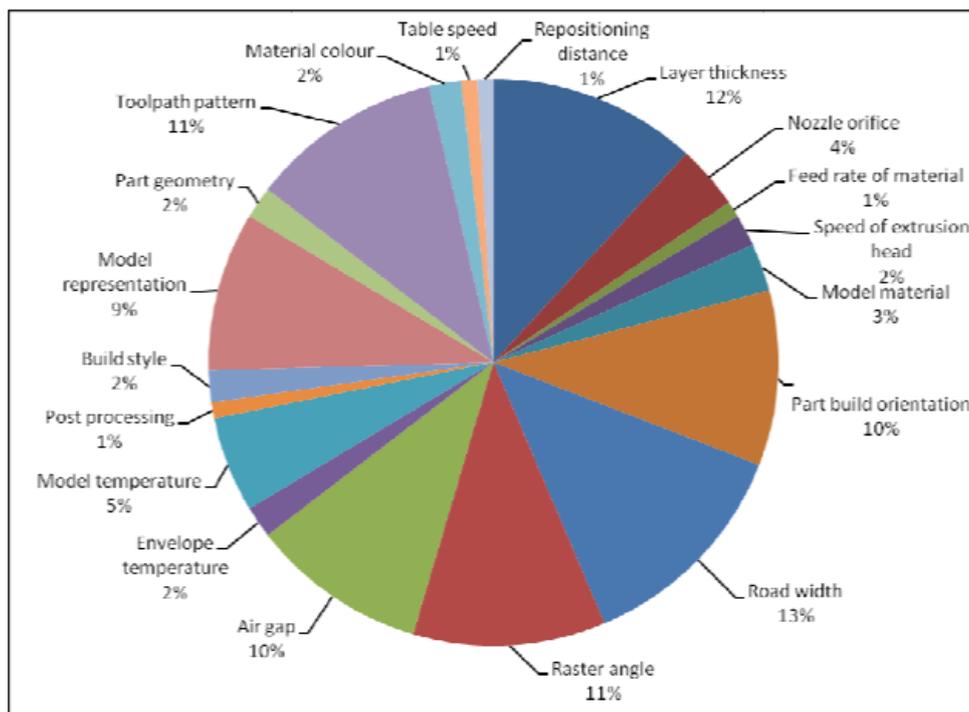


Figura 2.10 Influenza dei parametri di processo nella fabbricazione di oggetti con FDM. [31],[32]

Come è evidente dalle figure 2.9 e 2.10, sono numerosi i parametri che possono portare all'ottimizzazione del processo e del prodotto finale, tuttavia dagli studi condotti, se ne sono individuati alcuni che hanno una maggiore influenza. Tra questi verranno citati gli effetti di *air gap*, *road width*, *raster orientation*, *built orientation* e *layer thickness*, dei quali si ha un'indicazione visiva nella figura 2.11.

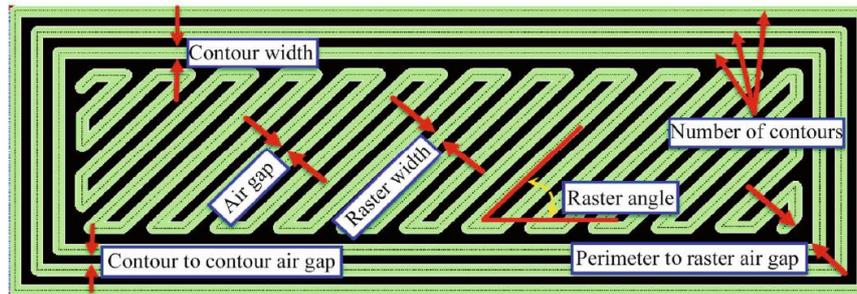


Figura 2.11 Rappresentazione dei principali parametri di processo [30]

La stampa dell'oggetto ha inizio con la deposizione del contorno, che ne delinea il perimetro. È possibile impostare un certo numero di linee di contorno (*number of contours*), che saranno successivamente riempite dal filo estruso, con un certo *raster angle*, parametro descritto successivamente. Questa procedura è ripetuta per ciascuno strato sino alla crescita completa.[33]

Il parametro *Road/raster width* rappresenta la larghezza del filo estruso depositato dall'ugello e dipende dalla dimensione della testa (*tip*).[30] Esistono diverse dimensioni delle teste di estrusione, caratteristiche del tipo di materiale da depositare e ciascuna consente di scegliere la dimensione del filo entro un certo range. Dagli studi condotti da Sun et al. (2008) questo parametro non ha particolare influenza sulla resistenza dell'oggetto, bensì sui tempi di crescita.[34]

È abbastanza intuitivo il fatto che, riducendo la larghezza del filo si aumentino i tempi di processo, in quanto le dimensioni ridotte dei roads comportano il fatto che l'ugello debba eseguire più passaggi per realizzare l'oggetto. Di contro, è emerso che fili più sottili conducono ad un incremento della qualità superficiale. È chiaro che bisogna trovare sempre un compromesso, per quanto riguarda la scelta dei parametri, tra qualità e tempi di processo.

Il parametro *Raster Orientation/angle* è definito come l'angolo che il filo forma rispetto a un certo asse. Tale angolo può assumere valori compresi tra  $0^\circ$  e  $90^\circ$ , tipicamente si utilizzano angoli di  $+45^\circ/-45^\circ$  alternati tra i vari strati.[30],[33]

Ahn et al. (2002) e Lee et al. (2005) hanno riscontrato una dipendenza della resistenza a trazione da tale parametro. Questo è ovvio in quanto è evidente la direzionalità del processo di deposizione e crescita che porta ad un comportamento anisotropo delle proprietà meccaniche dell'oggetto.[35],[36]

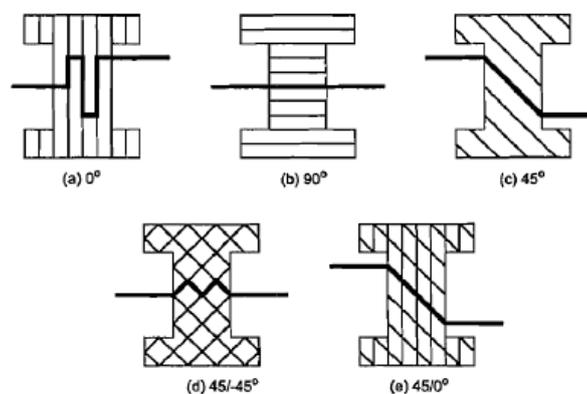
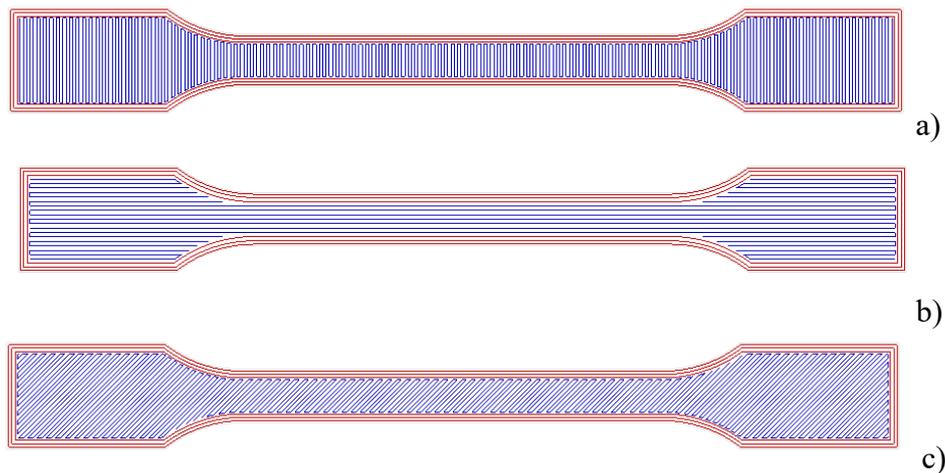


Figura 2.12 Superfici di frattura di provini con diversi *raster angles*. [37]

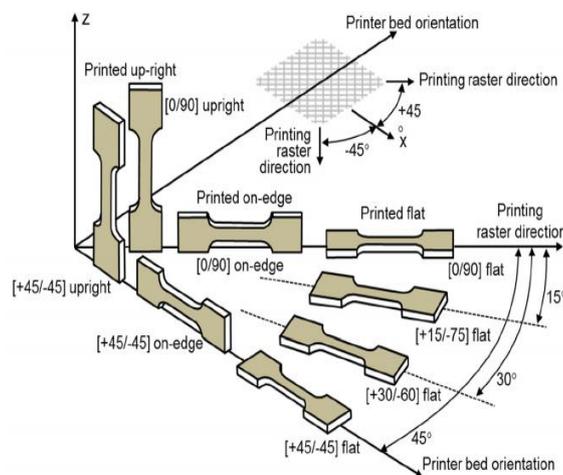
L'allineamento delle catene polimeriche lungo una direzione, influenza anche altre proprietà meccaniche, quali la resistenza a flessione e all'impatto. È interessante anche notare come il *raster angle* abbia influenza sulla superficie di frattura, come mostrato in figura 2.12. [37]

L'angolo di deposizione influenza anche la rugosità superficiale, in particolare essa si riduce ad angoli di 90°. Questo risultato può essere dovuto al fatto che per gli altri angoli, potrebbero esserci delle fluttuazioni durante la sincronizzazione del sistema di movimentazione lungo l'asse X e Y, con conseguente formazione di vuoti.[38]



**Figura 2.13** Provino ISO 527/1A con *raster angle* 90 (a); 0 (b), 45 (c). (Software *Slic3r*)

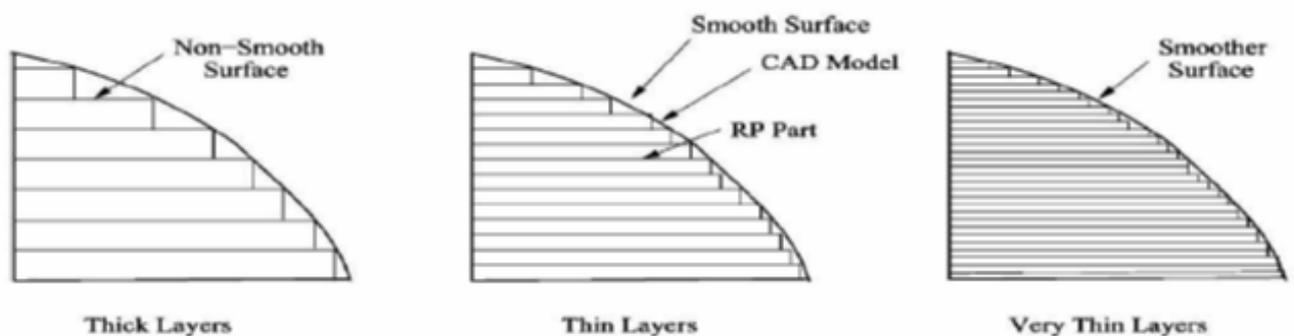
Il parametro *Build orientation*, indica la direzione in cui l'oggetto è orientato sulla piattaforma di deposizione rispetto agli assi X, Y, Z. Oltre ad avere effetto sulla qualità estetica, sull'accuratezza dimensionale e sul tempo di processo, dalle prove meccaniche risulta evidente una forte influenza sulla resistenza, modulo elastico e allungamento a rottura del componente.[39] Tale osservazione sarà evidente nei capitoli successivi, in cui saranno riportati i dati ottenuti da prove di trazione.



**Figura 2.14** Rappresentazione grafica delle orientazioni di crescita ( flat, on edge, up-right) [40]

Un altro parametro fondamentale è il *layer thickness*, ovvero lo spessore di un singolo strato depositato, che dipende dalla dimensione della testa dell'ugello e, in parte, dal materiale. Il controllo dello spessore è fondamentale al fine di ottenere una rugosità superficiale opportuna.[41] Uno spessore del singolo layer minore consente di ottenere un oggetto con una rugosità superficiale inferiore, quindi una superficie più omogenea, come si può osservare in figura 2.15.

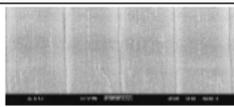
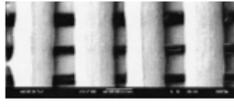
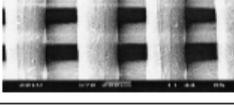
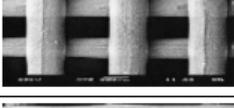
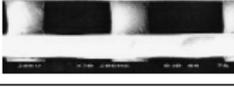
Di contro, minimizzando questo parametro si va in contro a tempi di costruzione più lunghi, poiché un'altezza del layer minore richiede la deposizione di più strati per ottenere l'oggetto e comporta maggiori stress residui.[3] Per trovare un compromesso tra rugosità superficiale migliorata e tempi di processo più brevi, un approccio utilizzato è quello dell' *Adaptive slicing*, che consiste nell'uso di *layer thickness* variabili in funzione della curvatura dell'oggetto (in genere più sottili nelle parti ad elevata curvatura e più spessi nelle parti più planari.)[42]



**Figura 2.15** Effetto dello spessore dei layers sulla finitura superficiale.[3]

L'ultimo, non per importanza, tra i parametri più influenti è l'*air gap*, che indica la distanza tra roads adiacenti appartenenti allo stesso strato e può assumere valori negativi, zero o positivi, in base alla presenza o meno di vuoti tra i fili depositati. [43]

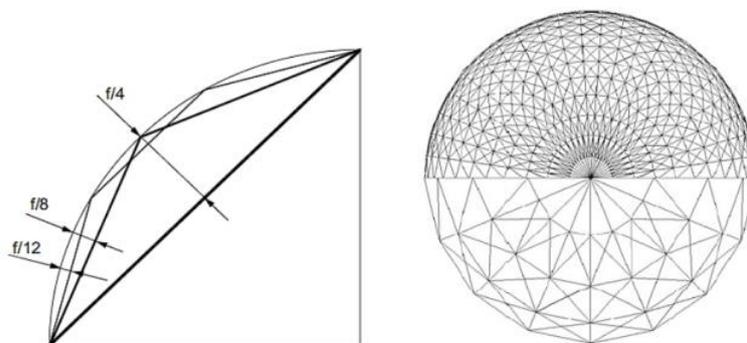
L'*air gap* è il parametro che più influenza la porosità e quindi le proprietà meccaniche: passando da un gap negativo, per cui due roads occupano parzialmente lo stesso spazio, a un gap positivo, per cui essi non si toccano, si passa da strutture dense a struttura scarsamente impaccate, che mostrano una maggior rugosità superficiale a causa dei vuoti presenti. Ancora una volta, l'*air gap* influenza notevolmente i tempi di processo: una struttura più compatta richiede tempi di crescita più lunghi e una maggior quantità di materiale.[44]

Raster Gap (mm)	Road Width (mm)	Slice Thickness (mm)	SEM Micrograph
0.0	0.315	0.254	
0.1	0.315	0.254	
0.2	0.315	0.254	
0.3	0.315	0.254	
0.4	0.315	0.254	
0.5	0.315	0.254	

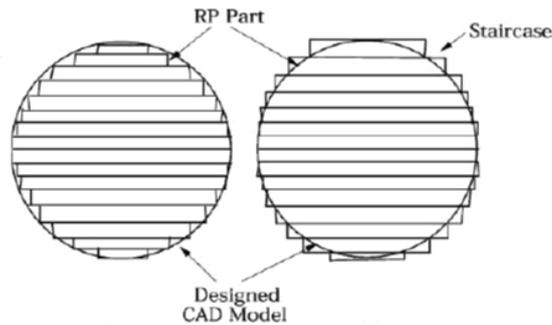
**Figura 2.16** Micrografia SEM di campioni con differenti air gap.[44]

Oltre ai parametri di processo, bisogna considerare il fatto che le proprietà dell'oggetto finale possono essere ulteriormente migliorate con degli accorgimenti nella fase precedente di modellizzazione e in quella successiva di post processing.[45]

La rappresentazione del modello virtuale possiede intrinsecamente un errore generato dalla natura del formato STL, in quanto esso costruisce l'oggetto con una serie di triangoli, approssimando le superfici curve a segmenti lineari che conducono ad una superficie non perfettamente liscia (figura 2.17). Questo errore è minimizzato, mediante l'uso di opportuni software ma non può essere completamente eliminato. Un ulteriore errore introdotto dal formato SML è il cosiddetto *staircase effect* (figura 2.18), dovuto alla natura stratificata del processo di crescita. Anche in questo caso non è possibile eliminare completamente l'errore, tuttavia si può minimizzare riducendo il layer thickness e orientando l'oggetto in maniera ottimale.[46]



**Figura 2.17** Rappresentazione STL di una sfera.[2]



**Figura 2.18** Rappresentazione dello *Staircase effect*.

Per quanto riguarda il post-processing, sono stati condotti alcuni studi ( Galantucci et al.), riguardo l'influenza di trattamenti chimici, non solo sulla rugosità superficiale, ma anche sulle proprietà meccaniche. Ad esempio uno studio riportato in letteratura riguarda il trattamento di prototipi in ABS, con soluzioni con composizione 90% dimetilchetone e 10% acqua , il cui risultato è stato un miglioramento della qualità estetica, dovuta ad una diminuzione della rugosità ed un aumento della compattazione. Questo risultato può essere spiegato dal fatto che il bagno chimico conduce alla dissoluzione dei singoli filamenti e quindi a una maggiore coesione. Dalle prove meccaniche sono state anche registrate una diminuzione della resistenza a trazione e un contemporaneo aumento della resistenza a flessione. [47]

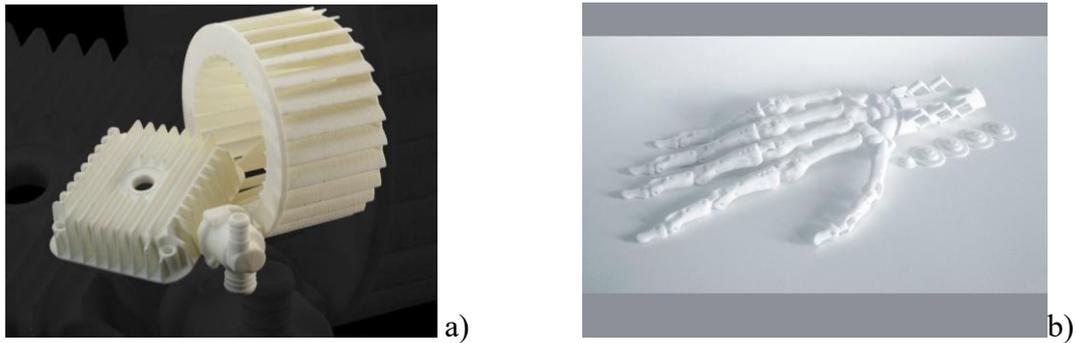
L'ottimizzazione dei parametri di processo, della modellizzazione e gli eventuali trattamenti di post-processing , consentono di ottenere una maggiore qualità estetica dell'oggetto; tuttavia l'FDM, risulta essere dal punto di vista dell'accuratezza dimensionale e della finitura superficiale la tecnologia AM meno performante. Ciò è dovuto in parte allo spessore dei layers, in parte allo spessore delle teste di estrusione disponibili e quindi del filamento, che limitano la risoluzione, fattori assenti in altre tecnologie come la SLA e la SLS.

### **2.1.2 SLS (Selective Laser Sintering)**

La tecnologia SLS ( Selective Laser Sintering), come tutte le tecniche di Additive Manufacturing, consente la produzione di oggetti, a partire direttamente dal modello virtuale CAD, senza limitazioni sulla geometria del pezzo, con vantaggi soprattutto su volumi di produzione medio-bassi, per le motivazioni precedentemente esplicate.

Nello specifico, il processo SLS consiste nella stesa , strato per strato, del materiale in forma di polvere, che viene sinterizzato da un laser, in maniera selettiva, in accordo con il modello CAD.[48]

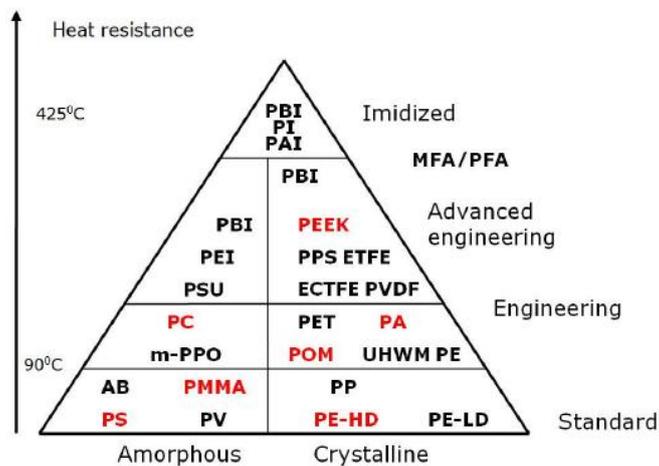
La SLS è una delle tecnologie additive più utilizzata e accettata come tecnica di produzione in campo industriale e di ricerca, in particolare nei settori aeronautico, automobilistico e biomedico , grazie alla sua versatilità,[49] che consiste soprattutto nella possibilità di utilizzare quasi tutte le classi di materiali, ottenibili in forma di polvere: polimeri, ceramici, metalli e alcune tipologie di compositi. [50]



**Figura 2.19** Componenti meccanici (a) e scheletro di una mano (b) realizzati con tecnologia SLS

Tuttavia, una limitazione per l'utilizzo della SLS, soprattutto in campo industriale, è costituita dal fatto che la varietà di polveri polimeriche commerciali compatibili con questa tecnologia è abbastanza scarsa e non comprende i cosiddetti polimeri "commodity" PP o PE (come nel caso della FDM), benché siano stati sviluppati materiali che simulano le proprietà del polipropilene (3D System).

Circa il 90% delle polveri utilizzate, infatti, è costituita da poliammidi (PA12, PA 6) e suoi compositi, generalmente con fase rinforzante in vetro; la restante parte è costituita da policarbonato, polistirene, POM (polioossimetilene) e da polimeri avanzati, come PEEK, molto costosi in relazione alle loro eccezionali proprietà. [51]



**Figura 2.20** Piramide dei polimeri termoplastici, in rosso materiali più utilizzati in SLS.[51]

Ciò è dovuto al fatto che le polveri adatte a questa tecnologia, devono possedere una combinazione di proprietà intrinseche (termiche, reologiche, ottiche) ed estrinseche (forma, distribuzione dimensionale), che permettano una interazione ottimale con la radiazione laser e quindi l'ottenimento di proprietà meccaniche ed estetiche del prodotto adeguate all'applicazione funzionale.[52]

Come nel caso dell'FDM, gli oggetti costruiti con tecnologia SLS, mostrano un'elevata dipendenza dai parametri di processo che vanno, quindi, ottimizzati per garantire le migliori condizioni di sinterizzazione al fine di ottenere proprietà confrontabili con quelle di prodotti ottenuti con tecniche convenzionali, come lo stampaggio a iniezione. [53]

### 2.1.2.1 Apparato SLS

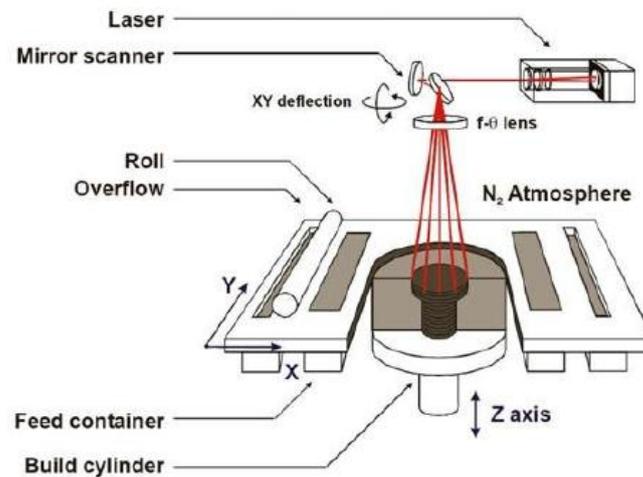


Figura 2.21 Schematizzazione macchina SLS [50]

Come già accennato, il processo SLS consiste nella deposizione di sottili (tipicamente 0.1-0.3 mm)[48] strati successivi di polveri del materiale e nella successiva sinterizzazione, attraverso l'energia fornita da un laser, fino all'ottenimento del modello 3D, realizzato in formato CAD.

L'apparato SLS (figura 2.21) è costituito da un modulo di laminazione che fornisce, trasferisce e livella le polveri attraverso un rullo che si muove in direzione dell'asse X. L'apparato inoltre consente la crescita nella direzione Z mediante il movimento di un tavolo di supporto, che attraverso un sistema di riscaldamento, provvede anche al *pre-heating* delle polveri.[54] Il pre-riscaldamento delle polveri e il mantenimento di tale temperatura durante e dopo il processo di stampa assicura una migliore cristallizzazione e un ritiro più uniforme.[55]

Il meccanismo di deposizione delle polveri è cruciale dal punto di vista della rugosità superficiale e della porosità dell'oggetto finale: è fondamentale il controllo di parametri quali la velocità di rotazione e la rugosità del rullo, il *feed ratio* e lo spessore dello strato depositato.[56]

Il raggio laser (il tipo di laser varia a secondo del materiale da sinterizzare, nel caso dei polimeri termoplastici è utilizzato un laser a CO<sub>2</sub>,  $\lambda=10.6 \mu\text{m}$ )[57] viene deflesso da un sistema di specchi, in modo da scansionare ciascuno strato di polvere, nelle direzioni X e Y, in base al modello CAD fornito.[58]

La camera è fornita di un sistema di immissione di azoto, che consente di ottenere un'atmosfera controllata, al fine di prevenire la degradazione del polimero, dovuta all'ossidazione in presenza di ossigeno, alle temperature di processo, e di avere un maggior controllo della fase di sinterizzazione e ritiro.[54]

### 2.1.2.2 Materiali

Teoricamente, qualsiasi materiale, ottenibile in forma di polvere potrebbe essere processabile con la tecnologia SLS. Tuttavia, la pratica è ben diversa, in quanto non tutti i materiali

permettono di ottenere oggetti con densità vicine ai corrispondenti materiali di bulk e quindi proprietà meccaniche accettabili. [51]

Come già accennato, questa tecnologia consente di utilizzare polveri di diversa natura: le polveri polimeriche, sono state le prime ad essere studiate e sono, al momento, le più utilizzate in SLS, ma la tecnologia si è sviluppata allargando l'uso alle polveri metalliche, in particolare acciai, leghe di Ti (es. Ti6Al4V) e leghe di Al. [59]

I meccanismi di consolidamento che possono essere indotti dall'interazione con la radiazione laser e, quindi al riscaldamento, sono diversi e si distinguono in: sinterizzazione allo stato solido, sinterizzazione in fase liquida con fusione parziale o fusione totale (in questo caso si parla di Selective Laser Melting, SLM). L'interazione della radiazione con i polimeri conduce alla fusione parziale o totale delle polveri, tuttavia, nel caso dei polimeri, si fa riferimento al termine Selective Laser Sintering, nonostante non si possa parlare di una sinterizzazione nel senso classico del termine. [60]

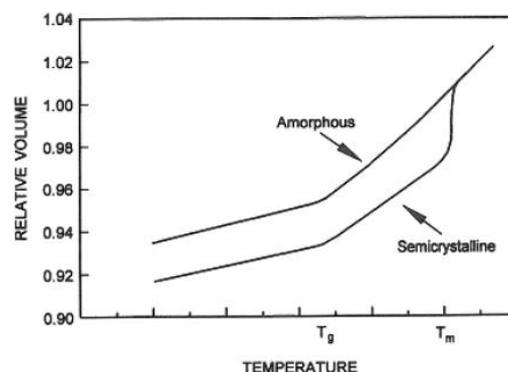
In questo lavoro di tesi ci si focalizzerà sulla realizzazione di provini in matrice poliammidica, caricati con vetro, in particolare una poliammide 12 (DuraForm GF, Stratasys) e una poliammide 6 (TECHNYL XP 1537/A, Solvay); pertanto verranno approfonditi, esclusivamente, i meccanismi che riguardano le polveri polimeriche.

Le polveri disponibili, sono naturalmente di natura termoplastica, e possono essere sia amorfe che semi-cristalline.

Le polveri di polimeri amorfi, come il PC (policarbonato), PS (polistirene), PMMA (polimetilmeta-acrilato) sono poco utilizzate in quanto non si riesce ad ottenere un buon consolidamento e quindi le proprietà di resistenza e la durabilità dei prodotti sono piuttosto scarse; tuttavia queste polveri consentono di ottenere una buona accuratezza dimensionale, grazie al ritiro trascurabile in fase di raffreddamento.

Le polveri utilizzate per finalità funzionali sono costituite da polimeri semi-cristallini, molto frequentemente poliammidi, come già detto, che possono essere rinforzate con vetro o particelle ceramiche o metalliche, ma la ricerca in ambito SLS si è focalizzata anche sull'ottimizzazione del processo per PE (polietilene), POM (poliossimetilene), HDPE (polietilene ad alta densità), PEEK (polietere-etere-chetone) e PCL (poliacidolattico) (gli ultimi due sono interessanti in campo biomedico essendo polimeri biocompatibili). [51]

Tali polveri consentono di ottenere prodotti con densità e proprietà meccaniche prossime a quelle ottenibili con tecniche di stampaggio a iniezione. D'altra parte, però, il ritiro (*shrinkage*) tipico dei semi-cristallini, porta a delle complicazioni per quanto riguarda l'accuratezza dimensionale. [51]



**Figura 2.22** Confronto dei volumi relativi al variare della temperatura tra polimeri semicristallini e amorfi [61]

Per comprendere il motivo per il quale il materiale più utilizzato è la poliammide, verranno descritti brevemente i meccanismi che coinvolgono il riscaldamento e il successivo consolidamento delle polveri.

### 2.1.2.3 Meccanismo di sinterizzazione

Come già accennato nel paragrafo precedente, il comportamento di polveri di polimeri semi-cristallini e amorfi nei confronti della tecnologia SLS è completamente diversa, in quanto, come noto, è diverso il comportamento in fase di riscaldamento e raffreddamento, a causa delle diverse proprietà microstrutturali e quindi termiche.

I polimeri semi-cristallini sono caratterizzati da una temperatura di transizione vetrosa,  $T_g$ , che può trovarsi al di sotto o intorno alla temperatura ambiente ( $-100^{\circ}\text{C}$ - $50^{\circ}\text{C}$ ) e una temperatura di fusione  $T_m$ , in genere intorno ai  $100^{\circ}$  ( $100^{\circ}\text{C}$ - $400^{\circ}\text{C}$ ), al di sopra della quale la struttura cristallina viene distrutta e avviene l'immediata transizione a liquido viscoso. Entrambe le temperature dipendono dal peso molecolare del polimero, fattore molto importante per questo tipo di tecnologia, in quanto influenza anche la viscosità. [51]

La sinterizzazione laser delle polveri di polimeri semi-cristallini avviene per riscaldamento fino alla temperatura di fusione,  $T_m$ , alla quale si ha la distruzione della struttura cristallina e la transizione allo stato di liquido viscoso. Il polimero fuso fluisce attraverso le polveri, formando i cosiddetti *sintering necks*, e man mano che si fornisce energia, il singolo layer viene completamente fuso e sovrapposto al layer sottostante. Man mano che il polimero viene raffreddato al di sotto della  $T_m$ , si ha nucleazione e crescita dei domini cristallini formati dalle catene polimeriche, insieme all'irrigidimento della restante parte amorfa. Il raffreddamento del polimero al di sotto della  $T_m$  comporta un ritiro che causa distorsione dell'oggetto e pone limiti all'accuratezza geometrica. [51]

Un modo per limitare questo fenomeno consiste nel pre-riscaldare il letto di polveri ad una temperatura leggermente inferiore alla  $T_m$ , prima del raggiungimento della fusione mediante l'energia fornita dal laser, e nel mantenere lo strato sinterizzato per un certo tempo a questa temperatura, detta di *building* (figura 2.23), nella fase di raffreddamento: in questo modo il ritiro avviene in maniera controllata e più uniforme. [62] Questa temperatura deve trovarsi nel range compreso tra la temperatura di fusione e quella di cristallizzazione, che possono essere registrate mediante un'analisi DSC. [63]

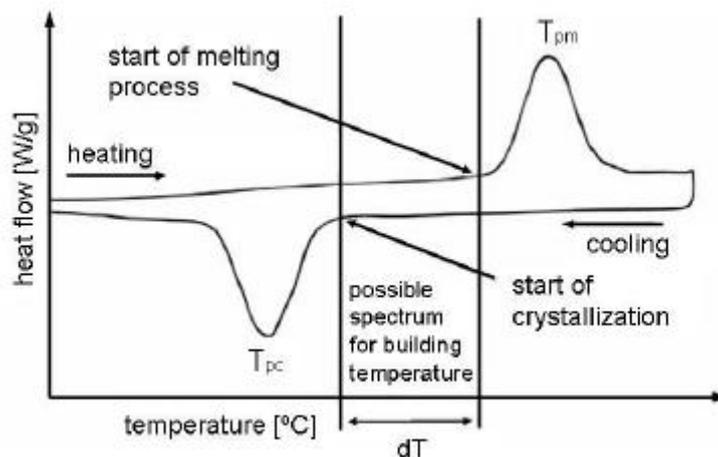
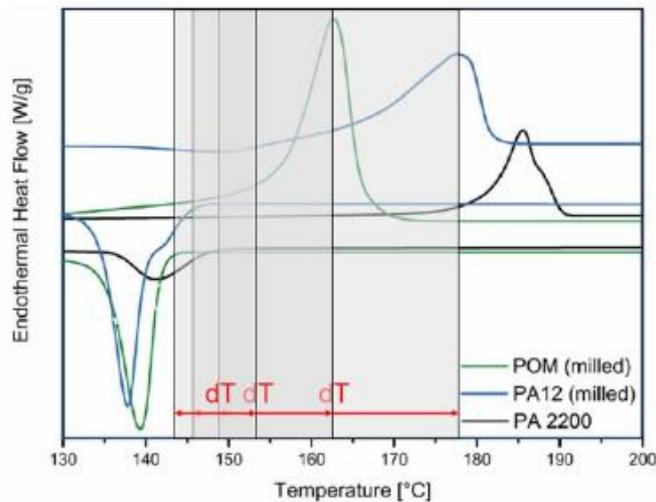


Figura 2.23 Curva DSC di fusione e ricristallizzazione di una PA 12. [64]

Dallo studio del comportamento delle polveri in fase di sinterizzazione è emerso che il grafico DSC di un polimero che presenti una buona processabilità nei confronti della tecnologia SLS, debba presentare un picco di fusione stretto e non sovrapposto al picco di ricristallizzazione (quindi un range relativamente ampio per la *Building T*), che implica una velocità di ricristallizzazione più lenta e consente, quindi, di ottenere un oggetto più denso e con una

distorsione geometrica ridotta. Tra le varie ragioni per cui la poliammide è il materiale che, all'attuale stato dell'arte, presenta la miglior processabilità vi è il fatto che essa presenti tali caratteristiche termiche.[51],[65]

La figura 2.24 mostra una curva DSC di un POM (poliossimetilene) e di una PA12 tradizionali, per stampaggio a iniezione, e una PA 12 (PA 2200) sviluppata da EOS per SLS, in cui si può osservare che quest'ultima possiede una maggior separazione tra i picchi di fusione e ri-cristallizzazione.



**Figura 2.24** Curve DSC di PA12 e POM [64]

A differenza dei polimeri semi-cristallini, a causa della mancanza di strutture cristalline ordinate, i polimeri amorfi non possiedono una temperatura di fusione ben definita, ma solamente una temperatura di transizione vetrosa, al di sopra della quale il materiale cambia comportamento in maniera graduale, con l'aumentare della temperatura, passando dallo stato solido a quello di liquido viscoso senza una netta transizione.

A differenza dei materiali semi-cristallini, gli amorfi non risentono del fenomeno di ritiro in fase di raffreddamento, tuttavia la viscosità del fuso è generalmente maggiore se comparata a quella dei semi-cristallini. Quindi, si elimina il problema della distorsione geometrica dovuta allo *shrinkage*, ma la viscosità più elevata implica velocità di sinterizzazione e consolidamento più basse che portano ad oggetti con porosità elevata e quindi con caratteristiche meccaniche più scarse. Di conseguenza materiali come PC (policarbonato) e PS (polistirene) vengono utilizzati per la realizzazione di stampi, raramente per applicazioni funzionali. [51]

#### ***2.1.2.4 Proprietà intrinseche ed estrinseche delle polveri***

Le proprietà intrinseche ed estrinseche delle polveri polimeriche, utilizzate in SLS, insieme ai parametri di processo, influenzano le caratteristiche finali dell'oggetto, come densità, finitura superficiale e accuratezza dimensionale.

Le proprietà intrinseche, che dipendono dalla struttura molecolare del polimero stesso, comprendono proprietà ottiche, reologiche e termiche. [66]

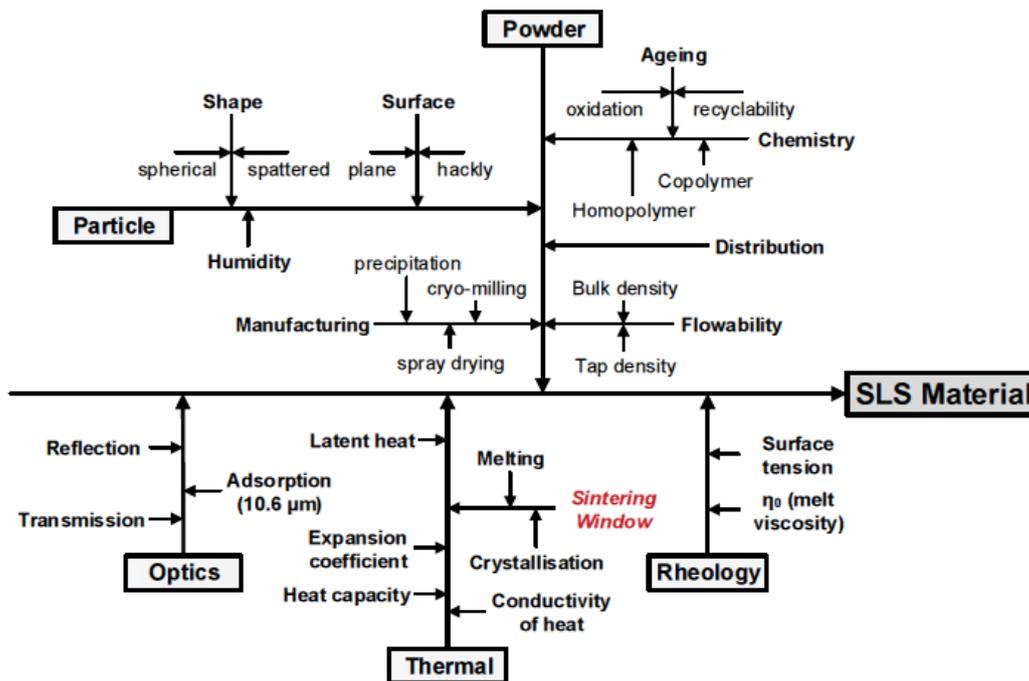


Figura 2.25 Principali parametri che influenzano la processabilità delle polveri SLS. [67]

Come è stato già accennato nel paragrafo precedente, al fine di esaminare le proprietà termiche delle polveri semicristalline si eseguono analisi DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) per individuare il punto di fusione e l'intervallo di temperatura, compreso tra il picco di fusione e il picco di ri-cristallizzazione, in cui eseguire il pre-riscaldamento e la fase di post-fusione per il controllo, non solo del ritiro, ma anche degli stress residui. Infatti, affinché l'oggetto non accumuli stress, durante la fase di ri-cristallizzazione, il raffreddamento deve essere lento e graduale. Questa condizione si raggiunge sia, come detto in precedenza, partendo da polveri con un ampio building range, sia mantenendo le polveri sinterizzate alla temperatura di *building* per un certo tempo durante la fase di raffreddamento.

Considerando le proprietà ottiche, è ovvio che il materiale debba assorbire la lunghezza d'onda della radiazione laser, utilizzata per portare a fusione le polveri. Il laser utilizzato nella tecnologia SLS di polveri polimeriche è quello a CO<sub>2</sub>,  $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ , poiché la maggior parte dei polimeri ha un assorbimento rilevante nella zona dell'IR in corrispondenza di tale lunghezza d'onda (per la presenza di catene alifatiche C-H). [66]

Inoltre l'assorbimento della radiazione laser è generalmente maggiore nelle polveri rispetto al bulk grazie a fenomeni di riflessione multipla e assorbimento della radiazione intrappolata all'interno dei vuoti, è quindi fondamentale anche in questo contesto la dimensione granulometrica della polvere. [48]

Per quanto riguarda le proprietà reologiche, è fondamentale, come già accennato nel paragrafo precedente, avere viscosità del fuso il più possibile bassa [66] (motivo per il quale è preferito l'utilizzo di polimeri semicristallini rispetto agli amorfi), al fine di ottenere la massima coalescenza tra le particelle e quindi la massima densità raggiungibile.

A tal proposito si effettua una misura del MFI (*Melt flow index*), indice della capacità di fluire del fuso polimerico, correlato al peso molecolare medio e inversamente proporzionale alla viscosità: più è elevato il valore del MFI, minore è la viscosità del polimero che fluisce nelle specifiche condizioni del test. [68]

Le proprietà estrinseche delle polveri, ovvero geometria e distribuzione granulometrica influenzano in particolare la porosità dell'oggetto sinterizzato. [69]

La densità dell' oggetto finale è direttamente correlata alla densità del letto di polveri e dipende quindi dalla forma delle particelle e dalle dimensioni.

Le polveri per tecnologia SLS sono generalmente sferiche, in modo che esse abbiano una maggiore tendenza a fluire liberamente e ad essere distribuite sul tavolo di supporto della macchina SLS dal rullo. [56]

Per quanto riguarda le dimensioni tipiche, esse sono comprese tra i 20  $\mu\text{m}$  e gli 80  $\mu\text{m}$ [66] e dai 75  $\mu\text{m}$  ai 150  $\mu\text{m}$ , a seconda della loro natura.[70] Se le particelle fossero troppo piccole esse tenderebbero più facilmente ad aggregare, se fossero troppo grandi si potrebbero osservare degli effetti “gradino” nell'oggetto finale.[71]

### 2.1.2.5 Riciclo delle polveri

Alla fine di ogni singolo processo di produzione, la polvere non sinterizzata viene separata dall'oggetto realizzato e generalmente riciclata, in quanto è impensabile, dati i costi delle polveri per tecnologia SLS, usare il 100% di polvere vergine all'inizio di ogni ciclo di stampa.[72]

È fondamentale, quindi, che il polimero possieda una particolare resistenza alla degradazione termica, considerando il fatto che le polveri che non entrano a far parte del manufatto sono portate ad una temperatura prossima a quella di fusione durante i processi SLS-SLM, in modo da poter essere riutilizzate per una serie di cicli.[73] (il numero di cicli dipende dalla resistenza alla degradazione termica del materiale). Chiaramente il graduale degrado del polimero è accompagnato da una perdita delle proprietà superficiali e meccaniche dell'oggetto, sino a diventare inaccettabili : per questo motivo si utilizzano dei blend costituiti da polvere vergine e polvere riciclata,[74] in una percentuale che varia a seconda del materiale e del produttore, in modo da preservare le proprietà finali dell'oggetto, limitando i costi di processo.

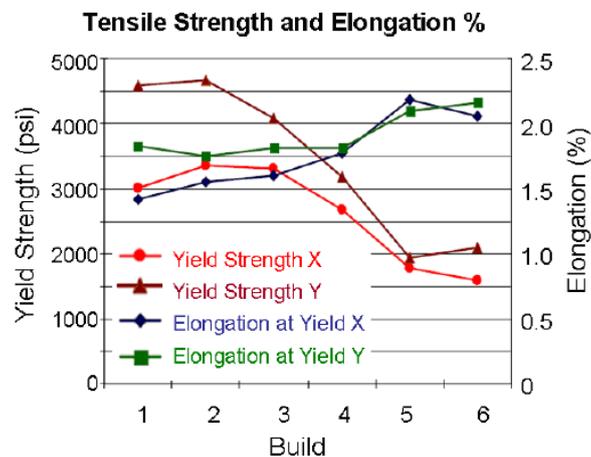
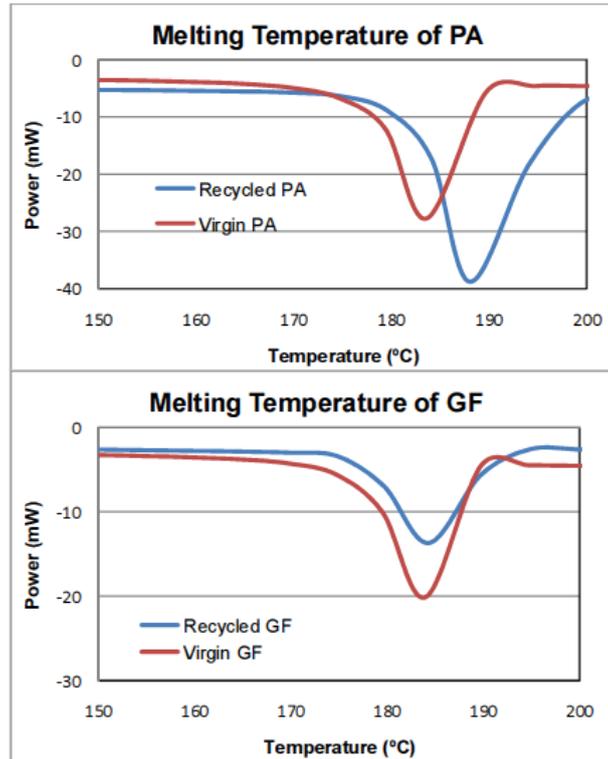


Figura 2.26 Variazione delle proprietà meccaniche in polveri riciclate (fino 6 volte) [51]

A tal proposito uno studio condotto su una poliammide 12 (DuraForm PA) e la stessa poliammide 12, caricata con vetro (DuraForm GF), entrambe sviluppate da 3D System, ha rivelato nel primo caso un aumento della temperatura di fusione di 4°C nelle polveri riciclate, nel secondo caso non sono state osservate variazioni.[70]

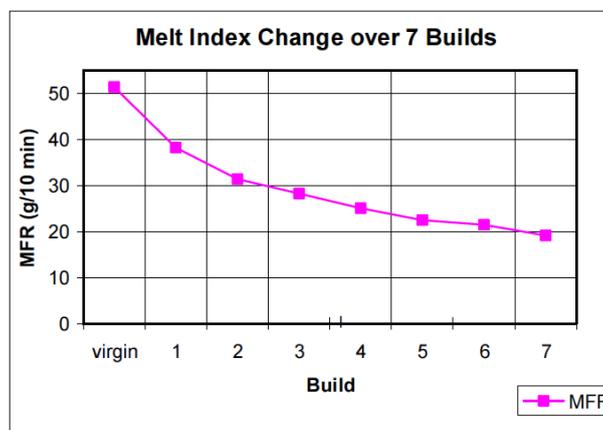
L'aumento della temperatura di fusione nelle polveri riciclate, richiede quindi un aumento della potenza del laser al fine di ottenere componenti con la qualità degli stessi partendo da polveri vergini. Nel caso del DuraForm GF risulta invece conveniente l'utilizzo di polvere riciclata.



**Figura 2.27** Curve DSC di polveri di DuraForm PA e GF vergini e riciclate[70]

Le analisi DSC e MFI condotte su polveri riciclate mostrano, come ci si aspetta, un cambiamento delle proprietà intrinseche, sia termiche, che reologiche, a causa del riscaldamento e raffreddamento ripetuto durante i vari cicli. [68]

I risultati mostrano un aumento del punto di fusione e una diminuzione del MFI (figura 2.28), entrambi riconducibili ad un aumento del peso molecolare, al contrario di ciò che avviene normalmente nello stampaggio a iniezione, in cui cicli termici ripetuti o tempi di residenza eccessivi, causano una diminuzione del peso molecolare e quindi un aumento del MFI. L'aumento del peso molecolare è dovuto al cross-linking tra particelle adiacenti, che causa un allungamento delle catene polimeriche.[68]



**Figura 2.28** Diminuzione del MFI dopo 7 cicli di stampa per polveri di DuraForm PA (3D System) [68]

La diminuzione della *flow-ability*, come già detto, comporta una scarsa compattazione del materiale e conduce alla formazione di difetti superficiali, come il cosiddetto effetto “ buccia d’arancia”.

### 2.1.2.6 Influenza dei parametri di processo

Le proprietà meccaniche e la qualità superficiale dei componenti realizzati con tecnologia SLS dipendono, oltre che dalla composizione, granulometria e forma delle polveri, da una serie di parametri di processo, che influenzano il risultato del processo di sinterizzazione in termini di densità e porosità. [75]

La sinterizzazione è fortemente influenzata dall’interazione della radiazione laser con le polveri, quindi è fondamentale il controllo della densità di energia che racchiude tre parametri: potenza (P), *scan speed* (S) e *scan spacing* (H).[76]

$$\text{Energy density} = \frac{P}{S \cdot H}$$

Equazione 2.1 Densità di energia del fascio laser

È stato osservato che la potenza del laser influenza le proprietà meccaniche, in particolare all’aumentare della potenza, aumenta la resistenza e la duttilità, in quanto aumenta il grado di sinterizzazione: si ottiene una migliore fusione delle particelle che porta a legami interparticellari più forti. [76],[77]

L’incremento della velocità di scansione del laser sulla superficie del letto di polveri (*scan speed*), provoca, al contrario, un peggioramento delle proprietà meccaniche, poiché diminuisce l’ energia assorbita dal materiale per unità di tempo ed area, necessaria alla fusione delle particelle.[76]

Il parametro *scan spacing* è definito come la distanza tra due linee di scansione del laser parallele e consecutive sul letto di polveri[76]: le proprietà meccaniche diminuiscono man mano che questa distanza aumenta, dal momento che si ha un minor impaccamento delle particelle e una sinterizzazione più scarsa nelle zone di confine tra scansioni parallele.

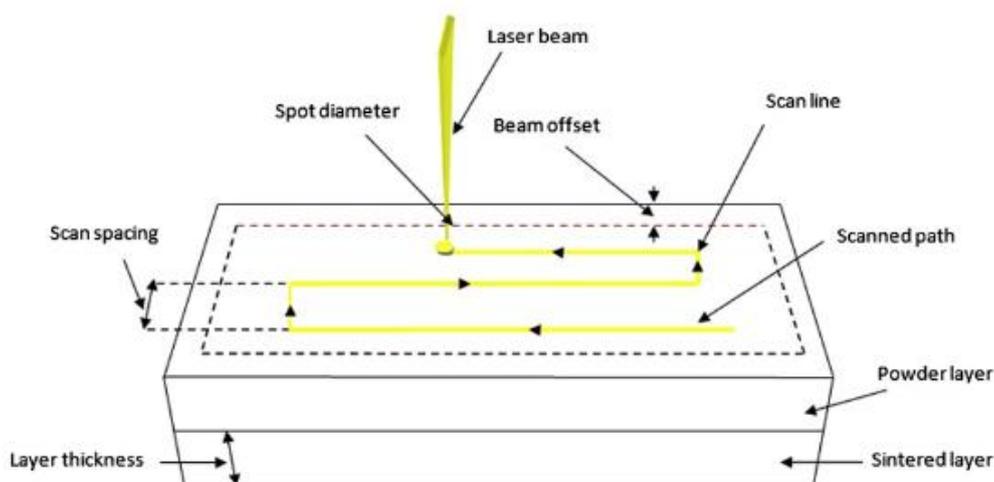


Figura 2.29 Schematizzazione dei parametri di processo [77]

Un parametro di macchina fondamentale è rappresentato dal *Part bed temperature*: il letto di polveri è mantenuto ad una temperatura prossima a quella di fusione del materiale al fine di ridurre la potenza del laser necessaria alla fusione e sinterizzazione e di minimizzare i gradienti termici intorno all'area sinterizzata per prevenire fenomeni di *curling* e distorsione.[78]

Inoltre è stato osservato che la resistenza a trazione aumenta con l'aumentare di tale temperatura, in quanto si ottengono strutture più dense, con meno porosità residua.

Chiaramente non bisogna eccedere con la temperatura, in quanto si andrebbe incontro a fenomeni di degradazione termica, che renderebbero il riciclo delle polveri limitato. [76]

## ***2.2 Confronto tra Additive manufacturing e stampaggio a iniezione***

Come già accennato, all'attuale stato dell'arte, l'idea di utilizzare le tecnologie additive per volumi di produzione medio e medio-alti, è ancora irrealizzabile, a causa di una serie di limitazioni come i tempi di ciclo abbastanza lunghi e l'elevato costo dei materiali e degli investimenti iniziali necessari.

La potenzialità di queste tecnologie risiede principalmente nel fatto che, partendo direttamente da un modello CAD, non vi siano limiti nella complessità del design del prodotto, il che consente la possibilità di soddisfare la richiesta specifica del cliente.

Lo sviluppo del prodotto direttamente dal modello CAD, ridurrebbe anche i tempi di consegna, in quanto oltre all'elevata automazione del processo, che richiede il minimo intervento umano, non sarebbe necessaria la pianificazione dei processi e l'assemblaggio dei componenti. Nell'industria automobilistica, ad esempio, la tecnologia AM consentirebbe di ridurre i costi, grazie all'eliminazione degli stampi per *injection moulding*, e i tempi per la produzione di componenti di modelli in edizione limitata o di pezzi di ricambio di automobili fuori produzione.

Le tecnologie di Additive Manufacturing e stampaggio a iniezione non possono essere definite competitive, piuttosto esse sono complementari. Entrambe teoricamente possono essere utilizzate sia per la formatura dell'oggetto funzionale che per la generazione di prototipi.

Nonostante le tecnologie di Additive Manufacturing stiano emergendo in maniera veloce come strategia manifatturiera, non possono ancora rimpiazzare le tecniche tradizionali, come lo stampaggio a iniezione. Per fare un confronto tra le due tecnologie bisogna prendere in considerazione diversi fattori, che comprendono costi, numero di oggetti da produrre, tempi di produzione.

### ***2.2.1 Lo stampaggio a iniezione***

La classe di processi industriali più utilizzata per la produzione di parti in materie plastiche in campo automobilistico e in generale nella maggior parte dei settori, prende il nome di "polymer molding" e consiste nel trasferimento di plastica fusa, mediante una forza applicata, in una cavità preformata per la solidificazione dell'oggetto. Grazie alla rapidità di produzione e alla sua versatilità nei confronti dei materiali processabili, in cui sono compresi resine termoplastiche, termoindurenti ed elastomeri, è ideale per le grandi produzioni di qualsiasi genere.

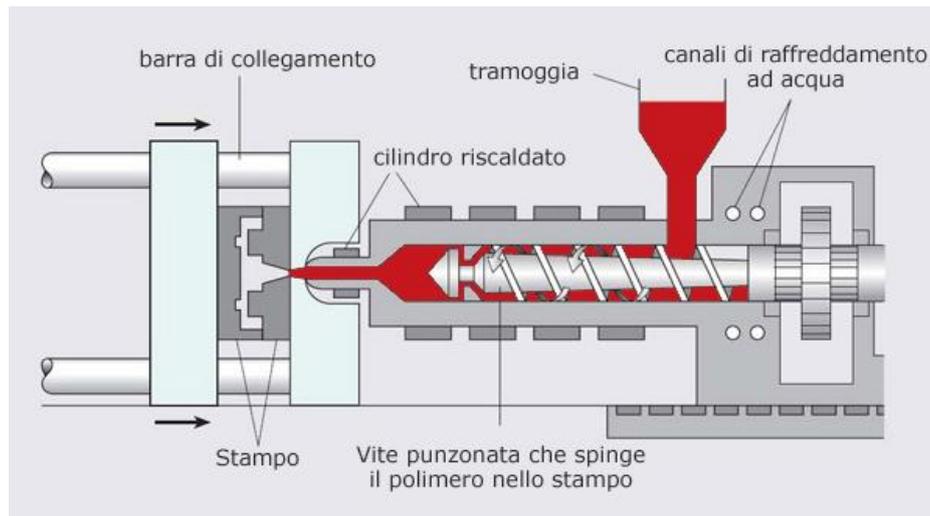
Tra i vari processi, quello più utilizzato per la formatura di oggetti in materiali termoplastici, anche compositi, con forme particolari è lo stampaggio a iniezione.

Il processo di stampaggio a iniezione consiste nella fusione della plastica a partire da pellets del polimero già sintetizzato, al quale generalmente sono aggiunti additivi, all'interno di un

estrusore a vite. Successivamente il fuso viene iniettato, con l'applicazione di una pressione opportuna, all'interno di uno stampo, dove il materiale formato viene raffreddato e solidificato.

Il sistema di stampaggio a iniezione è costituito da due parti principali: la pressa e lo stampo. La pressa è a sua volta costituita dal gruppo di plastificazione e il gruppo di iniezione/chiusura.

Lo stampo comprende la cavità, che dà forma all'oggetto, il sistema di alimentazione e di raffreddamento o termostattizzazione, che mediante canali ad olio o ad acqua mantiene lo stampo ad una certa temperatura ed infine il sistema di estrazione per l'espulsione dell'oggetto dallo stampo. [78]



**Figura 2.30** Rappresentazione di un sistema di stampaggio a iniezione. [79]

Le presse a iniezione si classificano normalmente in base al tonnellaggio, ovvero alla forza di chiusura che esercita la pressa per chiudere lo stampo ( da 1-10000 tons): maggiore è la forza, maggiore è la quantità di materiale fuso che può essere iniettato nello stampo, sia in termini di dimensione massima che di spessore dell'oggetto.

Il cuore del gruppo di plastificazione è la vite punzonante che ha il compito di rendere il materiale lavorabile, riducendo la viscosità del materiale plastico mediante la combinazione di sforzi di taglio e temperatura.

La vite è costituita da tre zone principali: la zona di alimentazione che ha il compito di portare il materiale dalla tramoggia, la zona di transizione o compressione in cui il materiale inizia, per effetto della  $T$  e dello sforzo meccanico della vite (*shear rate*), a plastificarsi e la zona di *metering* o dosaggio che serve a riempire lo stampo. La vite è collegata con un opportuno albero motore che può essere elettrico o idraulico e deve garantire i  $\text{cm}^3$  necessari a riempire lo stampo, ma anche la precisione necessaria perché il pezzo si riempia nella maniera adeguata.

Quindi le funzioni del gruppo di plastificazione sono tre: plastificare il polimero proveniente dalla tramoggia; portare il materiale nello stampo e garantire la pressione sul fuso necessaria a riempire la cavità.

Il processo di stampaggio a iniezione può essere schematizzato nel seguente modo:

1. caricamento dei pellets all'interno della tramoggia;
2. avanzamento del materiale all'interno del cilindro di plastificazione e plasticizzazione per azione della vite;
3. chiusura e bloccaggio dei due semistampi mediante l'applicazione di una pressione;

4. iniezione mediante l'applicazione di una certa velocità alla vite punzonante che agisce come un pistone, forzando il materiale fuso a fluire attraverso un ugello all'interno della cavità dello stampo;
5. mantenimento in pressione del fuso nella cavità;
6. raffreddamento e solidificazione;
7. apertura dello stampo ed estrazione del pezzo. [78]

### ***2.2.2 Volumi di produzione e costi***

Per la produzione di un singolo oggetto, quindi di prototipi, o di una quantità di oggetti abbastanza basso (un centinaio) la stampa 3D è indubbiamente la scelta più conveniente.

Lo stampaggio a iniezione richiede il design di stampi con geometrie della cavità molto complesse che risultano costose a meno che non si parli di grosse produzioni.

L'elevato costo di uno stampo (fino a centinaia di migliaia di euro) è dovuto dal fatto che la progettazione richiede numerosi passaggi, in quanto devono essere disegnati con attenzione per garantire risultati ottimali nella produzione del pezzo specifico.

La progettazione comincia con la realizzazione del disegno dello stampo, a seconda della geometria e degli spessori dell'oggetto finale. Lo stampo oltre a comprendere la cavità in cui viene iniettato il fuso deve anche essere dotato dei canali di iniezione e raffreddamento. In questa fase di progetto si utilizzano software che simulano il processo di stampaggio attraverso complessi algoritmi. Lo stampo sarà poi realizzato, generalmente in acciaio, da un costruttore di stampi.

Rispetto alle tecnologie additive, in cui si ha il passaggio diretto dal modello CAD all'oggetto fisico, lo stampaggio a iniezione richiede più passaggi tra la progettazione del modello e la realizzazione del prodotto finale.

I costi relativi alla progettazione e realizzazione dello stampo sono quindi compensati nel momento in cui la produzione preveda volumi medio-alti (centinaia/migliaia di pezzi).

Bisogna inoltre considerare i costi della materia prima: un materiale plastico di stessa natura sviluppato per stampaggio a iniezione ha un prezzo decisamente minore rispetto allo stesso sviluppato per tecnologia additiva. Nel caso dello stampaggio a iniezione il materiale è fornito, insieme agli eventuali additivi, in forma di granuli (pellets) e non richiede particolari specifiche per il processing. Nel caso dei materiali per tecnologia FDM si parte da fili di natura termoplastica avvolti intorno ad un rocchetto che comprende il chip che va ad interfacciarsi con la macchina di stampa. Per quanto riguarda la tecnologia SLS le polveri devono possedere, come già spiegato, delle particolari caratteristiche intrinseche, riguardanti le proprietà termiche, ed estrinseche, cioè forma sferica e dimensioni controllate.

Quindi, ancora una volta, l'utilizzo delle tecnologie additive può essere giustificato per la realizzazione di pochi componenti specifici.

Bisogna però tenere in considerazione che la produzione additiva è una realtà relativamente giovane, ma in rapido sviluppo sia dal punto di vista della progettazione delle macchine di stampa che diventano sempre più veloci, sia dello studio dei materiali processabili. Nel momento in cui tali tecnologie, si diffonderanno maggiormente all'interno del panorama industriale e diventeranno processi produttivi comuni, si suppone una diminuzione del costo dei macchinari e dei materiali, che porterebbe alla possibilità di ottenere produzioni di volumi maggiori.



**Figura 2.31** Pellets per stampaggio a iniezione (a), polveri per SLS (b), filo per FDM (c)

### ***2.2.3 Tempi di processo***

Oltre ai costi che riguardano lo sviluppo del processo e i materiali, bisogna prendere in considerazione i tempi di realizzazione del singolo pezzo. Un ciclo di iniezione può durare da diversi secondi a qualche minuto a seconda della complessità geometrica e degli spessori. Lo stesso oggetto stampato con tecnologia 3D può richiedere anche diverse ore. È ovvio che per grandi produzioni i tempi di stampa sarebbero eccessivi, considerando il fatto che una limitazione delle macchine additive è il volume della camera di crescita dell'oggetto.

Tuttavia bisogna considerare che la possibilità di passare direttamente dal modello CAD all'oggetto finito, riduce i tempi di attesa che riguardano la progettazione e la realizzazione dello stampo che potrebbe richiedere anche mesi e consente il passaggio immediato dalla produzione di un pezzo ad un altro senza la necessità di riprogettazioni.

### ***2.2.4 Qualità estetica e dimensioni***

Per quanto riguarda la qualità estetica, gli oggetti stampati con tecnologia additiva generalmente non possiedono ancora la finitura superficiale del componente finito, ottenibile con stampaggio ad iniezione : mentre in quest'ultimo si ottengono superfici omogenee in quanto il fuso polimerico solidifica in un unico oggetto, nelle tecnologie FDM ed SLS la formatura avviene uno strato per volta.

La natura stratificata può causare effetti gradino, in particolare per quanto riguarda la FDM, sulla superficie di parti che possiedono una certa sfericità e necessitano quindi di processi di finitura superficiale.



**Figura 2.32** Sfera stampata con tecnologia FDM.

È da sottolineare il fatto che, sebbene nelle tecnologie additive non vi sia limitazione alla complessità geometrica, ve ne sono per quanto riguarda le dimensioni dell'oggetto stampabile, in quanto i volumi delle camere delle macchine di stampa, al momento, possiedono dimensioni limitate. Per avere un'idea la massima dimensione disponibile di un oggetto con una stampante Stratasys (FDM) della serie Fortus 900mc è 914.4 x 609.6 x 914.4 mm e 550 x 550 x 750 mm con il modello sPro230 di 3D System.



**Figura 2.33** Stampanti FDM Stratasys

### 2.3 Il ruolo dei polimeri nell'industria automobilistica

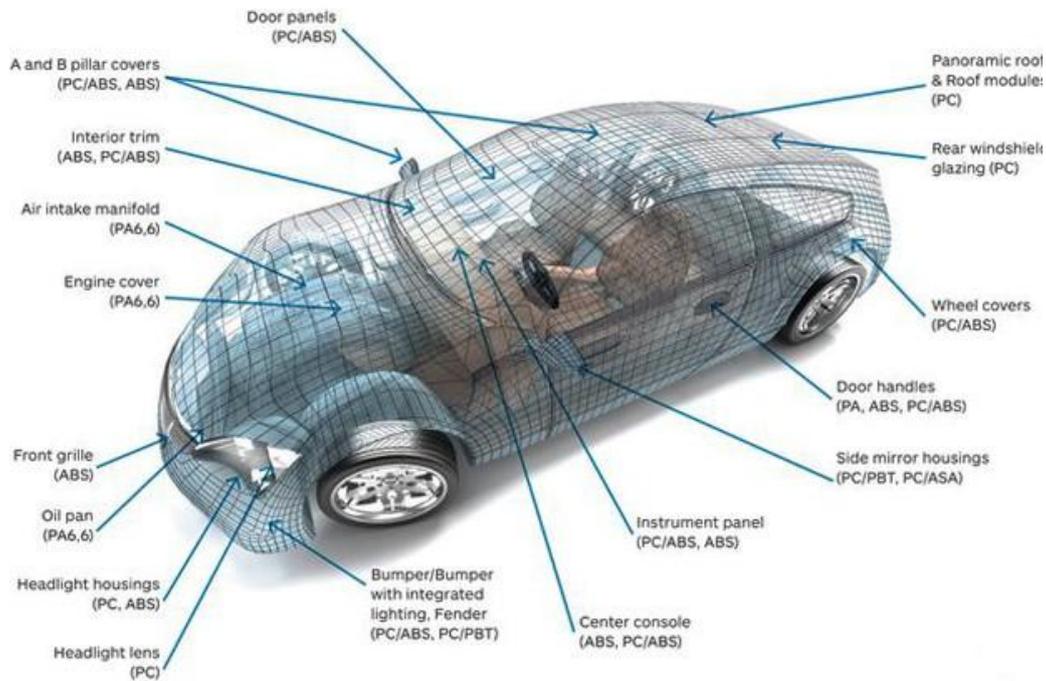


Figura 2.34 Rappresentazione dei principali componenti di un'automobile realizzati in materiale polimerico[80]

I materiali polimerici giocano un ruolo fondamentale nel campo dell'ingegneria automobilistica, in quanto grazie alle loro proprietà, in particolare la leggerezza, consentono di soddisfare la necessità di riduzione dei pesi e quindi dei consumi e delle emissioni, in accordo con le attuali legislazioni.

L'importanza ingegneristica di questa classe di materiali è dovuta anche ai costi relativamente bassi, uniti all'eliminazione di numerose operazioni di finitura ,all'assemblaggio semplificato e, in alcuni casi, alla eliminazione della necessità di lubrificazione.[81]

Lo sviluppo di polimeri innovativi dalle prestazioni straordinarie, in confronto alle cosiddette *commodities*, consentono di ottenere, ad esempio, temperature di uso continuo elevate, maggiori di 400°C, migliori resistenze all'usura o alla fiamma. I compositi a matrice polimerica con fibre o particelle rinforzanti di varia natura, consentono di combinare le caratteristiche di leggerezza dei polimeri con la resistenza meccanica , le proprietà termiche o elettriche della fase rinforzante.

Queste innovative classi di materiali hanno consentito, la sostituzione di componenti metallici, con un conseguente abbassamento dei pesi in uso, un'ottimizzazione del design, oltre che un vantaggio economico ed ecologico, considerando la possibilità di riciclo.

A ciò bisogna aggiungere i tempi di ciclo ridotti nella produzione e i consumi energetici relativamente più contenuti, soprattutto se si parla di materiali termoplastici.

Le applicazioni di materiali polimerici nel settore automobilistico spaziano, quindi, dai componenti interni a quelli esterni, sino alle camere dei motori.[80]

In questo lavoro di tesi saranno caratterizzati provini, in ABS, ASA, ULTEM, ottenuti con tecnologia FDM e in PA6 e PA 12 rinforzati con vetro, realizzati con tecnologia SLS. Nel seguito saranno brevemente presentate le proprietà di questi polimeri.

### 2.3.1 ABS (Acrilonitrile-Butadiene-Stirene)

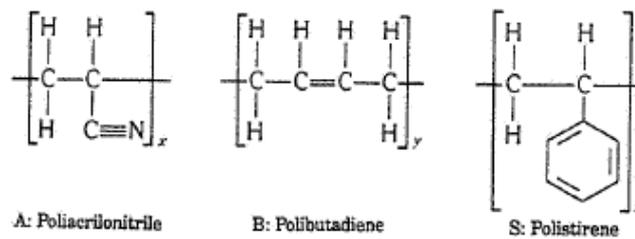


Figura 2.35 Unità strutturale ripetitiva dell' ABS.

L'ABS (Acrilonitrile-Butadiene-Stirene), è un terpolimero termoplastico, amorfo, appartenente alla classe delle "commodities" che, grazie alla combinazione delle proprietà meccaniche, tra cui la buona resistenza all'impatto e la tenacità, alla facilità di lavorazione, alla buona resistenza alle sostanze chimiche e al basso costo, ha numerose applicazioni in vari settori, in particolare in quello automobilistico. In questo settore l'ABS costituisce il materiale di base (spesso in forma di blend PC-ABS) per la realizzazione di pannelli interni di portiere, plance, componenti di sedili, pannelli degli strumenti e alloggiamenti di specchi. In generale le applicazioni dell'ABS sono numerose e comprendono ad esempio articoli di consumo, come giocattoli, caschi protettivi, telefoni, rivestimenti interni di frigoriferi, valigie.

Negli ultimi anni l'ABS, convenzionalmente stampato ad iniezione o per estrusione nel caso di film o lastre, ha acquisito ancor maggior interesse, in quanto è il materiale più utilizzato nella tecnologia FDM.

L'ABS può essere prodotto mediante polimerizzazione in emulsione, dell'acrilonitrile e dello stirene, che danno origine a una fase continua stirene-acrilonitrile (SAN), in presenza di polibutadiene che dà origine a domini gommosi dispersi nella fase SAN, o per graffaggio in autoclave, di stirene e acrilonitrile su butadiene. La semplice miscelazione della gomma con il copolimero vetroso non fornisce proprietà antiurto ottimali, che si ottengono invece quando la matrice stirene-acrilonitrile viene innestata sui domini gommosi.

L'ABS nasce negli anni 50 con lo scopo di creare un materiale che sommi le caratteristiche peculiari di ciascuno dei tre componenti: l'acrilonitrile conferisce tenacità e incrementa la resistenza termica e chimica, lo stirene fornisce rigidità, facilità di lavorazione e lucentezza superficiale e la gomma butadienica, aumenta la resistenza all'urto, a scapito purtroppo della rigidità e della resistenza al calore.[81],[82]

Tabella 2.3 Alcune tipiche proprietà delle resine ABS (23°C)

Materiale	Alta resistenza all'urto	Media resistenza all'urto	Bassa resistenza all'urto
Resistenza all'urto: J/m	375 – 640	215 – 375	105 – 320
Resistenza a trazione: MPa	33 – 41	41 – 48	41 – 52
Allungamento, %	15 – 70	10 – 50	5 – 30

Per quanto riguarda le proprietà chimiche, l'ABS è in grado di resistere agli acidi acquosi, agli alcali, agli alcoli, agli oli animali, vegetali e minerali, creme cosmetiche, ma subisce l'attacco degli acidi solforico e nitrico concentrati ed è solubile negli esteri, nei chetoni e negli idrocarburi aromatici.

L'ABS può essere usato, in generale, nella fascia di temperature da  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $+80^{\circ}\text{C}$ , è idrofobico (angolo di contatto =  $81.0 \pm 0.6$ ) e ha carattere igroscopico a causa della polarità dei gruppi nitrile.[81]

### 2.3.2 ASA (Acrilonitrile-Stirene-Acrilato)

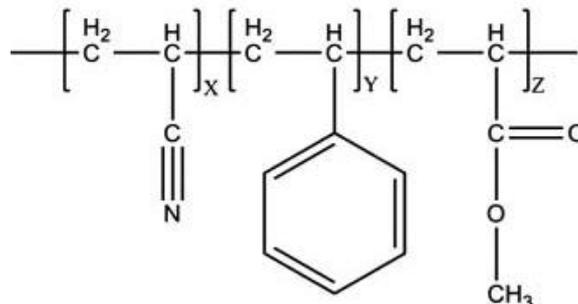


Figura 2.36 Unità ripetitive dell'ASA

L'ASA (Acrilonitrile-Stirene-Acrilato) è un terpolimero termoplastico, amorfo, appartenente alla classe delle "commodities", strutturalmente simile all'ABS: è anch'esso costituito da una fase continua di copolimero stirene-acrilonitrile (SAN), ma in tal caso i domini di gomma butadienica sono sostituiti da gomma acrilica (polimetilacrilato).

La sostituzione del butadiene con un acrilato migliora la resilienza e in particolare la resistenza UV. Le proprietà di stabilità alla luce sono dovute all'assenza del doppio legame nella catena principale della gomma acrilica, a differenza della gomma butadienica.

Grazie a queste caratteristiche l'ASA è ampiamente usato nel settore automobilistico, tipicamente in componenti esterni e in altri settori per applicazioni outdoor, ad esempio in forniture da giardino o antenne. [82]

### 2.3.3 Poliammidi

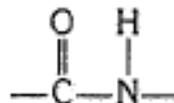


Figura 2.37 Legame ammidico

[81],[82]Storicamente e commercialmente le poliammidi o nylon, che rientrano nella classe dei tecnopolimeri, occupano un importante ruolo nel mondo dei polimeri. I nylon vengono utilizzati per quasi tutte le applicazioni industriali. Tipiche applicazioni riguardano ingranaggi non lubrificati, cuscinetti e componenti antifrizione, componenti meccanici che devono funzionare ad alta temperatura e resistere agli idrocarburi e ai solventi, parti elettriche soggette ad alte temperature e parti resistenti agli urti che richiedano resistenza meccanica e

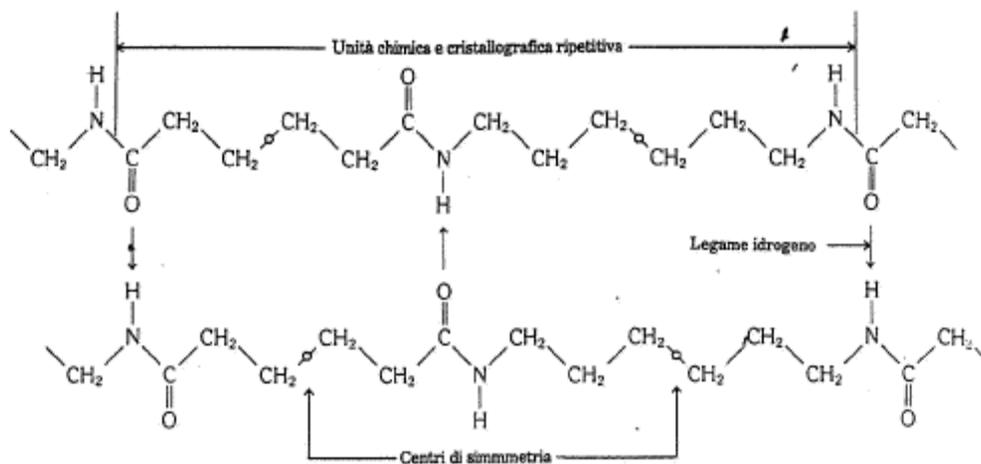
rigidità. Le applicazioni in campo automobilistico riguardano anche meccanismi per tachimetri e tergicristalli e rivestimenti di morsetti.

Il nylon rinforzato con fibre di vetro è usato per pale di ventole per motori, serbatoi dei fluidi per freni e servosterzo, coperchi di valvole e alloggiamenti della colonna dello sterzo. Le applicazioni elettriche o elettroniche includono connettori, spine, isolamenti per cavi di apparecchi e circuiti, sostegni di antenne, terminali.

L'elevata resistenza meccanica dei nylon è dovuta in parte al legame idrogeno N-H-O tra le catene molecolari, reso possibile dal legame ammidico.(figura 2.38). Come risultato le poliammidi hanno anche una elevata resistenza alla distorsione termica e una buona resistenza chimica.

I nylon sono materiali polimerici altamente cristallini grazie alla struttura simmetrica regolare della loro catena polimerica principale ed ai legami idrogeno che favoriscono l'allineamento delle catene polimeriche.

La flessibilità delle catene di carbonio contribuisce alle elevate proprietà lubrificanti, al basso attrito superficiale e alla buona resistenza all'usura. Tuttavia la polarità del legame idrogeno dei gruppi ammidici causa un elevato assorbimento di umidità che si manifesta con cambiamenti dimensionali all'aumentare del contenuto di acqua. I nylon 11 e 12 con le loro lunghe sequenze di atomi di carbonio tra i gruppi ammidici sono meno sensibili all'assorbimento di acqua.



**Figura 2.38** Rappresentazione schematica del legame idrogeno tra due catene molecolari [83]

La maggior parte dei nylon vengono processati con i metodi convenzionali di stampaggio a iniezione o estrusione. Esistono diversi tipi di nylon, tutti accomunati dalla presenza del legame ammidico, ma in cui l'unità ripetitiva è diversa. Le poliammidi contenenti anelli aromatici (aramidiche) sono utilizzate per la fabbricazione di fibre (Kevlar e Nomex).

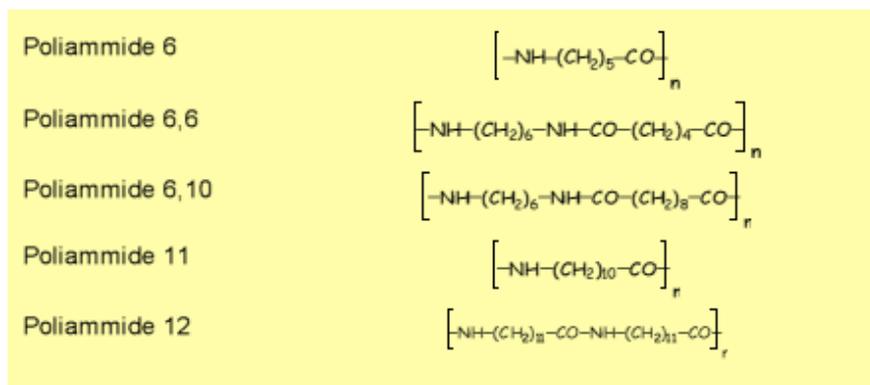


Figura 2.39 Tipologie di nylon più utilizzate

Tabella 2.4 Alcune proprietà meccaniche delle poliammidi, in dipendenza dell'umidità.

Effect of Moisture on Mechanical Properties								
Property	Nylon-6		Nylon-6,6		Nylon-11		Nylon-12	
	Dry	50% rh	Dry	50% rh	Dry	50% rh	Dry	50% rh
tensile strength, MPa	81	45	83	58	55	46	55	48
flexural modulus, MPa	2800	970	2800	1200	1200	640	1100	600
notched Izod impact strength, J/m	55	215	53	113	40		95	

Alcuni tipi di nylon sono prodotti per polimerizzazione a stadi di un biacido organico con una diammina. Il nylon 6,6, che è uno dei più importanti membri della famiglia dei nylon, è prodotto attraverso una reazione di polimerizzazione tra esametildiammina e acido adipico. La designazione 6,6 del nylon si riferisce al fatto che ci sono 6 atomi di C nella diammina di partenza e ancora 6 atomi di C nell'acido organico di partenza (acido adipico). Altri importanti nylon commerciali ottenuti mediante lo stesso tipo di reazione sono il nylon 6,9, il 6,10 e il 6,12, i quali sono ottenuti da esametildiammina e dagli acidi azelaico (9 atomi di carbonio), sebacoico (10 atomi di carbonio) e dodecanoico (12 atomi di C), rispettivamente.

I nylon possono essere anche prodotti attraverso la polimerizzazione a catena di composti ciclici che contengono entrambi i gruppi acido organico e amminico. Per esempio il nylon 6 può essere polimerizzato dal  $\epsilon$ -caprolattame (6 atomi di C), come mostrato in figura 2.39

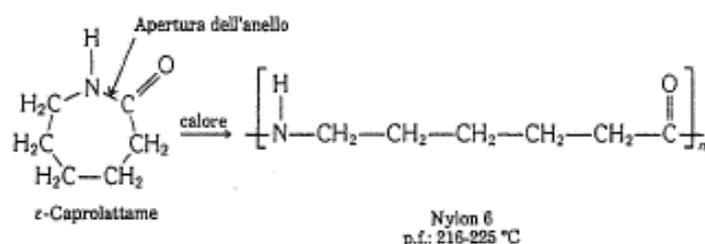
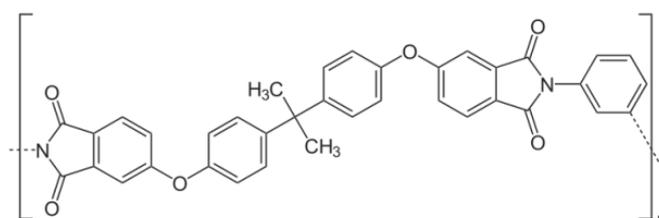


Figura 2.40 Apertura dell'anello dell'  $\epsilon$ -caprolattame.

### 2.3.4 Polietereimmide (ULTEM)



**Figura 2.41** Unità ripetitiva di una polietereimmide

La polietereimmide, nota con il nome commerciale di ULTEM, è un polimero termoplastico amorfo, appartenente alla classe dei cosiddetti “specialty polymers” che comprende una serie di polimeri caratterizzati da elevate prestazioni termiche e meccaniche, superiori a quelle mostrate dai tecnopolimeri. Tali materiali possono sostituire con vantaggi dal punto di vista tecnico ed economico metalli e resine termoindurenti. In generale questi “super polimeri” possiedono temperature di uso continuo (CUT) estremamente elevate, che spaziano ad esempio dai 150°C per il polisulfone ai 310°C per la polimide. Ciò significa che si può mantenere per tempi indefiniti il polimero al di sotto di queste temperature, in condizioni di stress meccanici o chimici, senza che esso subisca un’apparente diminuzione delle caratteristiche meccaniche. Questa elevata resistenza termo-meccanica è dovuta alle temperature di transizione vetrosa e di fusione estremamente elevate, se si considera di aver a che fare con materiali polimerici. In tabella sono elencati i principali “specialty” con le relative temperature di fusione ( $T_m$ ) e di transizione vetrosa ( $T_g$ ).

**Tabella 2.5** Principali polimeri speciali e loro caratteristiche.

Polimero	Stato fisico	$T_m$ o $T_g$ [°C]	Struttura
Polifenilensolfuro (PPS)	Semi-Cristallino	285 (85)	
Polisolfone (PSU)	Amorfo	190	
Polietersolfone (PES)	Amorfo	230	
Polietereeterchetone (PEEK)	Semi-Cristallino	334 (143)	
Polietereimide (PEI)	Amorfo	300	
Polimide (PI)	Semi-Cristallino	490 (300)	

Tuttavia le proprietà termiche elevate rendono il processing più difficoltoso: non è possibile processare con le macchine convenzionali di estrusione e stampaggio a iniezione, a causa dei profili di temperatura completamente diversi rispetto a tecnopolimeri e *commodities*.

Un'altra peculiarità di questa classe innovativa di materiali plastici è l'intrinseca capacità di ritardo della fiamma senza uso di additivi, dovuta alla presenza nelle catene polimeriche di eteroatomi, come S e N, che intrappolano i radicali e di anelli aromatici che portano alla formazione di char, che esplica un effetto barriera nei confronti di ossigeno e prodotti di combustione.

Altre proprietà peculiari sono l'elevata resistenza chimica e all'idrolisi, e ai raggi  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , X che consente l'applicazione di questi materiali in campo biomedico dove è necessario sterilizzare con vapore o raggi  $\gamma$ .

Le applicazioni sono numerose e comprendono: l'ingegneria elettrica ed elettronica per applicazioni ad alte temperature, circuiti ad alta potenza, connettori per il settore automotive, per parti del cambio molto sollecitate, componenti di trasmissione e frizioni, pompe e filtri. [84]

### ***2.3.5 Materiali polimerici compositi***

La maggior parte dei materiali sviluppati per la tecnologia SLS sono compositi a matrice poliammidica con fase rinforzante in particelle di vetro o in fibra corta di vetro, carbonio e alluminio. Ultimamente anche la tecnologia FDM offre la possibilità di realizzare componenti funzionali in compositi a base poliammidica, con fibre sia continue (MarkForged) che corte (Stratasys).

Con il termine "materiali compositi" si intendono materiali che, in virtù della combinazione di almeno due materiali convenzionali diversi, presentano proprietà o combinazioni di proprietà, non altrimenti conseguibili.

I materiali compositi sono ottenuti disperdendo in un materiale base (matrice continua in ogni direzione) un secondo materiale, generalmente sintetizzato a parte in precedenza, con funzione rinforzante, tenacizzante, riempitiva, ecc. Questo secondo materiale non è continuo all'interno del composito e può assumere forme geometriche diverse ( fibre lunghe, corte, whiskers, particelle).

I materiali polimerici sono largamente utilizzati per la loro leggerezza, facilità di trasformazione in manufatti, mediante tecnologie ormai consolidate, e il costo contenuto; tuttavia le loro caratteristiche, comunque generalmente inferiori rispetto ai materiali metallici, degradano rapidamente con l'aumentare della temperatura limitandone notevolmente le possibilità di impiego.

Grazie alla dispersione di fibre e particelle sia di natura organica che inorganica, come fibre di carbonio, Kevlar, vetro e alluminio, si possono ottenere elevate prestazioni in virtù di un rilevante aumento delle proprietà meccaniche e termiche, superando le limitazioni di natura intrinseca della matrice polimerica.

Le caratteristiche del composito non dipendono solo dalla natura di matrice e rinforzante ma anche dalla percentuale di rinforzante, dal suo fattore di forma ( fibre continue e corte, particelle e whiskers) oltre che dalla disposizione del rinforzante all'interno della matrice. [85]

#### ***2.3.5.1 Processi produttivi tradizionali***

I processi produttivi tradizionali dei compositi a matrice polimerica termoplastica consistono tutti nella formatura dell'oggetto e nel successivo consolidamento della matrice per semplice

raffreddamento. La scelta del metodo produttivo dipende, come sempre, dal tipo di manufatto che si intende realizzare, sia dal punto di vista delle dimensioni che della complessità geometrica.

Il metodo più semplice è il metodo manuale che consiste inizialmente nella disposizione di feltri o tessuti di fibre sul fondo di uno stampo, all'interno del quale viene colata la resina allo stato fuso e levigata con appositi strumenti strato dopo strato, e si conclude con il consolidamento per semplice raffreddamento. Questo tipo di lavorazione si adotta quando si debbano realizzare pochi manufatti di grandi dimensioni e di forma specifica (scafi di imbarcazioni, piscine), in quanto i tempi di lavorazione sono abbastanza prolungati e il costo della manodopera è elevato, trattandosi di un metodo manuale.

Una variante del metodo, applicabile solo al caso dell'utilizzo di fibre corte, è quella della spruzzatura, in cui una miscela di resina e fibre corte viene spruzzata all'interno di uno stampo e levigata manualmente.

Un metodo utilizzato per la produzione di componenti in grande serie, di qualsiasi dimensione è lo stampaggio ad alta pressione, in cui una miscela di resina termoplastica e rinforzante viene introdotta a caldo in stampi metallici.[84]

Nel caso di compositi a matrice polimerica termoplastica con fibre corte, per grandi produzioni a livello industriale la tecnologia più utilizzata è il *compounding* all'interno di estrusori bivate con stampaggio a iniezione, all'interno di stampi metallici.

### 3. Materiali e metodi

#### 3.1 Materiali utilizzati

Nel presente lavoro di tesi sono stati caratterizzati dal punto di vista del comportamento meccanico, micro-strutturale e termico materiali polimerici termoplastici, generalmente utilizzati nel settore automobilistico, realizzati con tecnologie di Additive Manufacturing. Per quanto riguarda la tecnologia FDM sono stati selezionati ABS (acrilonitrile-butadiene-stirene), ASA (acrilonitrile-stirene-acrilato) e ULTEM (polietereimmide); per la tecnologia SLS due poliammidi con carica vetro. Le caratteristiche di tali materiali sono descritte, in dettaglio, nei seguenti paragrafi.

##### 3.1.1 ABS M-30

Sviluppato da Stratasys per la tecnologia FDM, l'ABS-M30 è ideale per la realizzazione di prototipi funzionali, maschere di montaggio, accessori di fissaggio, utensili di produzione e oggetti pronti all'uso. Viene fornito nei colori naturale, bianco, nero, grigio scuro, rosso e blu. In tabella 3.1, sono riportati i valori di resistenza e modulo a trazione e allungamento a rottura dell'ABS-M30, indicati sulla scheda tecnica di Stratasys, corrispondenti alle direzioni A2 (XZ) e C2 (ZX). (La nomenclatura delle direzioni verrà spiegata nel paragrafo 3.2).

**Tabella 3.1** Proprietà meccaniche a trazione dell'ABS M-30, riportate nella scheda tecnica di Stratasys.

<i>ABS-M30, ASTM D 638, v=5mm/min, T=23°C</i>		
Direzione	XZ	ZX
Resistenza a trazione	32 MPa	28 MPa
Modulo elastico a trazione	2230 MPa	2180 MPa
Allungamento a rottura	7%	2%

### 3.1.2 ULTEM 9085

L' ULTEM 9085 (nome commerciale della polietereimmide) è un materiale ideale per applicazioni nel settore aerospaziale, automobilistico e militare per la sua classificazione FST (Flame, Smoke and Toxicity) oltre che per il rapporto resistenza-peso e per la buona resistenza termica e chimica. Queste caratteristiche ne fanno il materiale ideale per la produzione di componenti robusti e durevoli nel settore automotive.

In tabella 3.2, sono riportati i valori, di resistenza a trazione, modulo elastico e allungamento a rottura dell' ULTEM 9085 indicati sulla scheda tecnica di Stratasys.

**Tabella 3.2** Proprietà meccaniche a trazione dell'ULTEM 9085, riportate nella scheda tecnica di Stratasys.

<i>ULTEM 9085, ASTM D 638, v=5mm/min, T=23°C</i>		
Direzione	XZ	ZX
Resistenza a trazione	69 MPa	42 MPa
Modulo elastico a trazione	2150 MPa	2270 MPa
Allungamento a rottura	5.8 %	2.2 %

### 3.1.3 ASA

L'ASA (acrilonitrile-stirene-acrilato) permette di ottenere ottimi risultati con la tecnologia FDM dal punto di vista della qualità estetica. È disponibile in dieci colori e unisce resistenza meccanica e stabilità ai raggi UV. In tabella 3.3 sono riportati i valori, di resistenza, modulo a trazione e allungamento a rottura dell' ASA indicati sulla scheda tecnica di Stratasys.

**Tabella 3.3** Proprietà meccaniche a trazione dell'ASA, riportate nella scheda tecnica di Stratasys.

<i>ASA, ASTM D 638, v=5mm/min, T=23°C</i>		
Direzione	XZ	ZX
Resistenza a trazione	33 MPa	30 MPa
Modulo elastico a trazione	2010 MPa	1950 MPa
Allungamento a rottura	9 %	3%

### 3.1.4 DuraForm GF

Il DuraForm GF è un materiale termoplastico, sviluppato da 3D System per tecnologia SLS. È costituito da nylon 12 in forma di polvere caricato con vetro, ideale per parti che richiedono un'elevata rigidità e resistenza al calore. La scheda tecnica fornita da 3D System non specifica la direzione di crescita del provino, ma si suppone che siano riportati i valori della direzione che mostra le migliori caratteristiche. (tabella 3.4)

**Tabella 3.4** Proprietà meccaniche a trazione del DuraForm GF, riportate nella scheda tecnica di 3D System.

<i>DuraForm GF, ASTM D 638, <math>v=1-5\text{mm/min}</math></i>	
Resistenza a trazione	26 MPa
Modulo elastico a trazione	4068 MPa
Allungamento a rottura	1.4 %

### 3.1.5 TECHNYL XP 1537/A

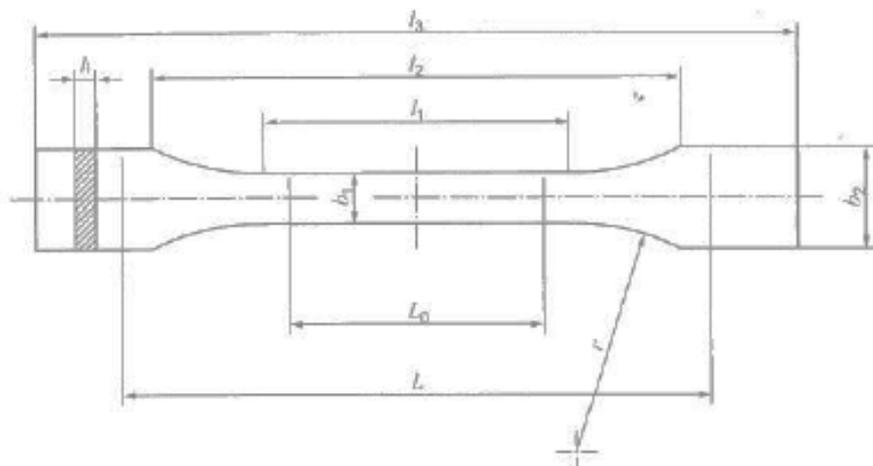
Il TECHNYL XP 1537/A è un materiale termoplastico, sviluppato da Solvay per tecnologia SLS. È costituito da nylon 6 in forma di polvere caricato con vetro, fornendo un'eccellente combinazione tra proprietà meccaniche e termiche per applicazioni anche severe. Anche in questo caso la scheda tecnica non specifica la direzione di crescita del provino, ma si suppone che siano riportati i valori della direzione che mostra le migliori caratteristiche. (tabella 3.5)

**Tabella 3.5** Proprietà meccaniche a trazione del TECHNYL XP 1537/A, riportate nella scheda tecnica di Solvay.

<i>TECHNYL XP 1537/A, ISO 527/1A, <math>v=1-5\text{mm/min}</math>, <math>T=23^\circ\text{C}</math></i>	
Resistenza a trazione	61 MPa
Modulo elastico a trazione	4800 MPa
Allungamento a rottura	1.6 %

### 3.2 Fabbricazione dei provini

Per ogni tipologia di materiale descritto sono stati stampati provini ISO 527/1A, destinati a prove di trazione statiche. In figura 3.1 e in tabella 3.6 sono riportate le caratteristiche geometriche del provino, previste dalla norma.



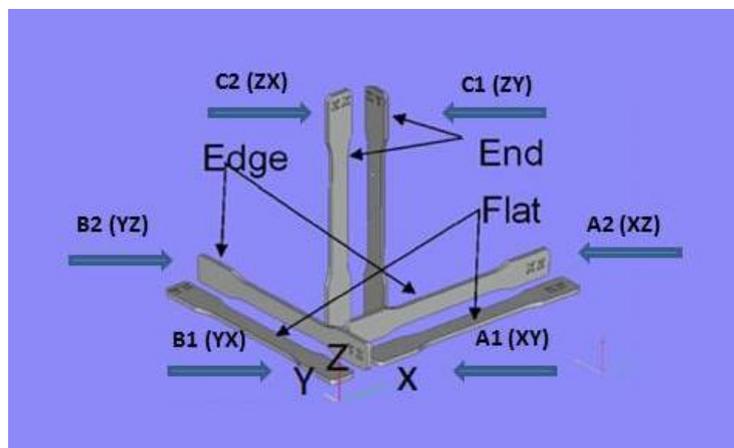
**Figura 3.1** Provino ISO 527/1A

**Tabella 3.6** Dimensioni provino ISO 527/1A

	<i>ISO 527/1A Specimen type (dimension in mm)</i>	
t <sub>3</sub>	Overall length	170
t <sub>1</sub>	Length of narrow parallel-sided portions	80±2
r	Radius	24±1
t <sub>2</sub>	Distance between broad parallel-sided portions	109,3±3,2
b <sub>2</sub>	Width at ends	20,0±0,2
b <sub>1</sub>	Width at narrow portion	10,0±0,2
l <sub>1</sub>	Preferred thickness	4,0±0,2
L <sub>0</sub>	Gauge length (preferred)	75,0±0,5
	Gauge length	50,0±0,5
L	Initial distance between grips	115±1

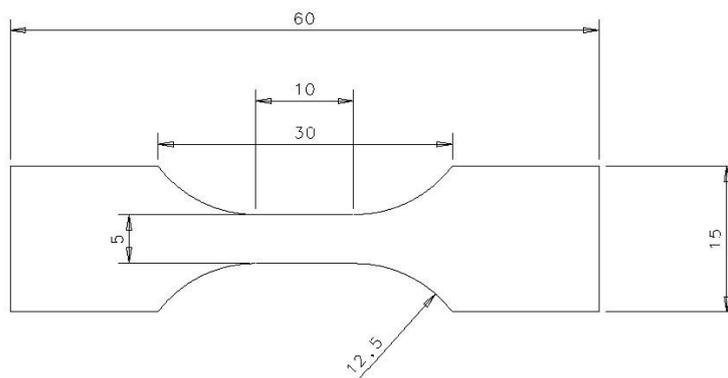
Al fine di evidenziare l'anisotropia delle proprietà meccaniche dei componenti realizzati con tecnologie FDM ed SLS, i provini sono stati stampati nelle 6 modalità di crescita nei piani XY, XZ, YX, YZ, ZY, ZX, con l'asse di simmetria del provino parallelo al primo degli assi che individua il piano. Per esempio la modalità di crescita XY indica che il provino giace su questo piano e con l'asse di simmetria parallelo all'asse X.

I provini sono stati denominati nel seguente modo in base alla direzione di crescita ed al piano su cui giacciono: A1 (XY), A2(XZ), B1 (YX), B2 (YZ), C1 (ZY), C2 (ZX), come si può osservare in figura 3.2.



**Figura 3.2** Direzioni di crescita (*built directions*) dei provini sul supporto della macchina di stampa.

Sono stati inoltre stampati provini per prove di trazione ad alta velocità (ASTM D1022), nelle direzioni XY, XZ e ZX. In figura 3.3 e in tabella 3.7 sono riportate le caratteristiche geometriche del provino.



**Figura 3.3** Provino per prove di trazione ad alta velocità.

**Tabella 3.7** Dimensioni provino per prove di trazione ad alta velocità.

<i>Specimen type (dimension in mm)</i>		
t <sub>3</sub>	Overall length	60
t <sub>1</sub>	Length of narrow parallel-sided portions	10
r	Radius	12.5
t <sub>2</sub>	Distance between broad parallel-sided portions	30
b <sub>2</sub>	Width at ends	15
b <sub>1</sub>	Width at narrow portion	5
l <sub>1</sub>	Preferred thickness	3

### 3.2.1 Provini FDM

Per quanto riguarda la tecnologia FDM sono stati stampati con macchina Fortus 400mc, provini in ABS M30, ASA e ULTEM 9085, materiali sviluppati da Stratasys, nelle direzioni XY, XZ, YX, YZ, ZY, ZX.

Gli altri parametri di stampa, interessanti dal punto di vista dell'influenza della qualità estetica e delle proprietà meccaniche, tra cui *air gap*, che indica la distanza tra *roads* adiacenti appartenenti allo stesso strato, *road width*, che rappresenta la larghezza del filo estruso depositato dall'ugello e *layer thickness*, ovvero lo spessore di un singolo strato depositato sono stati mantenuti invariati per tutte le direzioni.

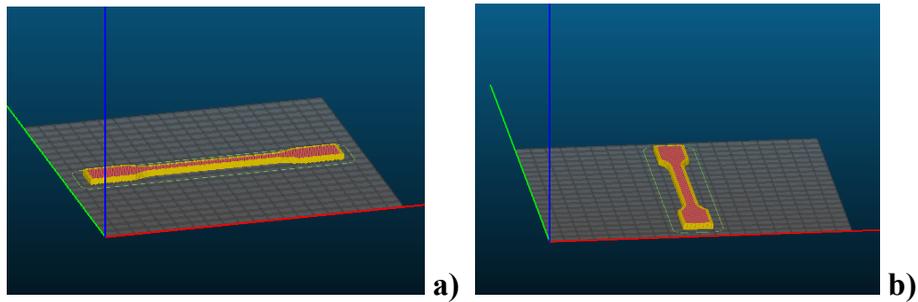
Il *raster angle*, l'angolo che il filo forma rispetto a un certo asse, assume in maniera alternata tra uno strato e il successivo il valore di +45° e -45°. I valori dei parametri di stampa citati sono riportati in tabella 3.8.

**Tabella 3.8** Parametri di stampa provini FDM

<i>Parametri di stampa provini FDM</i>	
Air gap (mm)	0,0000
Road width (mm)	0,5080
Layer thickness (mm)	0,2540
Raster angle	45°/-45°

Nei paragrafi 3.2.1.1, 3.2.1.2 e 3.2.1.3 sono riportate delle simulazioni effettuate con software *Slic3r*, che mostrano le modalità di crescita dei provini ISO 527/1A nelle sei orientazioni, mantenendo un *raster angle* di  $45^{\circ}/-45^{\circ}$ . Le seguenti considerazioni valgono per i provini per prove di trazione sia statiche che dinamiche.

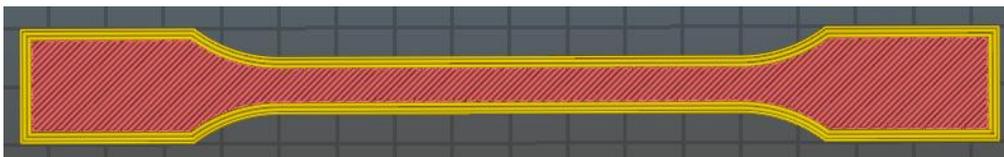
### 3.2.1.1 Crescita dei provini nelle direzioni A1(XY) e B1(YX)



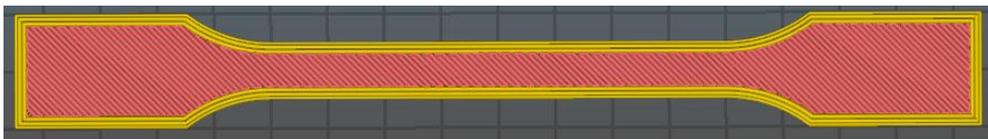
**Figura 3.4** Provini ISO 527/1A orientati nelle direzioni di crescita A1(XY) (a) e B1(YX) (b)

La figura 3.4 mostra due provini ISO 527/1A orientati sul piano di crescita nelle direzioni A1(XY) (a) e B1(YX) (b). In tutti i casi l'ugello estrude prima il contorno (rappresentato in giallo), ovvero il perimetro della sezione dell'intero provino, e successivamente il riempimento (rappresentato in rosa).

Nella direzione A1 l'asse maggiore del provino è parallelo all'asse X (in rosso), mentre nella direzione A2 è parallelo all'asse Y (in verde). In entrambi i casi il filo di riempimento viene depositato con un angolo di  $+45^{\circ}$  o  $-45^{\circ}$ , in modo alternato, come si può osservare nelle figure 3.5 e 3.6 che rappresentano la vista di un singolo layer.



**Figura 3.5** Layer con pattern di riempimento a  $45^{\circ}$ .



**Figura 3.6** Layer con pattern di riempimento a  $-45^{\circ}$ .

Nelle figure 3.7 e 3.8, è rappresentata rispettivamente la vista frontale del provino A1, quando la crescita è completa, e la vista laterale in cui si può osservare chiaramente la successione dei layers paralleli al piano XY, e che risulteranno essere paralleli alla direzione di applicazione del carico.

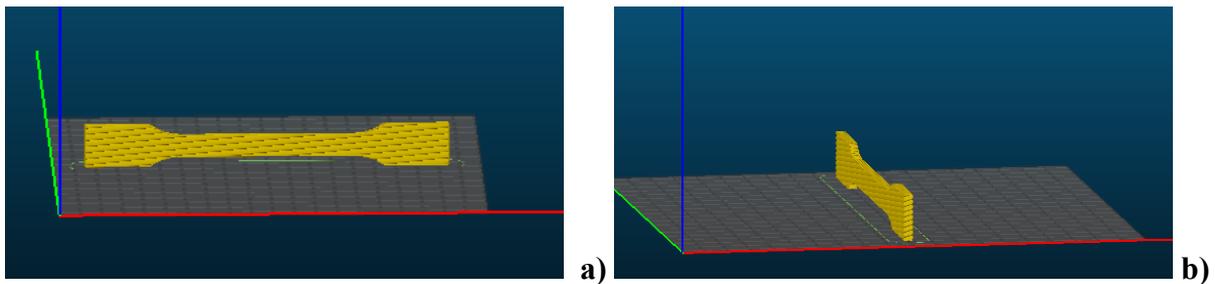


**Figura 3.7** Vista frontale del provino A1



**Figura 3.8** Vista laterale del provino A1

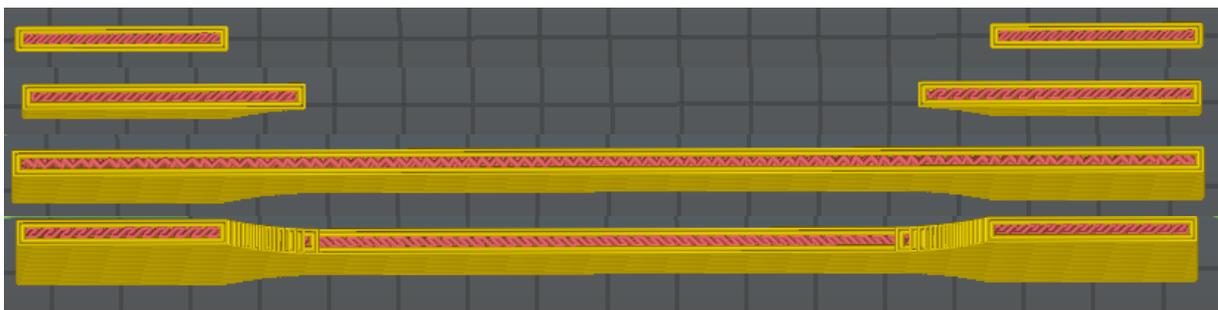
### 3.2.1.2 Crescita dei provini nelle direzioni A2(XZ) e B2 (YZ)



**Figura 3.9** Provini ISO 527/1A orientati nelle direzioni di crescita A2 (XZ) (a) e B2 (YZ) (b).

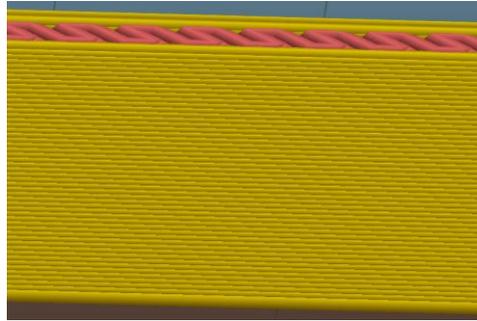
La figura 3.9 mostra due provini ISO 527/1A orientati sul piano di crescita nelle direzioni A2 (XZ) (a) e B1(YZ)(b). Nella direzione A2 l'asse maggiore del provino è parallelo all'asse X (in rosso), nella direzione B2 all'asse Y ( in verde). Il filo di riempimento che forma gli angoli di  $+45^\circ$  o  $-45^\circ$ , in modo alternato, sono visibili osservando il provino in sezione.

In questo caso il contorno varia strato per strato, in quanto il provino è sezionato parallelamente all'asse maggiore e cresce poggiato lateralmente, come si può osservare nella figura 3.10.



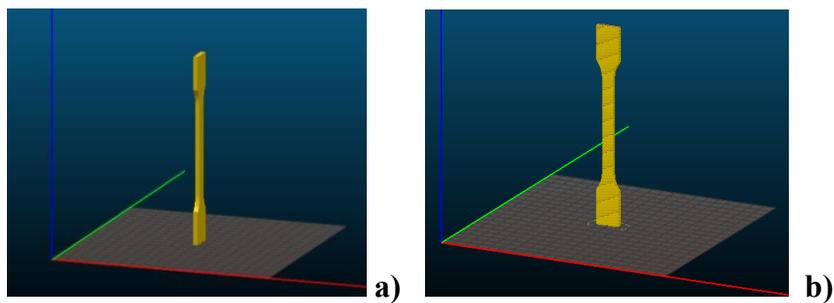
**Figura 3.10** Formazione di layers successivi durante la crescita del provino nelle direzioni A2 e B2.

In figura 3.11 si può osservare, dalla vista frontale dei provini A2 e B2, la successione dei layers paralleli all'asse maggiore del provino che anche in questo caso risulteranno essere paralleli alla direzione di applicazione del carico. Il pattern di riempimento risulta essere minore rispetto alle direzioni A1 e B1 ed è visibile solo lateralmente.



**Figura 3.11** Vista frontale e laterale dei provini A2 e B2

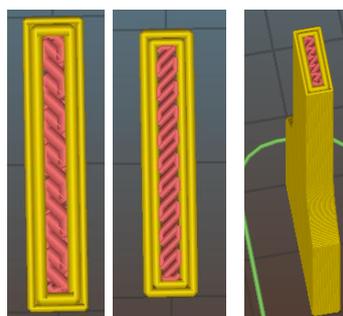
### 3.2.1.3 Crescita dei provini nelle direzioni C1 (ZY) e B2 (ZX)



**Figura 3.12** Provini ISO 527/1A orientati nelle direzioni di crescita C1 (ZY) (a) e C2 (ZX)(b)

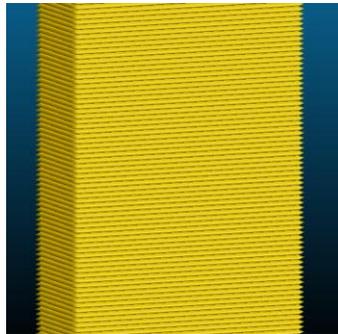
In figura 3.12 sono rappresentati due provini ISO 527/1A orientati nelle direzioni di crescita C1 (ZY) (a) e C2 (XZ) (b). L'asse maggiore del provino è parallelo all'asse Z (in blu) e i piani sono paralleli all'asse X (in rosso) nella direzione ZX e all'asse Y (in verde) nella direzione ZY. Il riempimento a  $+45^\circ$  o  $-45^\circ$  è visibile osservando il provino lungo la sezione perpendicolare alla direzione di crescita.

Come per le direzioni A2 e B2 il contorno varia strato per strato: in questo caso il provino però è sezionato perpendicolarmente all'asse maggiore e cresce in altezza, come si può osservare nella figura 3.13.



**Figura 3.13** Formazione di layers successivi durante la crescita del provino nelle direzioni C1 e C2.

Dalla vista frontale e laterale dei provini C1 e C2 (figura 3.14) si osserva la successione dei layers che, in questo caso, a differenza delle altre quattro direzioni, sono perpendicolari all'asse maggiore del provino e quindi risulteranno perpendicolari anche alla direzione di applicazione del carico.



**Figura 3.14** Vista frontale e laterale dei provini C1 e C2

### 3.2.2 *Provini SLS*

Per quanto riguarda la tecnologia SLS sono stati caratterizzati due materiali compositi in matrice poliammidica, con carica vetro: DuraForm GF, fornito da 3D System e TECHNYL XP 1537/A, fornito da Solvay. Anche in questo caso i provini sono stati stampati nelle sei direzioni di crescita XY, XZ, YX, YZ, ZY, ZX e i parametri di stampa sono forniti dalle schede tecniche e sono riportati nelle tabelle 3.9 e 3.10.

**Tabella 3.9** Principali parametri di stampa del DuraForm GF

<i>Principali parametri di stampa DuraForm GF</i>	
Potenza laser	13 W
Scan speed	5 m/sec
Scan spacing	0.12 mm
Layer thickness	0.1 mm
Building Temperature	170°C

**Tabella 3.10** Principali parametri di stampa del TECHNYL XP 1537/A

<i>Principali parametri di stampa TECHNYL XP 1537/A</i>	
Potenza laser	18 W
Scan speed	5 m/sec
Scan spacing	0.15mm
Layer thickness	0.12 mm
Building Temperature	190°C -195°C ( $T_m-20^\circ\text{C}$ )

### ***3.3 Strumenti e metodi di caratterizzazione***

I provini stampati con tecnologia FDM ed SLS sono stati caratterizzati dal punto di vista meccanico mediante prove di trazione statiche e dinamiche al fine di determinare la dipendenza delle proprietà meccaniche dalla direzione di crescita.

È stata inoltre effettuata una caratterizzazione micro-strutturale per correlare il comportamento meccanico alle caratteristiche morfologiche dei provini che variano nelle diverse direzioni di crescita.

I materiali sono stati, infine, caratterizzati dal punto di vista termico, con termogravimetria e calorimetria a scansione differenziale.

#### ***3.3.1 Caratterizzazione meccanica***

##### ***3.3.1.1 Prove di trazione statiche***

Sono state condotte prove di trazione statiche a tre diverse temperature (23°C, -30°C e 80°C) sui provini ISO 527/1A realizzati mediante tecnologia FDM ed SLS.

Per ciascun materiale le prove sono state effettuate su 10 provini per ogni direzione (6) e per ogni temperatura (3), per un totale di 180 provini.

Sono stati utilizzati un dinamometro, una cella di carico da 10 kN, un video-estensometro e una cella climatica per effettuare le prove alle temperature di -30°C e 80°C.

Sui provini in matrice poliammidica sono state effettuate ulteriori prove di trazione a 23°C dopo condizionamento in cella climatica per 150 ore a 40°C con il 90% di umidità relativa e per ulteriori 150 ore a 23°C con il 55% di umidità relativa.

Dai grafici sforzo-deformazione sono state effettuate considerazioni sul comportamento di modulo elastico, resistenza a trazione e allungamento a rottura dei diversi materiali, in dipendenza della temperatura e della direzione di crescita, uno dei parametri di processo che ha maggior influenza non solo sulle proprietà meccaniche, ma anche di sulla qualità estetica dell'oggetto.

##### ***3.3.1.2 Prove di trazione dinamiche***

Oltre alle ordinarie prove di trazione statiche, sono state eseguite su tutti i provini prove di trazione dinamiche ad alta velocità tipiche del settore automotive, per la previsione del comportamento del materiale nel caso di urti di varia entità.

In particolare le prove sono state eseguite a tre velocità: 0.1 mm/sec che corrisponde ad una prova quasi-statica, che permette di fare considerazioni sul comportamento del materiale sotto un peso; 10 mm/sec, che consente di valutare il comportamento ad impatto a bassa velocità, come un urto in retromarcia ed infine 100 mm/sec. Quest'ultima velocità corrisponde ad una condizione di urto medio e serve per valutare, in termini di sicurezza, l'impatto tra testa del passeggero contro il copri-montante ad una velocità di circa 30 km/h.

Per eseguire le prove di trazione ad alta velocità sono stati stampati appositi provini che si adattano a questo tipo di prova, che differiscono dal classico provino ad osso di cane ISO 527/1A per le dimensioni. È stata utilizzata una cella di carico piezoelettrica da 200kN, ma si è lavorato a 20kN. Per monitorare l'allungamento è stata utilizzata una fotocamera ad alto frame-rate (4000 immagini/sec).

Prima di essere testati, i provini devono essere spruzzati con della vernice nel tratto utile, in quanto la fotocamera e il relativo software costruisce un pattern stocastico di macchie,

suddivide la superficie in tanti quadratini, chiamati FACETS e, attraverso una funzione di autocorrelazione, calcola lo spostamento di ogni FACET su tutta l'area da calcolare.

Per le prove di trazione ad alta velocità i provini sono stati stampati solo in tre direzioni: XY, XZ e ZX, in quanto dalle prove di trazioni statiche si è osservato l'andamento accoppiato tra direzione A1 (XY) e B1 (YX); A2 (XZ) e B2 (YZ); C1 (YZ) e C2 (ZX).

Per ciascun materiale le prove sono state effettuate su 10 provini per ogni direzione (3) e per ogni velocità (3), per un totale di 90 provini.

### 3.3.2 Caratterizzazione micro-strutturale

È stata condotta un'analisi della micro-struttura e delle superfici di frattura dei provini realizzati con tecnologia FDM, al fine di ottenere delle ulteriori informazioni sull'influenza della direzione di crescita sulle proprietà meccaniche.

Sui provini compositi in matrice poliammidica, caricati con vetro, realizzati con tecnologia SLS, sono state effettuate analisi al microscopio ottico sul residuo di vetro ottenuto in seguito a combustione della matrice in appositi forni, per ricavare informazioni su forma e dimensioni delle cariche.

È stata inoltre effettuata un'analisi diffrattometrica ai raggi X su i due campioni poliammidici semi-cristallini per ricavare informazioni sulla fase cristallina.

#### 3.3.2.1 Microscopio ottico e stereomicroscopio

È stato utilizzato un microscopio ottico, con ingrandimento da 50X a 1000X, e software LAS, per osservare il residuo di vetro del DuraForm GF e del TECHNYL XP 1537/A, in seguito a combustione della matrice poliammidica. La combustione è stata condotta in un forno tubolare con una prima rampa di 2 ore fino ad 800°C in aria, con una velocità di riscaldamento di 10°C/min.

Per l'osservazione della morfologia e delle superfici di frattura dei provini stampati con tecnologia FDM è stato utilizzato uno stereomicroscopio.

#### 3.3.2.2 XRD (X-Ray Diffraction)

Per l'analisi dei provini in matrice poliammidica è stato utilizzato un diffrattometro RX *Panalytical X'PERT PRO PW3040/60*, con anodo sorgente in Cu. La registrazione e l'analisi dei diffrattogrammi è stata effettuata con software *HighScore*. In tabella 3.11 sono riportate le condizioni di misura del diffrattometro.

**Tabella 3.11** Condizioni di misura del diffrattometro RX.

<i>Condizioni di misura</i>	
Start Position ( $^{\circ}2\theta$ )	10
End Position ( $^{\circ}2\theta$ )	90
Step Size ( $^{\circ}2\theta$ )	0.0130
Scan Step Time (s)	29.07
Scan Type	Continuous
Anode Material	Cu
K-Alpha 1 ( $\text{\AA}$ )	1.54060
Generator Settings	40mA, 40kV

### 3.3.3 Caratterizzazione termica

La caratterizzazione termica dei provini è stata effettuata mediante analisi termogravimetrica e analisi calorimetrica differenziale a scansione. La prima è stata condotta su tutti i materiali, la seconda solo sui provini SLS al fine di ottenere informazioni sulle proprietà termiche che influenzano la sinterizzazione delle polveri poliammidiche.

#### 3.3.3.1 Termogravimetria

L'analisi termogravimetrica è stata effettuata con lo strumento *TGA/SDTA851* della *Mettler Toledo* e con software *METTLER Star-e*.

Tutte le misure sono state effettuate in aria (50mL/min) impostando una rampa di temperatura da 25°C a 800°C, con una velocità di riscaldamento di 10°C/min. Per l'alloggiamento dei campioni sono stati utilizzati dei crogioli in allumina da 150µL.

Prima di procedere con le analisi è stata registrata la misura del bianco, con crogiolo vuoto, con la stessa rampa di temperatura. Le curve ottenute sono state tutte normalizzate con il peso di ciascun campione.

#### 3.3.3.2 Calorimetria differenziale a scansione

L'analisi calorimetrica è stata effettuata sui campioni *DuraForm GF* e *TECHNYL 1537/A*, con una *DSC Pyris 1 DSC* della *Perkin Elmer* e software *Pyris Manager*.

La DSC utilizzata lavora in compensazione di potenza: il campione e il riferimento sono riscaldati separatamente in due celle individuali (figura 3.15). Durante il riscaldamento il circuito fornisce la stessa potenza elettrica ad entrambe le celle per portare campione e riferimento alla temperatura impostata. Nel momento in cui nel campione avviene una reazione endotermica o esotermica, il circuito rileva una differenza di temperatura tra campione e riferimento e la compensa fornendo più o meno potenza alla cella del campione.[86]

Su entrambi i campioni poliammidici compositi è stato eseguito un primo ciclo, per eliminare la storia termica, con una rampa di riscaldamento e uno di raffreddamento con una velocità di 10°C/min. Le stesse rampe sono state impostate in un secondo ciclo termico, che fornisce gli effettivi valori delle temperature di fusione e di ricristallizzazione. Tutte i cicli sono stati effettuati in Argon (30 mL/min). I campioni sono stati pesati per normalizzare la misura rispetto al peso e alloggiati in un crogiolo di alluminio. Prima di effettuare le misure per entrambi i campioni è stata condotta una misura del bianco.

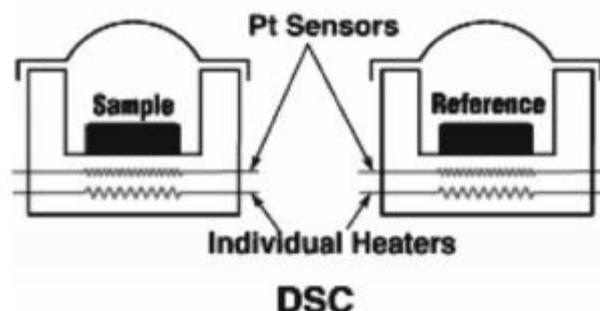


Figura 3.15 Schematizzazione delle celle DSC a compensazione di potenza.[86]

## 4. Risultati sperimentali e discussione dei dati

Nel presente capitolo saranno riportati i risultati delle prove meccaniche e delle analisi microstrutturali e termiche eseguite su tutti i materiali e le relative considerazioni. In particolare è stato possibile evidenziare le differenze tra i provini stampati nelle 6 direzioni di crescita, correlando i risultati sperimentali alla differente struttura dei provini.

### 4.1 Caratterizzazione provini FDM

#### 4.1.1 Dipendenza della qualità estetica dalla direzione di crescita

Osservando i provini si possono fare alcune considerazioni preliminari sulla dipendenza della qualità estetica dalla direzione di crescita.



Figura 4.1 Provino A1 (XY)

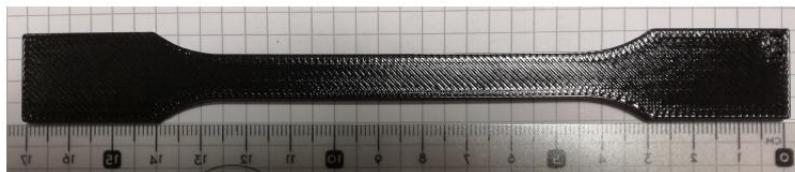


Figura 4.2 Provino B1 (YX)

I provini A1 (XY) e B1 (YX) mostrano una qualità estetica discreta: il pezzo presenta i vari layers con un pattern di riempimento a 45° rispetto all'asse del provino, specchiato in modo alternato tra un layer e l'altro e una rugosità superficiale abbastanza elevata. (figure 4.1 e 4.2)

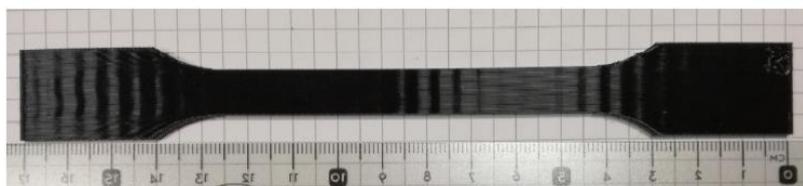


Figura 4.3 Provino A2 (XZ)

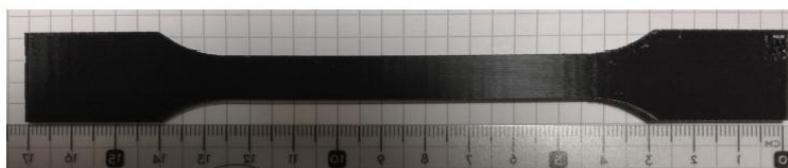
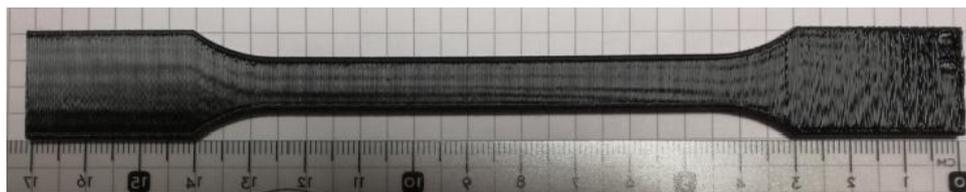


Figura 4.4 Provino B2 (YZ)

La più alta qualità estetica e dimensionale si riscontra nei provini A2 (XZ) e B2 (YZ) con layers disposti parallelamente rispetto all'asse del provino e pattern di riempimento a 45°, che non è visibile sulla superficie frontale del provino ma solo lateralmente. Anche in questo caso le caratteristiche dei provini sono simili, dal punto di vista estetico, ma la finitura superficiale sembra leggermente migliore nel B2, che presenta una superficie più liscia e omogenea, in cui la presenza della natura stratificata dell'oggetto è meno evidente. (figure 4.3 e 4.4)



**Figura 4.5** Provino C1 (ZY)



**Figura 4.6** Provino C2 (ZX)

La qualità superficiale dei provini C1 (ZY) e C2 (ZX) con orientazione dei layers a 90° rispetto all'asse del provino è scarsa, soprattutto nella zona delle teste di afferraggio: ciò è dovuto alle vibrazioni dell'ugello che influiscono in maniera evidente su una geometria così snella, oltre che alla mancanza di supporti controvento. (figure 4.5 e 4.6)

Queste considerazioni sulla qualità estetica dei provini in funzione della direzione di crescita sono valide anche per i provini in ULTEM 9085 e ASA, anch'essi stampati con tecnologia FDM.

#### ***4.1.2 Dipendenza delle proprietà meccaniche dalla direzione di crescita***

Dai risultati delle prove di trazione sui provini stampati con tecnologia FDM, si può osservare che, indipendentemente dal tipo di materiale, nella direzione di crescita C1 (ZY) e C2 (ZX) si registrano i valori peggiori di resistenza a trazione, modulo ed in particolare di allungamento a rottura.

Tale comportamento è dovuto dal fatto che nei provini cresciuti nella direzione ZX e ZY, quindi verticalmente nello spazio, i layers sono disposti perpendicolarmente all'asse principale del provino. Il carico è applicato in direzione perpendicolare rispetto alle interfacce tra strati successivi, quindi la rottura del provino avviene per decoesione tra i layers all'interfaccia. Tale considerazione sarà confermata dall'analisi delle superfici di frattura, riportata nel capitolo 4.6.

Nel caso delle direzioni XZ, YZ e XY, YX al contrario lo sforzo è applicato in direzione longitudinale rispetto all'orientazione delle interfacce tra strati successivi e la rottura del provino avviene per rottura di ogni singolo filamento. I valori di resistenza sono leggermente inferiori nei provini XY e YX, perché rispetto ai provini XZ e YZ, la maggior parte del volume del provino è costituita dal riempimento costituito da fili alternati a +45°/-45°.

### 4.1.2.1 Prove di trazione statiche ABS M-30

Le prove di trazione sono state eseguite con velocità di deformazione costante di 5mm/min, con una cella di carico di 10kN, a tre diverse temperature: 23°C, 80°C e -30°C.

Nelle tabelle 4.2, 4.3 e 4.4 sono riportati i valori medi di allungamento percentuale a rottura, carico massimo a rottura e modulo elastico a trazione, per ciascuna direzione alle tre diverse temperature di prova. In tabella 4.1 sono riportati i valori indicati nella scheda tecnica.

**Tabella 4.1** Valori delle proprietà meccaniche dell'ABS M-30 indicati nella scheda tecnica di Stratasys.

<i>ABS-M30, ASTM D 638, v=5mm/min, T=23°C</i>		
Direzione	XZ	ZX
Resistenza a trazione	32 MPa	28 MPa
Modulo elastico a trazione	2230 MPa	2180 MPa
Allungamento a rottura	7%	2%

**Tabella 4.2** Valori medi delle proprietà meccaniche dell'ABS M-30 ottenute dalle prove di trazione statiche a 23°C.

<i>ABS M-30, ISO 527, v=5mm/min, T=23°C</i>			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
A1 (XY)	2056	26.9	8.82
A2 (XZ)	2198	28.9	11.7
B1 (YX)	2130	26.9	9.00
B2 (YZ)	2157	28.3	12.51
C1 (ZY)	1873	26.0	1.79
C2 (ZX)	1718	26.8	1.65

**Tabella 4.3** Valori medi delle proprietà meccaniche dell'ABS M-30 ottenute dalle prove di trazione statiche a -30°C.

<i>ABS M-30, ISO 527, v=5mm/min T=-30°C</i>			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
A1 (XY)	2265	42.1	2.88
A2 (XZ)	2427	49.3	2.87
B1 (YX)	2432	45.6	3.40
B2 (YZ)	2591	47.0	4.27
C1 (ZY)	2775	16.1	1.65
C2 (ZX)	2148	33.3	1.83

**Tabella 4.4** Valori medi delle proprietà meccaniche dell'ABS M-30 ottenute dalle prove di trazione statiche a 80°C.

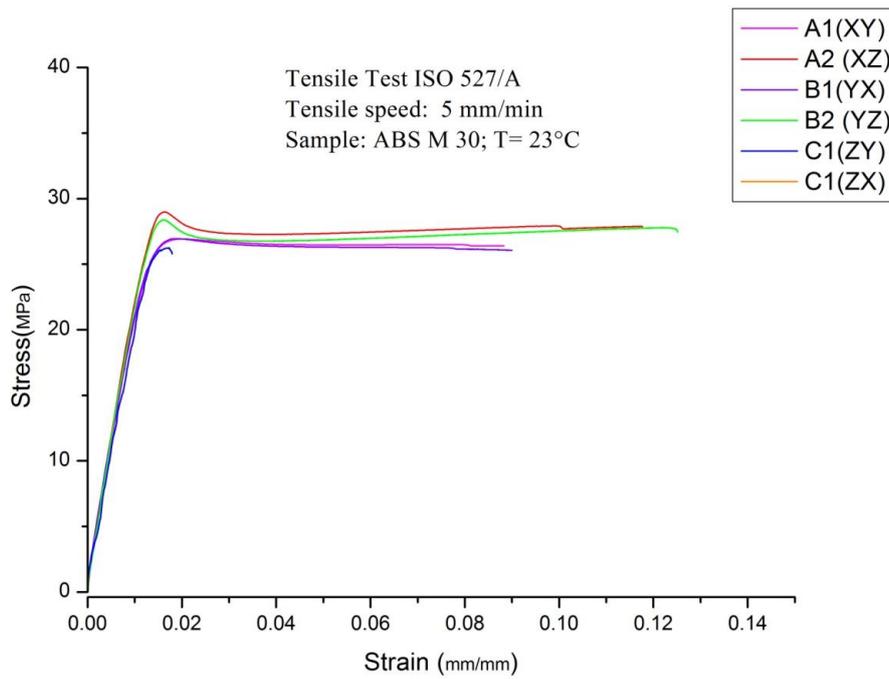
<i>ABS M-30, ISO 527, v=5mm/min, T= 80°C</i>			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
A1 (XY)	1764	19.5	8.34
A2 (XZ)	1732	20.8	8.78
B1 (YX)	1574	19.6	6.09
B2 (YZ)	1809	20.3	8.91
C1 (ZY)	1588	11.4	1.03
C2 (ZX)	1490	7.7	1.72

Dai grafici stress-strain ottenuti dalle prove di trazione si può osservare che, indipendente dalla temperatura alla quale è stata eseguita la prova di trazione, le orientazioni migliori dal punto di vista del comportamento meccanico sono le A2 e B2 che mostrano maggior resistenza, mentre le orientazioni che danno i risultati più scarsi si confermano essere le C1 e C2.

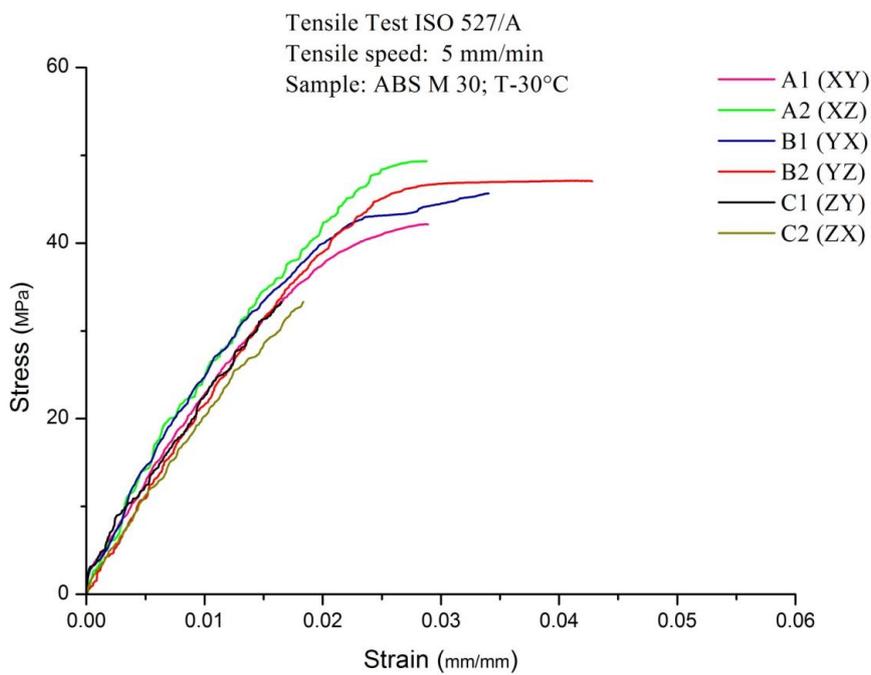
Anche la rigidità generalmente è maggiore per i provini A2 e B2 rispetto, nell'ordine, a quelli A1 e B1 e quindi a quelli C1 e C2. Tuttavia si osservano anche valori non congruenti con questa sequenza. Per esempio il campione C1 testato a -30° C presenta un valore di modulo eccezionalmente elevato.

Rispetto alla scheda tecnica che indica una resistenza a trazione di 32 MPa per l'orientazione A2 (XZ), si ottiene un valore di 28.9 MPa, inferiore del 10% rispetto al valore riportato dal produttore del materiale. Risulta inoltre esserci una differenza dell'8% nel valore di resistenza a trazione tra direzione migliore e peggiore. (C1 con UTS=26 MPa).

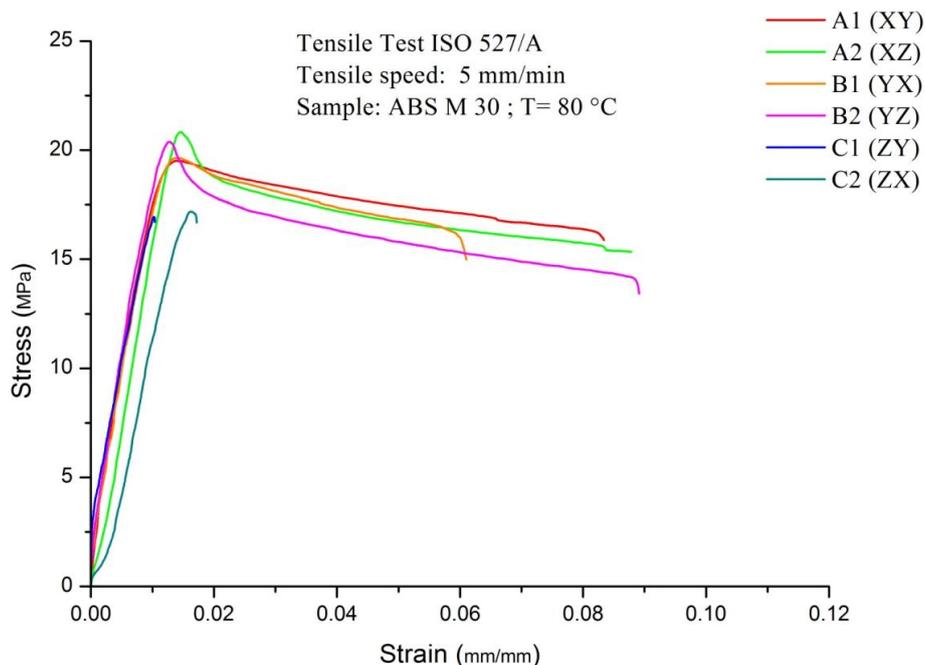
I valori di allungamento a rottura osservati sono nettamente superiori a quelli indicati dal fornitore, in particolare nel caso dei campioni che presentano resistenza a trazione più elevata. Le differenze tra valori di allungamento a rottura per campioni con diversa orientazione qualitativamente rispettano quanto ci si attendeva in base alla scheda del fornitore. D'altra parte le differenze riscontrate sono state molto maggiori di quanto atteso: per C1 e C2 l'allungamento a rottura risulta essere circa 1/6 dell'allungamento a rottura maggiore ottenuto in direzione A2 e B2.



**Figura 4.7** Confronto tra curve stress-strain dell' ABS M-30 nelle 6 direzioni di crescita, T=23°C.



**Figura 4.8** Confronto tra curve stress-strain dell' ABS M-30 nelle 6 direzioni di crescita, T=-30°C.



**Figura 4.9** Confronto tra curve stress-strain dell'ABS M-30 nelle 6 direzioni di crescita, T=80°C.

#### 4.1.2.2 Prove di trazione statiche ULTEM 9085

Nelle tabelle sottostanti sono riportati i valori di resistenza a trazione, modulo elastico e allungamento a rottura dell' ULTEM 9085 indicati sulla scheda tecnica di Stratasys (tabella 4.5) e i valori medi delle stesse proprietà ottenuti dalle prove di trazione, eseguite con velocità di 5mm/min, alle tre temperature. (tabelle 4.6, 4.7, 4.8)

**Tabella 4.5** Proprietà meccaniche dell'ULTEM 9085, relative alle direzioni XZ e ZX, riportate nella scheda tecnica di Stratasys.

<i>ULTEM 9085, ASTM D 638, v=5mm/min, T=23°C</i>		
Direzione	XZ	ZX
Resistenza a trazione	69 MPa	42 MPa
Modulo elastico a trazione	2150 MPa	2270 MPa
Allungamento a rottura	5.8 %	2.2 %

**Tabella 4.6** Valori medi delle proprietà meccaniche dell'ULTEM 9085 ottenute dalle prove di trazione statiche a 23°C.

<i>ULTEM 9085, ISO 527, v= 5 mm/min, T=23°C</i>			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
A1 (XY)	2096	55.6	5.07
A2 (XZ)	2505	69.3	7.34
B1 (YX)	1857	53.7	5.85

B2 (YZ)	2105	67.1	6.84
C1 (ZY)	2018	35.0	1.79
C2 (ZX)	2025	38.6	2.07

**Tabella 4.7** Valori medi delle proprietà meccaniche dell'ULTEM 9085 ottenute dalle prove di trazione statiche a -30°C.

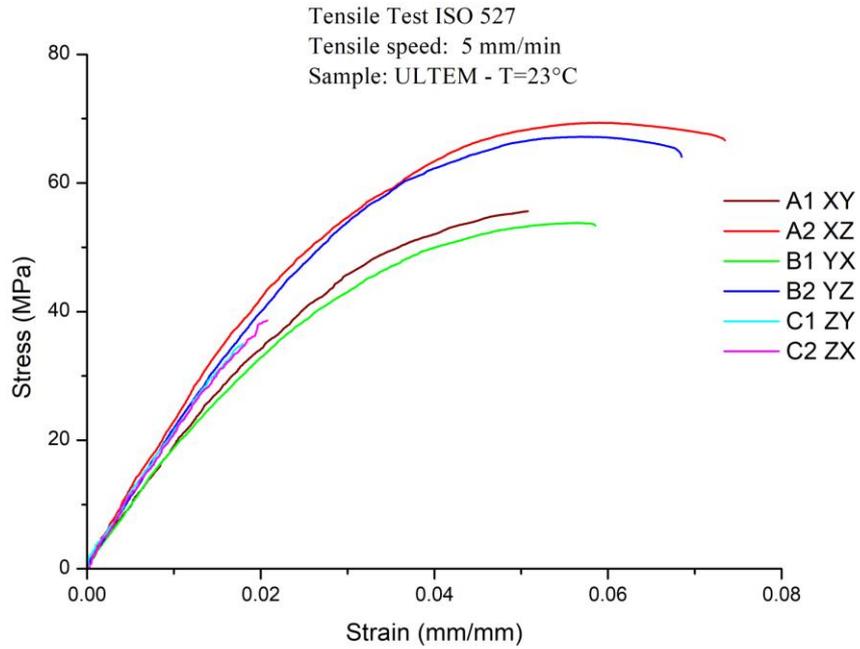
<i>ULTEM 9085, ISO 527, v=5mm/min, T=-30°C</i>			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
A1 (XY)	2275	61.9	4.85
A2 (XZ)	2674	84.9	7.12
B1 (YX)	2048	64.7	5.07
B2 (YZ)	2210	78.0	4.94
C1 (ZY)	2267	38.6	1.61
C2 (ZX)	2321	44.4	1.61

**Tabella 4.8** Valori medi delle proprietà meccaniche dell'ULTEM 9085 ottenute dalle prove di trazione statiche a 80°C.

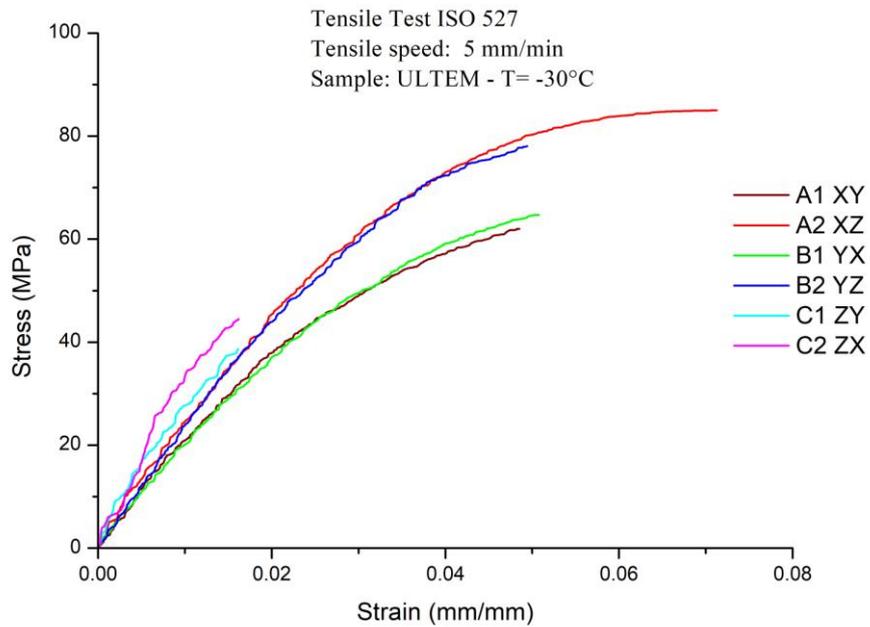
<i>ULTEM 9085, ISO 527, v=5mm/min, T=80°C</i>			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
A1 (XY)	1650	42.7	5.53
A2 (XZ)	2030	54.3	5.91
B1 (YX)	1653	40.2	5.97
B2 (YZ)	2031	51.7	5.45
C1 (ZY)	1760	27.8	1.58
C2 (ZX)	1905	28.4	1.51

Dai grafici stress-strain ottenuti dalle prove di trazione, anche in questo caso, come osservato per l'ABS-M30 si può riscontrare che, indipendente dalla temperatura alla quale è stata eseguita la prova di trazione, le direzioni migliori dal punto di vista del comportamento meccanico a trazione sono le direzioni A2 e B2 che mostrano maggior resistenza e rigidità, mentre le direzioni che danno i risultati più scarsi in termini di resistenza a trazione si confermano essere le C1 e C2.

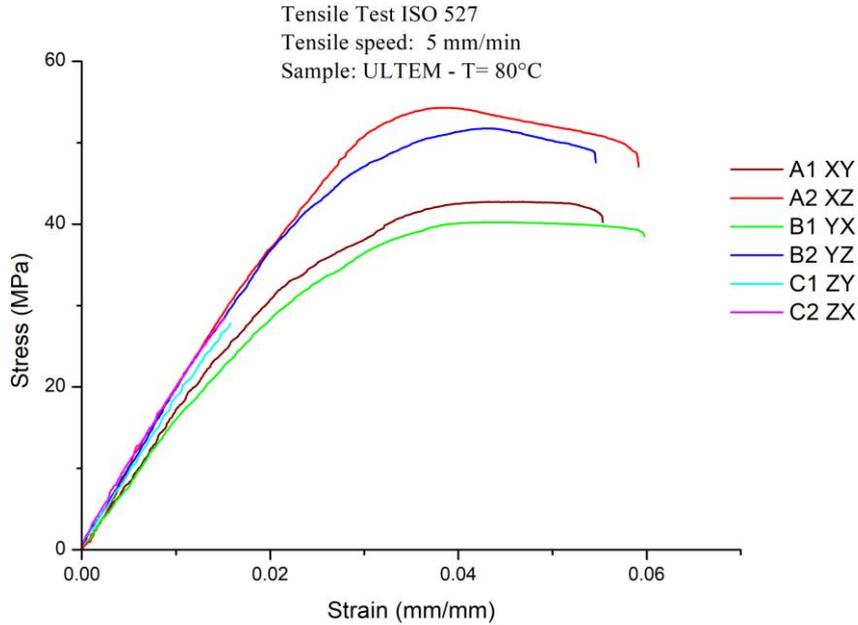
Il valore ottenuto per il carico massimo a rottura nella direzione migliore, che risulta essere ancora la A2 (XZ), coincide con quello riportato dalla scheda tecnica, mentre nella direzione C1 (ZY), che continua ad essere la peggiore, il valore di resistenza risulta essere circa la metà rispetto alla direzione A2 (XZ). Per quanto riguarda l'allungamento percentuale si osserva la medesima dipendenza dall'orientazione, con una capacità molto limitata di deformarsi dei campioni C1 e C2. Non sorprende pertanto che il modulo elastico dei provini con orientazione C1 e C2 sia di poco inferiore rispetto ai provini A2 e B2 e nettamente più elevato di quello dei campioni A1 e B1.



**Figura 4.10** Confronto tra curve stress-strain dell' ULTEM 9085 nelle 6 direzioni di crescita, T=23°C.



**Figura 4.11** Confronto tra curve stress-strain dell' ULTEM 9085 nelle 6 direzioni di crescita, T=-30°C.



**Figura 4.12** Confronto tra curve stress-strain dell'ULTEM 9085 nelle 6 direzioni di crescita, T=80°C.

### 4.1.2.3 Prove di trazione statiche ASA

Nelle tabelle sottostanti sono riportati i valori, di resistenza e modulo a trazione e allungamento a rottura dell' ASA indicati sulla scheda tecnica di Stratasys e i valori medi delle stesse proprietà ottenuti dalle prove di trazione alle tre temperature.

**Tabella 4.9** Proprietà meccaniche dell'ASA, relative alle direzioni XZ e ZX, riportate nella scheda tecnica di Stratasys.

<i>ASA, ASTM D 638, v=5mm/min, T=23°C</i>		
Direzione	XZ	ZX
Resistenza a trazione	33 MPa	30 MPa
Modulo elastico a trazione	2010 MPa	1950 MPa
Allungamento a rottura	9 %	3%

**Tabella 4.10** Valori medi delle proprietà meccaniche dell'ASA ottenute dalle prove di trazione statiche a 23°C.

<i>ASA, ISO 527, v=5 mm/min, T=23°C</i>			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
A1 (XY)	2257	32.6	7.05
A2 (XZ)	2148	32.6	6.79
B1 (YX)	2091	32.8	8.45
B2 (YZ)	/	/	/
C1 (ZY)	1722	28.1	2.43
C2 (ZX)	1890	28.0	2.35

**Tabella 4.11** Valori medi delle proprietà meccaniche dell'ASA ottenute dalle prove di trazione statiche a -30°C.

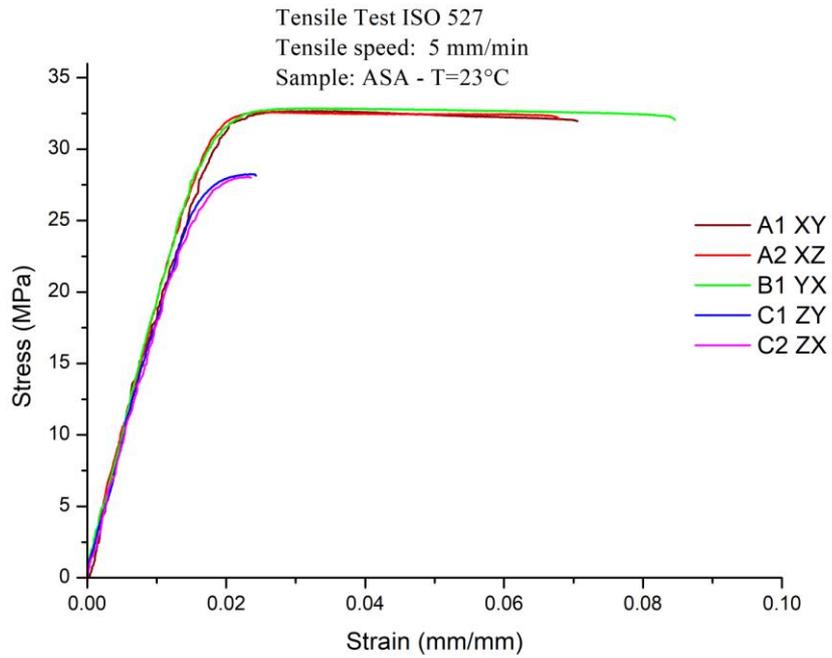
<i>ASA, ISO 527, v=5 mm/min, T=-30°C</i>			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
A1 (XY)	2371	47.4	4.34
A2 (XZ)	2280	46.6	3.38
B1 (YX)	2206	46.1	3.38
B2 (YZ)	2258	52.3	4.34
C1 (ZY)	2084	37.2	2.27
C2 (ZX)	2023	36.0	2.22

**Tabella 4.12** Valori medi delle proprietà meccaniche dell'ASA ottenute dalle prove di trazione statiche a 80°C.

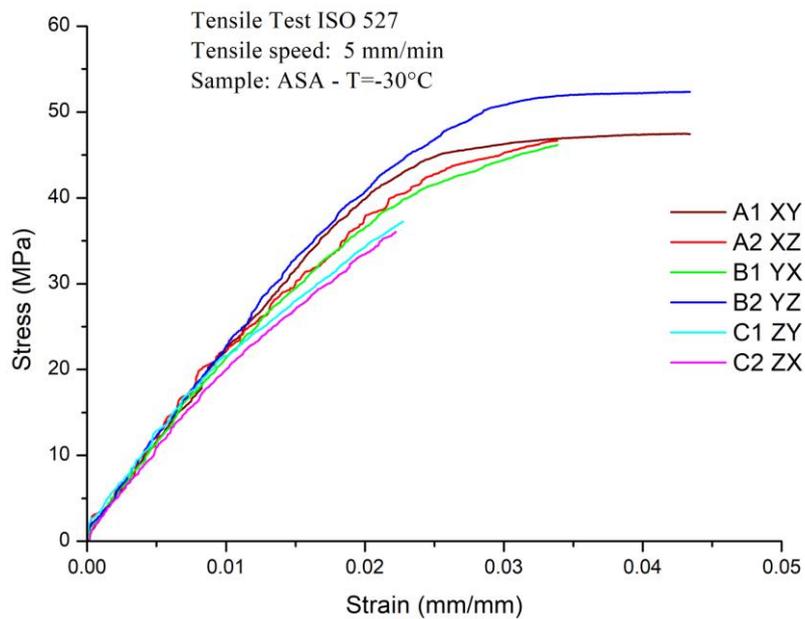
<i>ASA, ISO 527, v=5 mm/min, T=80°C</i>			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
A1 (XY)	1869	16.1	22.37
A2 (XZ)	1919	17.9	12.84
B1 (YX)	1580	17.4	13.76
B2 (YZ)	1530	17.7	22.21
C1 (ZY)	1507	16.3	3.02
C2 (ZX)	1434	14.6	3.04

Dai grafici stress-strain ottenuti dalle prove di trazione, le direzioni A2 e B2 mostrano maggior resistenza e rigidità, mentre le direzioni che danno i risultati più scarsi si confermano essere le C1 e C2, indipendentemente dalla temperatura come osservato sia per l'ABS M-30 che per l'ULTEM 9085.

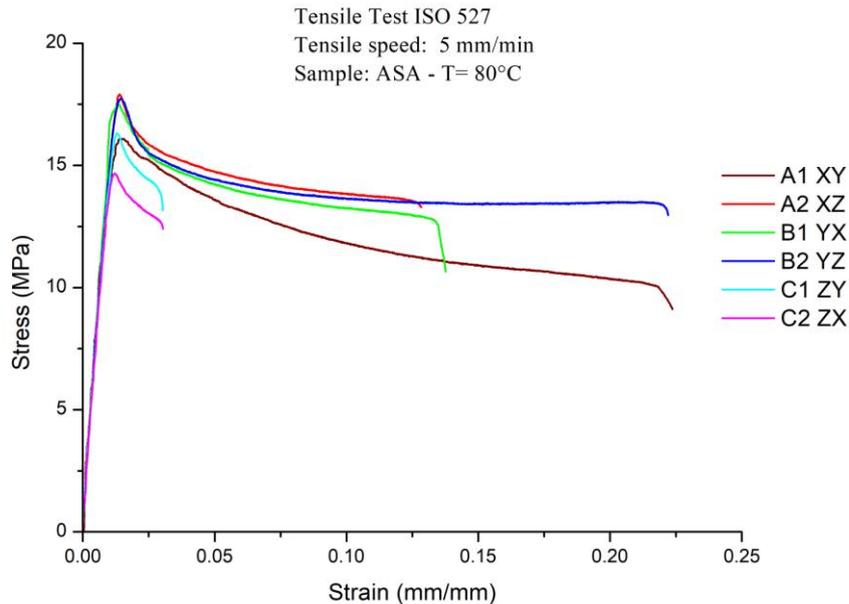
Il valori ottenuti coincidono con quelli riportati nella scheda tecnica di Stratasys, inoltre il peggioramento delle proprietà meccaniche nelle direzioni C1 e C2 è meno drastico, appena del 15% per quanto riguarda la resistenza a trazione, mentre continua ad esserci una netta diminuzione dell'allungamento a rottura. Le orientazioni A2 e B2 determinano però caratteristiche meccaniche (resistenza, modulo elastico e deformazione) simili.



**Figura 4.13** Confronto tra curve stress-strain dell'ASA nelle 6 direzioni di crescita, T=23°C.



**Figura 4.14** Confronto tra curve stress-strain dell'ASA nelle 6 direzioni di crescita, T=-30°C.



**Figura 4.15** Confronto tra curve stress-strain dell'ASA nelle 6 direzioni di crescita, T=80°C.

### ***4.1.3 Allungamento a rottura anomalo in funzione della temperatura***

Osservando i risultati delle prove di trazione, condotte alle temperature di 23°C, 80°C, -30°C, si può osservare che, in particolare per le direzioni C1 e C2 l'allungamento a rottura mostra un andamento irregolare al variare della temperatura: l'allungamento dovrebbe aumentare con la temperatura, tuttavia ad 80°C talvolta si osservano gli allungamenti percentuali più bassi. Questo comportamento è maggiormente evidente nei provini in ABS M-30 ed ULTEM 9085 in cui l'allungamento a rottura a 80°C è addirittura minore di quello a -30°C.

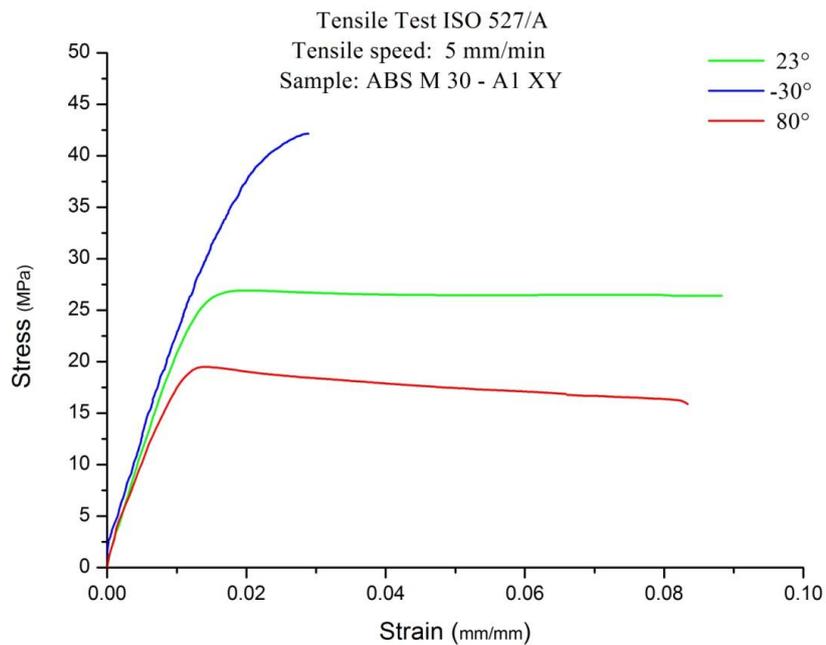
Sembra pertanto che la temperatura di prova influenzi la resistenza delle interfacce tra layers adiacenti. Le interfacce potrebbero cedere prima che il materiale all'interno dei singoli strati abbia la possibilità di deformarsi completamente in campo plastico.

#### ***4.1.3.1 Confronto tra le tre temperature ABS M-30***

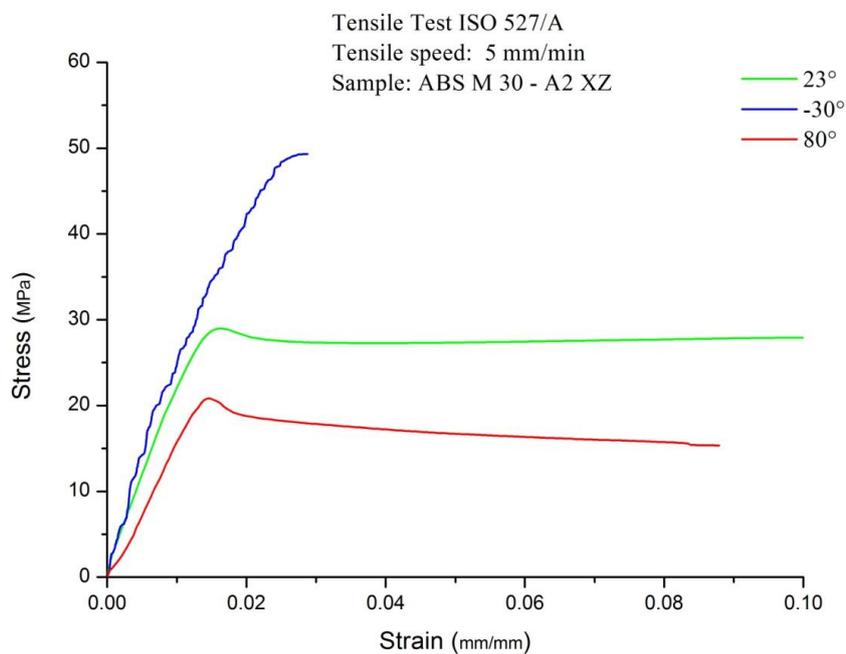
I risultati delle prove di trazione, condotte alle temperature di 23°C, 80°C, -30°C, mostrano che la temperatura, come ci si aspetterebbe, ha un impatto significativo sulle proprietà meccaniche dei campioni in ABS.

Il carico massimo di rottura e il modulo elastico mostrano un andamento regolare al variare della temperatura: all'aumentare della temperatura si osserva una diminuzione del carico massimo a rottura e del modulo elastico.

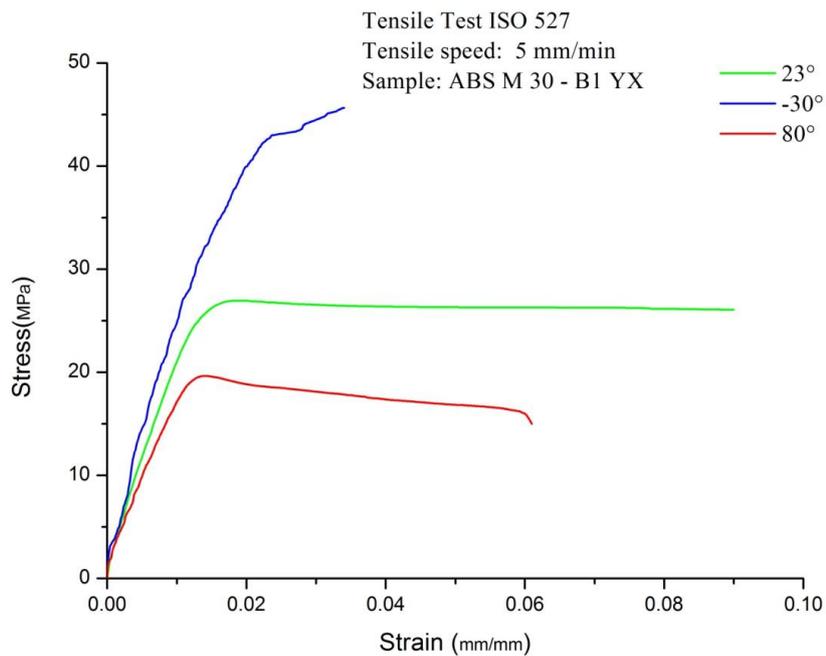
Al contrario, per quanto riguarda l'allungamento a rottura, si può osservare un andamento inaspettato, in quanto alla temperatura di prova più elevata (80°C) si osservano allungamenti percentuali più bassi di quelli riscontrati a 23°C. Questo comportamento è evidente nei campioni C1 e C2 in cui l'allungamento a rottura a 80°C è addirittura minore di quello a -30°C.



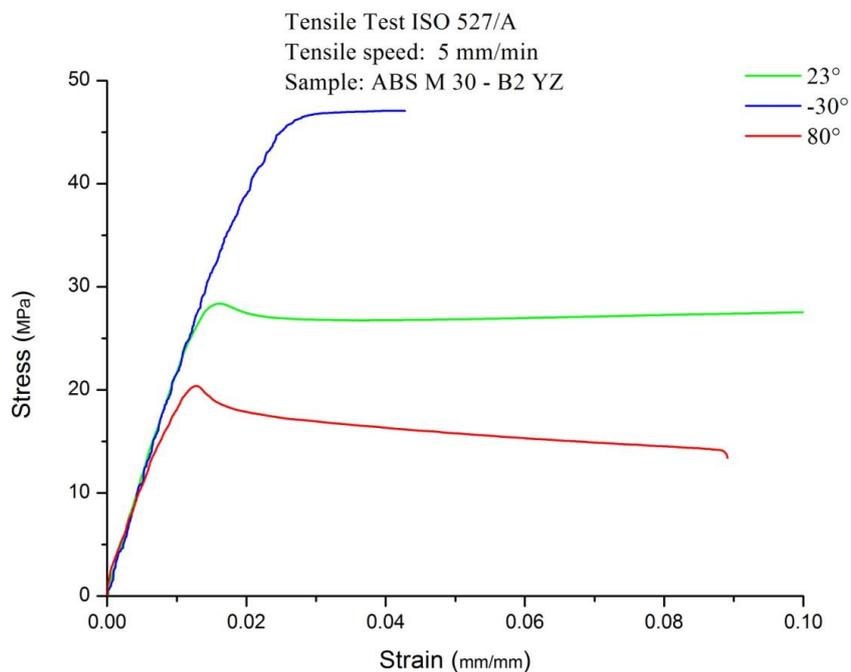
**Figura 4.16** Confronto tra curve stress-strain dell'ABS M-30, nella direzione A1(XY) alle tre temperature di prova.



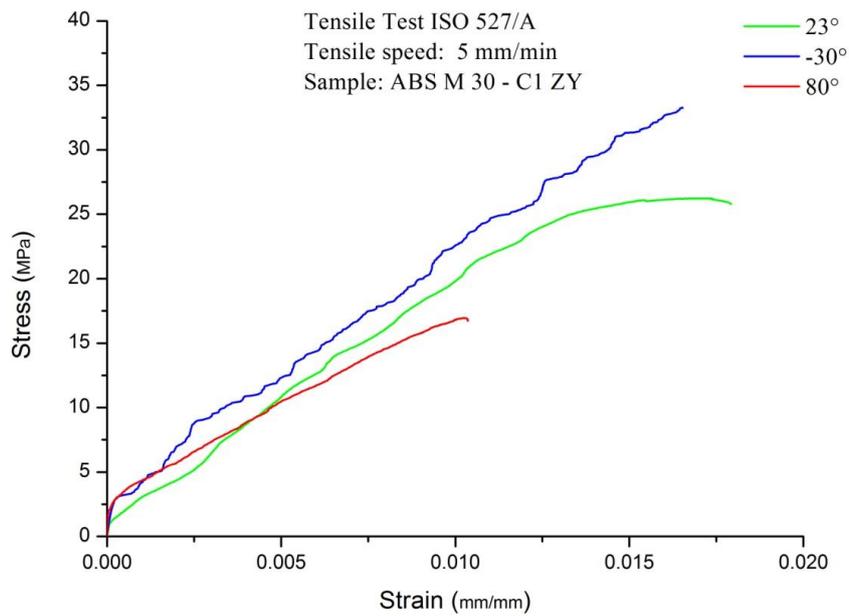
**Figura 4.17** Confronto tra curve stress-strain dell'ABS M-30, nella direzione A2(XZ) alle tre temperature di prova.



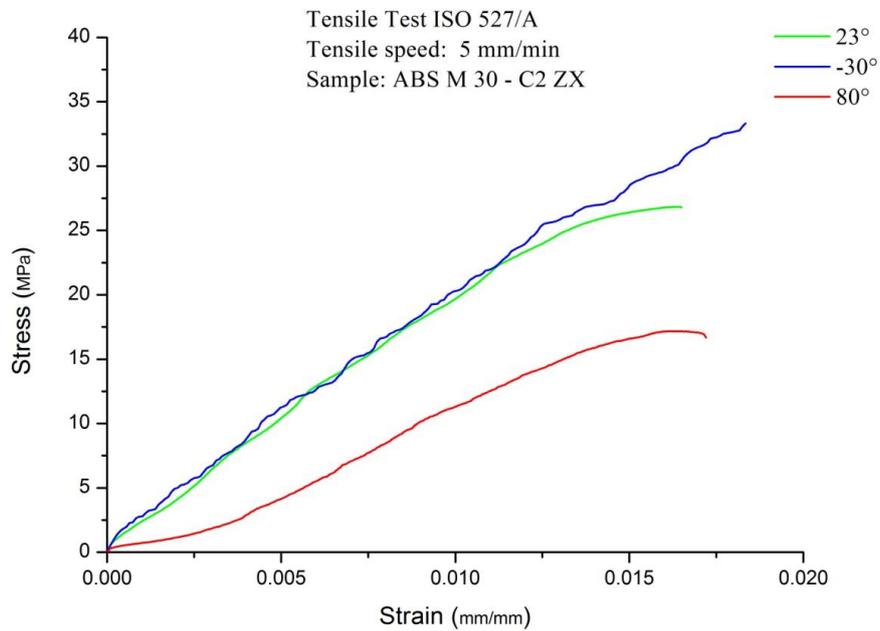
**Figura 4.18** Confronto tra curve stress-strain dell'ABS M-30, nella direzione B1(YX) alle tre temperature di prova.



**Figura 4.19** Confronto tra curve stress-strain dell'ABS M-30, nella direzione B2 (YZ) alle tre temperature di prova.



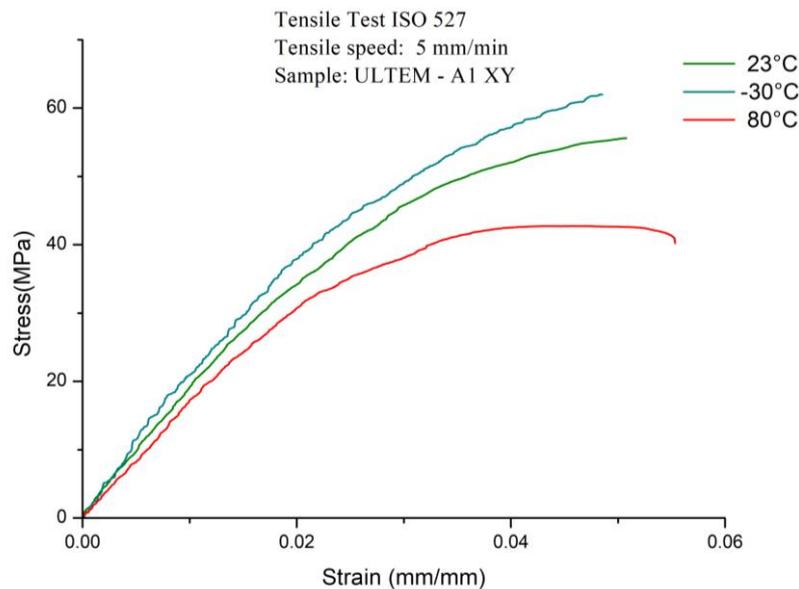
**Figura 4.20** Confronto tra curve stress-strain dell'ABS M-30, nella direzione C1(YZ) alle tre temperature di prova.



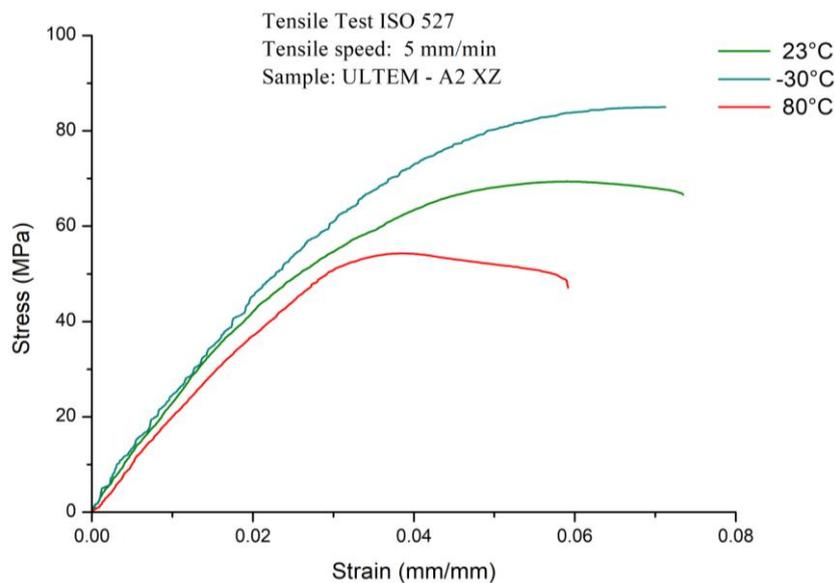
**Figura 4.21** Confronto tra curve stress-strain dell'ABS M-30, nella direzione C2(ZX) alle tre temperature di prova.

### 4.1.3.2 Confronto tra le tre temperature ULTEM 9085

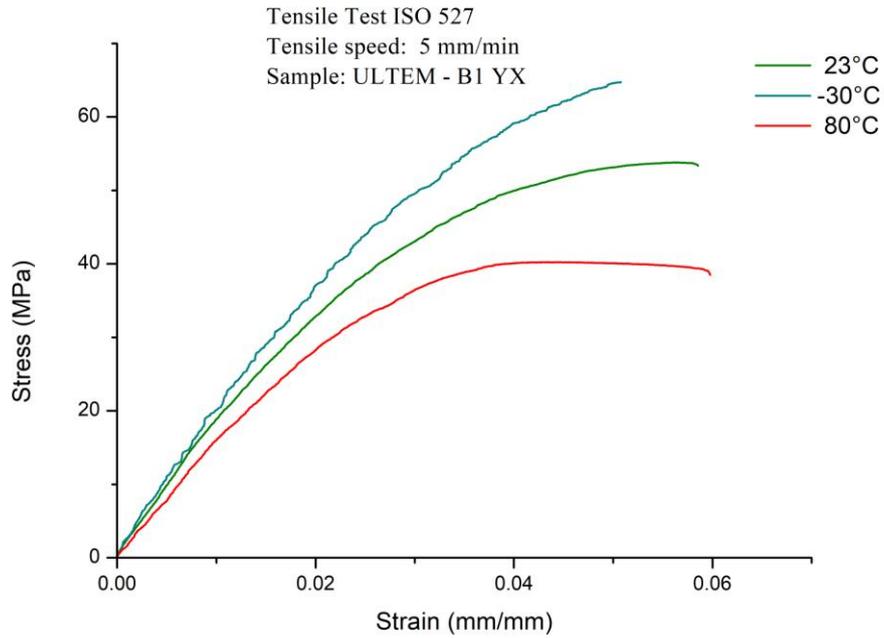
Per quanto riguarda la dipendenza delle proprietà meccaniche dalla temperatura, confrontando le curve stress-strain risultanti dalle prove di trazione condotte alle temperature di 23°C, 80°C, -30°C, si può osservare, anche se in minor misura, l'andamento anomalo riscontrato nei campioni in ABS-M30 dell'allungamento a rottura al variare della temperatura. In generale l'allungamento a rottura non cresce progressivamente con l'aumentare della temperatura. Nel caso dell'ULTEM 9085 la crescita dell'allungamento è visibile solo nei campioni C1 e C2, anche se le curve di trazione di questi campioni non mostrano mai fenomeni di strizione.



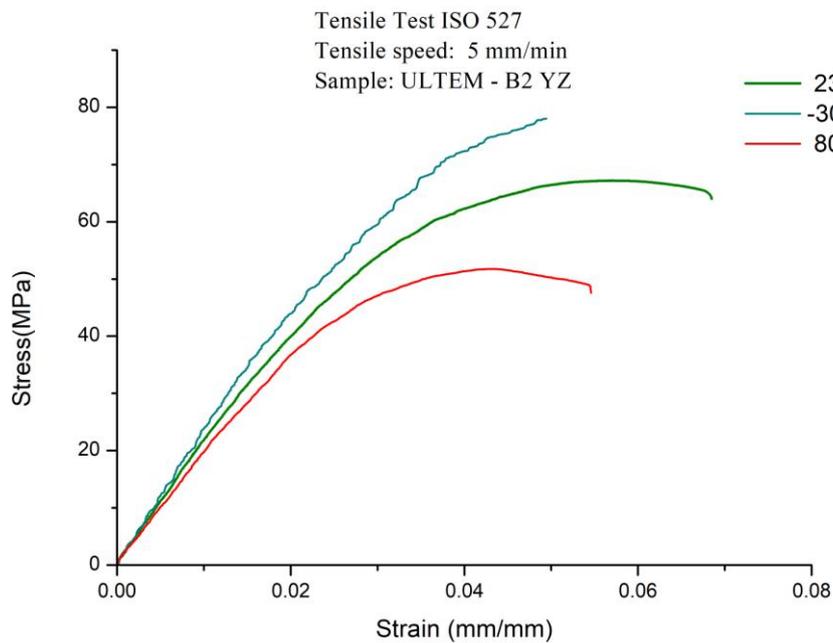
**Figura 4.22** Confronto tra curve stress-strain dell'ULTEM9085, nella direzione A1 (XY) alle tre temperature di prova.



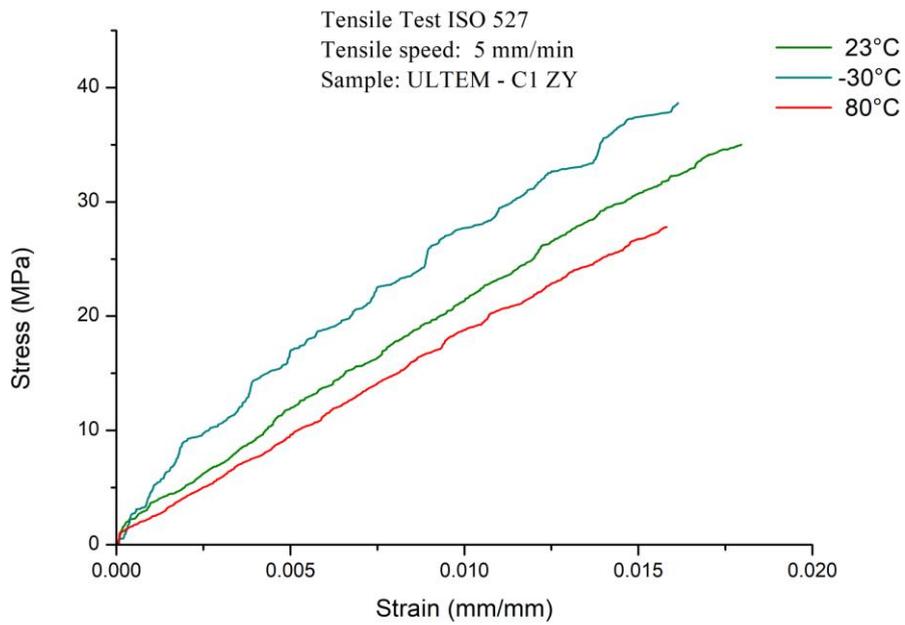
**Figura 4.23** Confronto tra curve stress-strain dell'ULTEM9085, nella direzione A2 (XZ) alle tre temperature di prova.



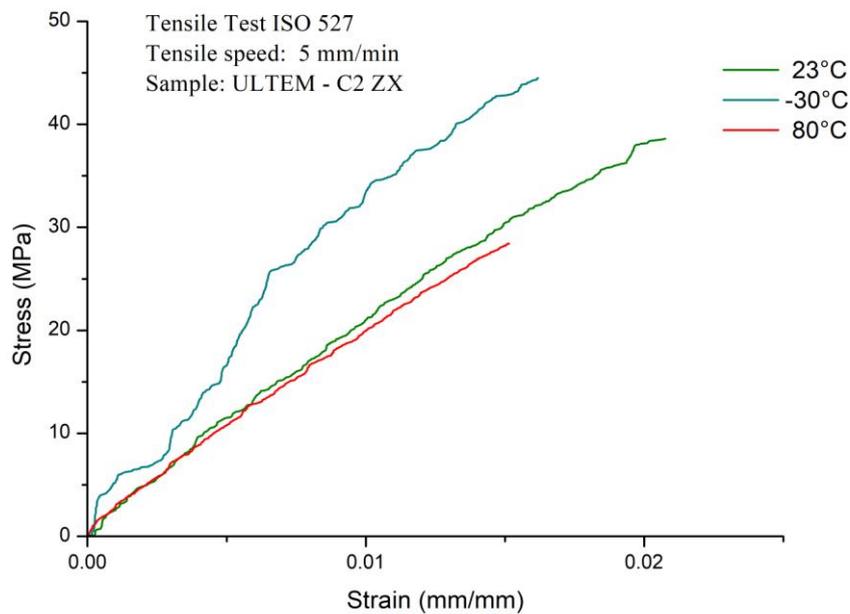
**Figura 4.24** Confronto tra curve stress-strain dell'ULTEM9085, nella direzione B1 (YX) alle tre temperature di prova.



**Figura 4.25** Confronto tra curve stress-strain dell'ULTEM9085, nella direzione B2 (YZ) alle tre temperature di prova.



**Figura 4.26** Confronto tra curve stress-strain dell'ULTEM9085, nella direzione C1 (ZY) alle tre temperature di prova.



**Figura 4.27** Confronto tra curve stress-strain dell'ULTEM9085, nella direzione C2 (ZX) alle tre temperature di prova.

### 4.1.3.3 Confronto tra le tre temperature ASA

Osservando i grafici stress-strain in funzione delle tre temperature si può osservare che, a differenza del caso dell'ABS M-30 e dell'ULTEM 9085, non si osserva il comportamento anomalo dell'allungamento a rottura: come ci si aspetterebbe, infatti, all'aumentare della temperatura la resistenza a trazione e la rigidità diminuiscono e l'allungamento a rottura aumenta, raggiungendo il valore massimo a 80°C.

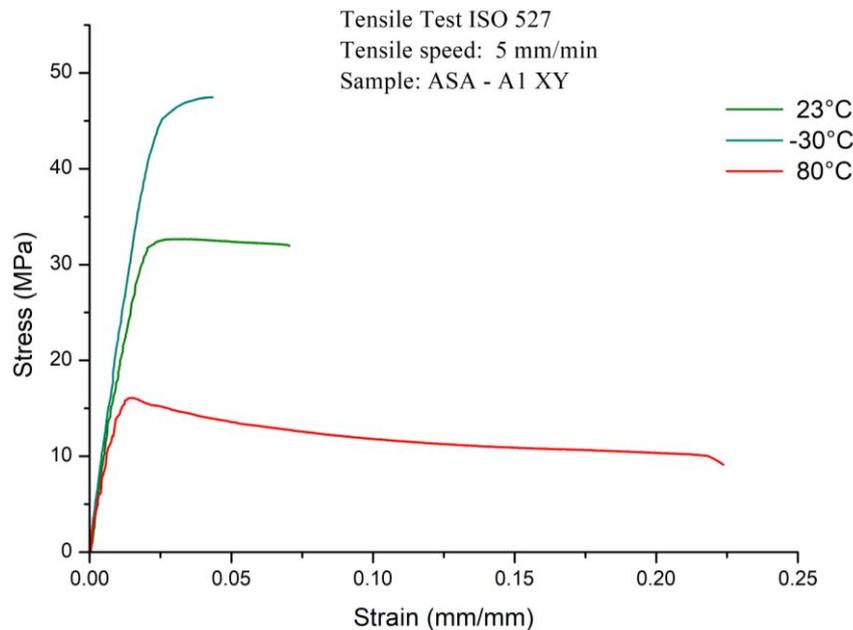


Figura 4.28 Confronto tra curve stress-strain dell'ASA, nella direzione A1 (XY) alle tre temperature di prova.

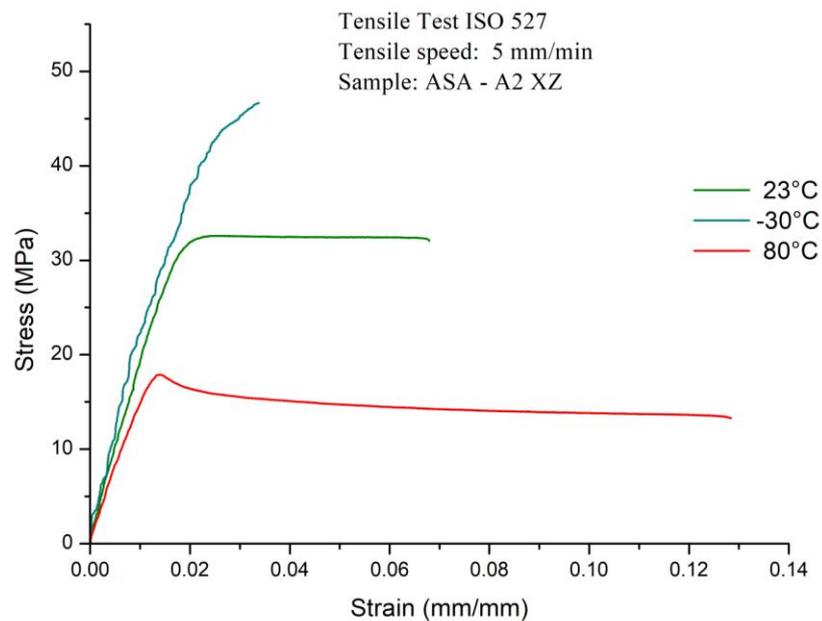
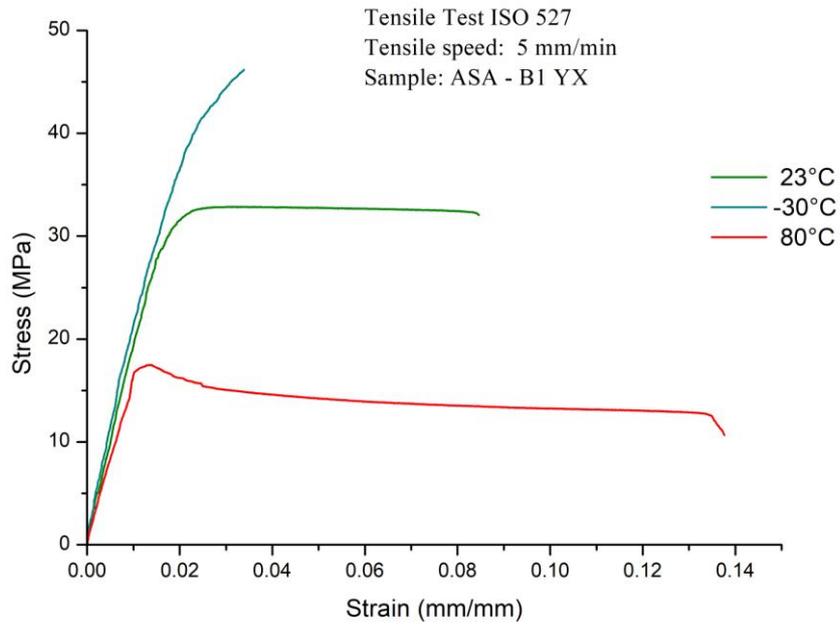
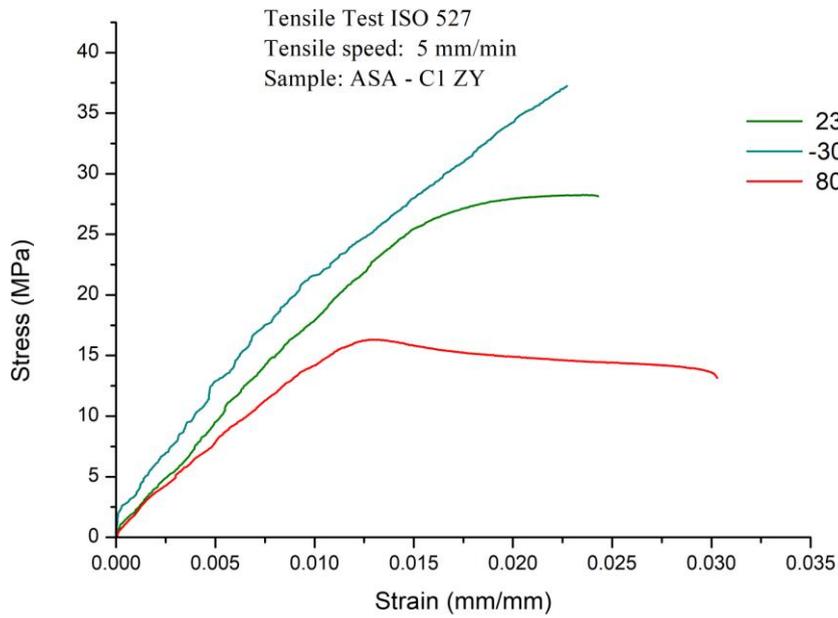


Figura 4.29 Confronto tra curve stress-strain dell'ASA, nella direzione A2 (XZ) alle tre temperature di prova.



**Figura 4.30** Confronto tra curve stress-strain dell'ASA, nella direzione B1 (YX) alle tre temperature di prova.



**Figura 4.31** Confronto tra curve stress-strain dell'ASA, nella direzione C1 (ZY) alle tre temperature di prova.

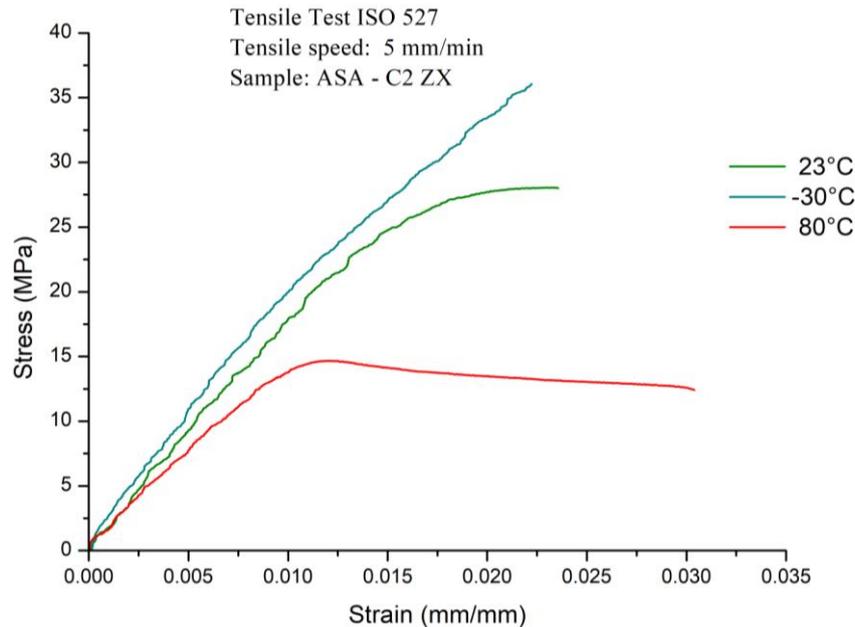


Figura 4.32 Confronto tra curve stress-strain dell'ASA, nella direzione C2 (ZX) alle tre temperature di prova.

## 4.2 Caratterizzazione provini SLS

### 4.2.1 Dipendenza delle proprietà meccaniche dalla direzione di crescita

I risultati ottenuti dalle prove di trazione mostrano, come nel caso della tecnologia FDM, la dipendenza delle proprietà meccaniche a trazione dalla direzione di crescita, tuttavia si può osservare che la differenza percentuale tra valore massimo e valore minimo nelle diverse direzioni è molto più ridotta (rispetto a quanto osservato per i provini prodotti con tecnologia FDM). Un'altra differenza è data dal fatto che non si osservino differenze dal punto di vista estetico.

#### 4.2.1.1 Prove di trazione statiche DuraForm GF

In tabella 4.13 sono riportati i valori delle proprietà meccaniche a trazione forniti dalla scheda tecnica di 3D System. I valori medi di modulo elastico a trazione, carico massimo e allungamento a rottura ottenuti dalle prove di trazione, sono riportati nelle tabelle 4.14, 4.15 e 4.16.

Le prove di trazione a 23°C e 80°C, data l'elevata rigidità del materiale, sono state eseguite a 1 mm/min fino ad una deformazione dello 0,3%, quindi nel primo tratto elastico, e successivamente a 5 mm/min fino a rottura. La prova a -30°C è stata eseguita a velocità costante di 5mm/min per tutta la prova.

Tabella 4.13 Proprietà meccaniche a trazione del DuraForm GF, riportate nella scheda tecnica di 3D System.

<i>DuraForm GF, ASTM D 638, v=1-5mm/min</i>	
Resistenza a trazione	26 MPa
Modulo elastico a trazione	4068 MPa
Allungamento a rottura	1.4 %

**Tabella 4.14** Valori medi delle proprietà meccaniche del DuraForm GF ottenute dalle prove di trazione statiche a 23°C.

<i>DuraForm GF, Trazione ISO 527, T=23°C, v= 1-5 mm/min</i>			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
A1 (XY)	3053	23.47	14.7
A2 (XZ)	3069	20.65	4.3
B1 (YX)	3085	22.76	12
B2 (YZ)	2743	24.4	12.7
C1 (ZY)	4537	19.7	2.2
C2 (ZX)	2768	20.66	3.2

**Tabella 4.15** Valori medi delle proprietà meccaniche del DuraForm GF ottenute dalle prove di trazione statiche a -30°C.

<i>DuraForm GF, Trazione ISO 527, T=-30°C, v= 5 mm/min</i>			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
A1 (XY)	3398	33.94	2.1
A2 (XZ)	3622	23.32	1.3
B1 (YX)	3644	29.03	2.5
B2 (YZ)	3350	29.1	2.2
C1 (ZY)	5629	28.42	1.1
C2 (ZX)	4243	25.53	0.87

**Tabella 4.16** Valori medi delle proprietà meccaniche del DuraForm GF ottenute dalle prove di trazione statiche a 80°C.

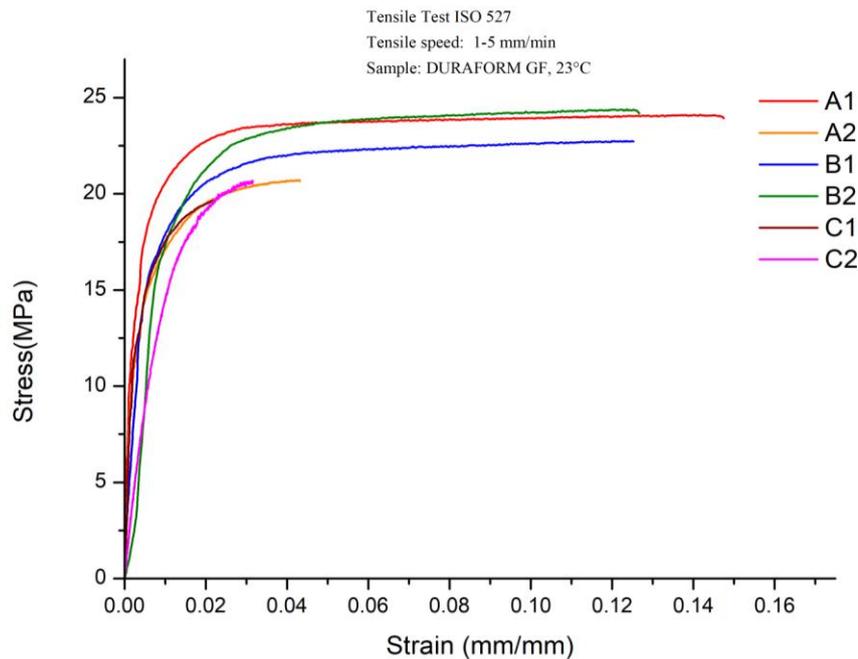
<i>DuraForm GF, Trazione ISO 527, T=80°C, v= 1-5 mm/min</i>			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
A1 (XY)	1473	15	39
A2 (XZ)	1258	12.85	21
B1 (YX)	1480	14.4	39
B2 (YZ)	1322	15	37
C1 (ZY)	1060	12.78	13
C2 (ZX)	1024	11.44	12

Nel caso del carico massimo a rottura si ha una differenza del 18% tra la direzione B2(YZ), che presenta il valore più alto di 24 MPa e la direzione C1(ZY), che presenta il valore più basso di 19.7 MPa. Queste considerazioni sono valide anche per le temperature di -30°C e 80°C.

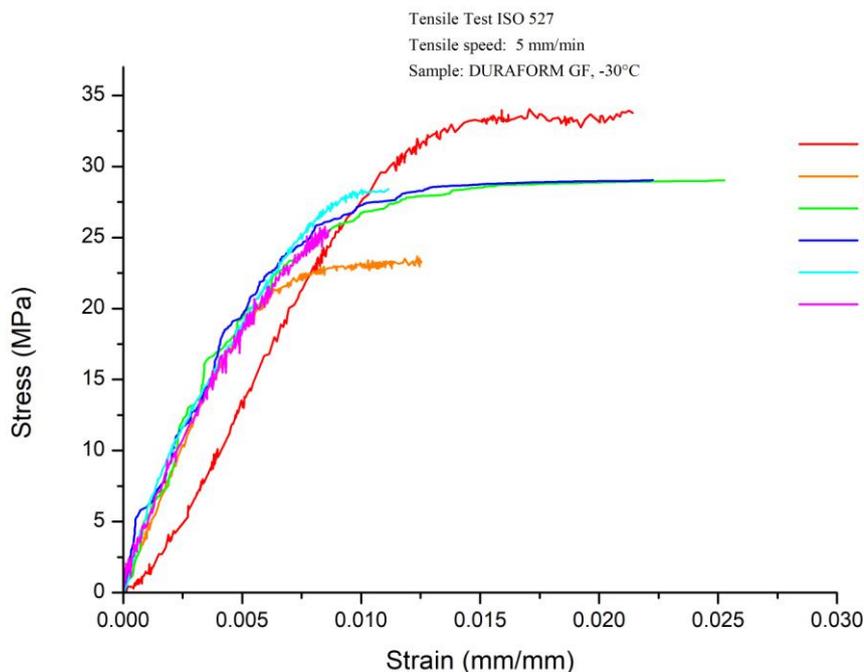
Per quanto riguarda il modulo elastico, si ha invece un risultato contro tendenza: a 23°C la direzione che presenta maggior rigidità è la C2(ZX), addirittura maggiore del 40% rispetto

alla direzione B2 (YZ) e a  $-30^{\circ}\text{C}$  la C1(ZY) con un modulo di 5629 MPa maggiore di circa il 40% rispetto a tutte le altre direzioni. A  $80^{\circ}\text{C}$  la differenza tra i valori di modulo è minima tra le 6 direzioni. Per quanto riguarda l'allungamento a rottura è ancora visibile una rilevante diminuzione nelle direzioni C1 e C2 a  $23^{\circ}\text{C}$ .

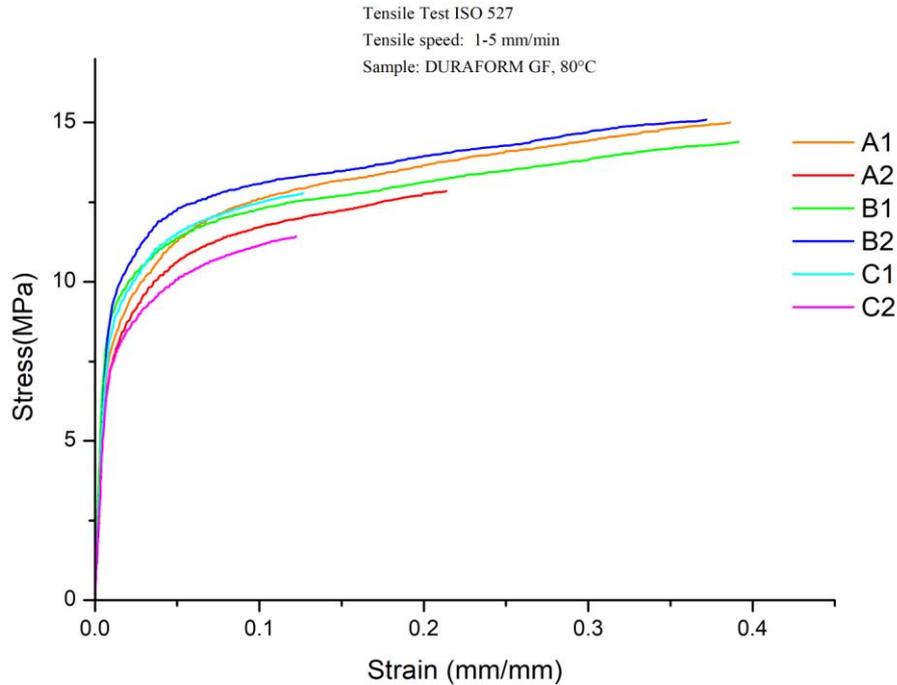
In conclusione le orientazioni A1 e B1 sono pressoché equivalenti (se non migliori) in termini di caratteristiche meccaniche alle orientazioni A2 e B2. Le orientazioni di crescita C1 e C2 comportano in generale resistenza a trazione leggermente inferiore e deformazioni a frattura molto più contenute, ma talvolta danno origine a valori di modulo molto elevati.



**Figura 4.33** Confronto tra curve stress-strain del DuraForm GF nelle 6 direzioni di crescita,  $T=23^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 4.34** Confronto tra curve stress-strain del DuraForm GF nelle 6 direzioni di crescita,  $T=-30^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 4.35** Confronto tra curve stress-strain del DuraForm GF nelle 6 direzioni di crescita, T=80°C.

#### 4.2.1.2 Prove di trazione statiche *TECHNYL XP1537/A*

La scheda tecnica fornita da Solvay, anche in questo caso, non specifica la direzione di crescita del provino, ma si suppone che i valori riportati in tabella 4.17 si riferiscano alla direzione che mostra le migliori caratteristiche.

**Tabella 4.17** Proprietà meccaniche a trazione del *TECHNYL XP1537/A*, riportate nella scheda tecnica di Solvay.

<i>TECHNYL XP 1537/A, ISO 527/1A, v=1-5mm/min, T=23°C</i>	
Resistenza a trazione	61 MPa
Modulo elastico a trazione	4800 MPa
Allungamento a rottura	1.6 %

Come per il DuraForm GF, le prove di trazione a 23°C e 80° sono state eseguite a 1 mm/min fino ad un allungamento dello 0,3%, quindi nel primo tratto elastico, e successivamente a 5 mm/min fino a rottura. La prova a -30°C è stata eseguita a velocità costante di 5mm/min per tutta la prova. Nelle tabelle 4.18, 4.19 e 4.20 sono riportati i valori medi ottenuti dalle prove di trazione.

**Tabella 4.18** Valori medi delle proprietà meccaniche del TECHNYL XP 1537/A, ottenute dalle prove di trazione statiche a 23°C.

TECHNYL XP 1537/A, ISO 527, v=1-5mm/min, T=23°C			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
A1 (XY)	7222	73.6	2.15
A2 (XZ)	5763	71.4	2.14
B1 (YX)	6223	75.5	2.22
B2 (YZ)	5439	70.9	2.34
C1 (ZY)	5268	68.8	1.91
C2 (ZX)	6081	72.5	2.08

**Tabella 4.19** Valori medi delle proprietà meccaniche del TECHNYL XP 1537/A, ottenute dalle prove di trazione statiche a -30°C.

TECHNYL XP 1537/A, ISO 527, v=5 mm/min, T=-30°C			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
A1 (XY)	9670	86.5	1.42
A2 (XZ)	7055	88.1	1.56
B1 (YX)	7399	90.9	1.65
B2 (YZ)	7257	90.1	1.21
C1 (ZY)	6398	79.2	1.54
C2 (ZX)	6884	85.6	1.54

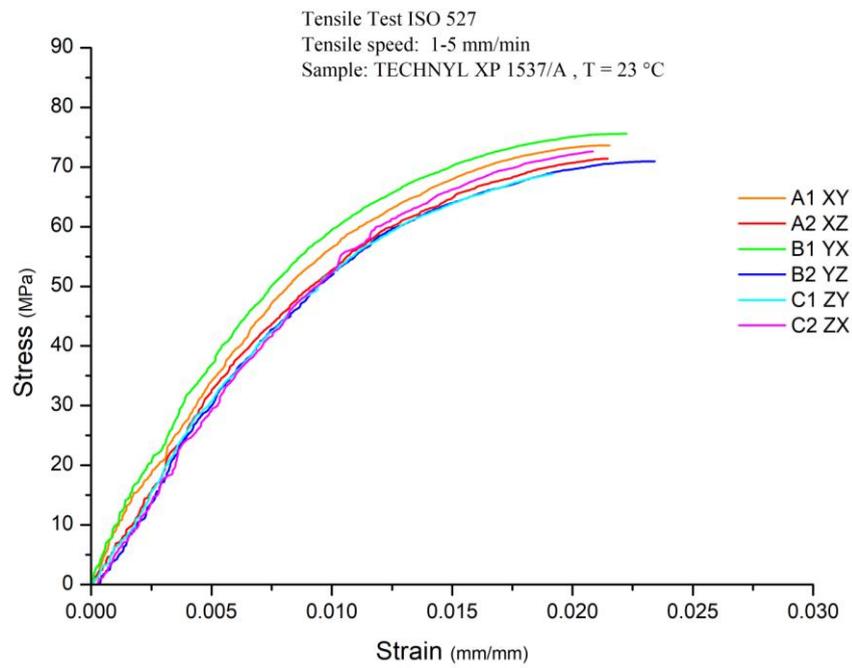
**Tabella 4.20** Valori medi delle proprietà meccaniche del TECHNYL XP 1537/A, ottenute dalle prove di trazione statiche a 80°C.

TECHNYL XP 1537/A, ISO 527 T, v=1-5 mm/min, T=80°C			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
A1 (XY)	2455	30.6	14.19
A2 (XZ)	1838	27.6	13.16
B1 (YX)	1865	29.8	12.89
B2 (YZ)	1556	27.6	14.08
C1 (ZY)	1665	26.9	7.34
C2 (ZX)	1649	28.2	9.73

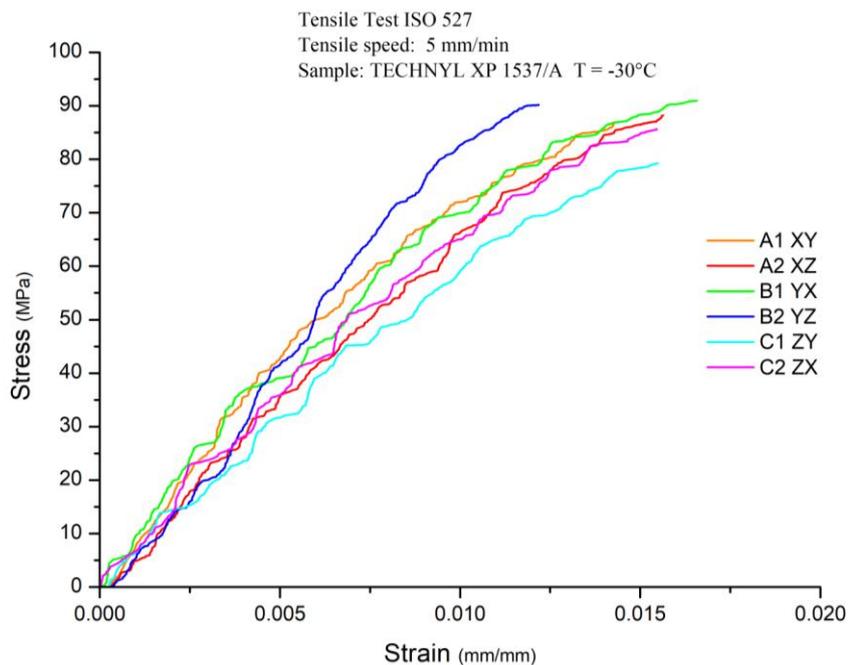
I risultati ottenuti dalle prove di trazione in questo caso non mostrano una evidente dipendenza delle proprietà meccaniche dalla direzione di crescita, anche l'allungamento a rottura non subisce evidenti diminuzioni nelle direzioni C1 e C2 come è avvenuto in tutti i provini testati, se non a 80°C.

I valori medi ottenuti sono addirittura maggiori rispetto a quelli riportati nella scheda tecnica di Solvay. Dai grafici stress-strain si può notare visivamente quanto le curve relative alle 6 direzioni, per ciascuna temperatura, siano più allineate tra loro, soprattutto per quanto riguarda gli allungamenti a rottura.

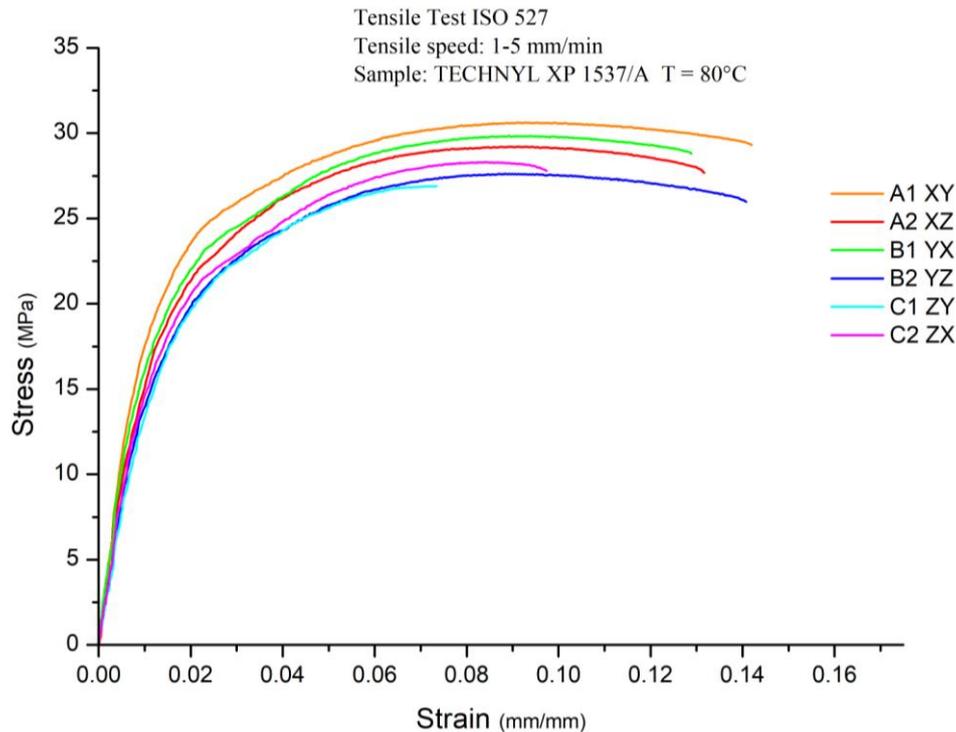
Per altro le orientazioni A1 e B1 forniscono risultati migliori o equivalenti rispetto a quelle A2 e B2 a tutte le temperature di prova.



**Figura 4.36** Confronto tra curve stress-strain del TECHNYL XP 1537/A nelle 6 direzioni di crescita, T=23°C.



**Figura 4.37** Confronto tra curve stress-strain del TECHNYL XP 1537/A nelle 6 direzioni di crescita, T=-30°C.



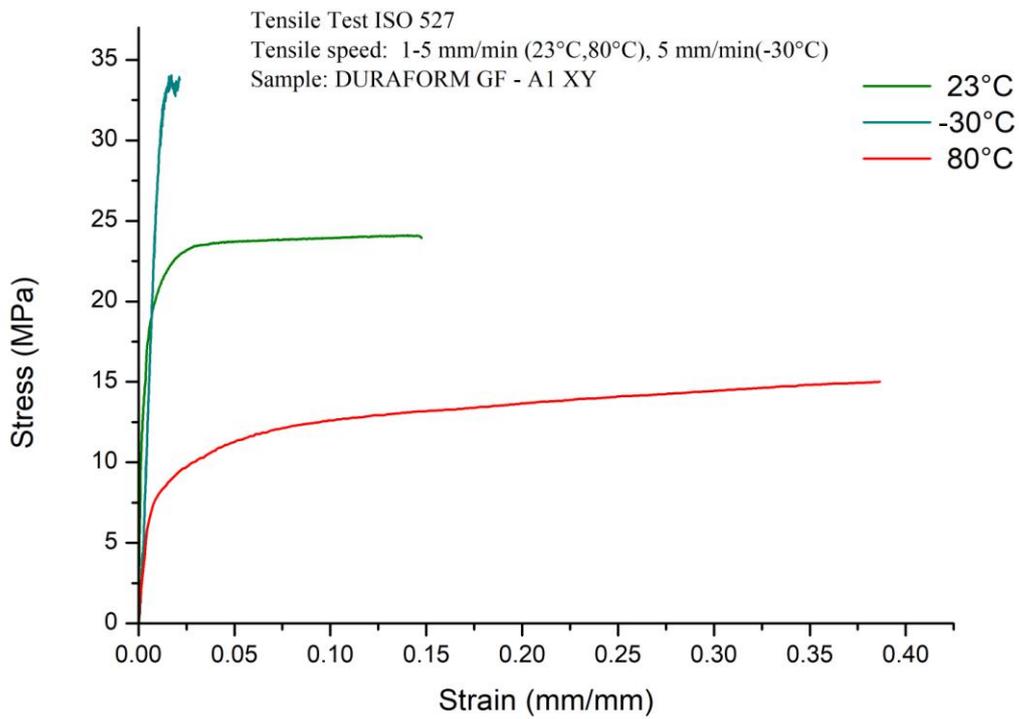
**Figura 4.38** Confronto tra curve stress-strain del TECHNYL XP 1537/A nelle 6 direzioni di crescita, T=80°C.

## 4.2.2 Dipendenza delle proprietà meccaniche dalla temperatura

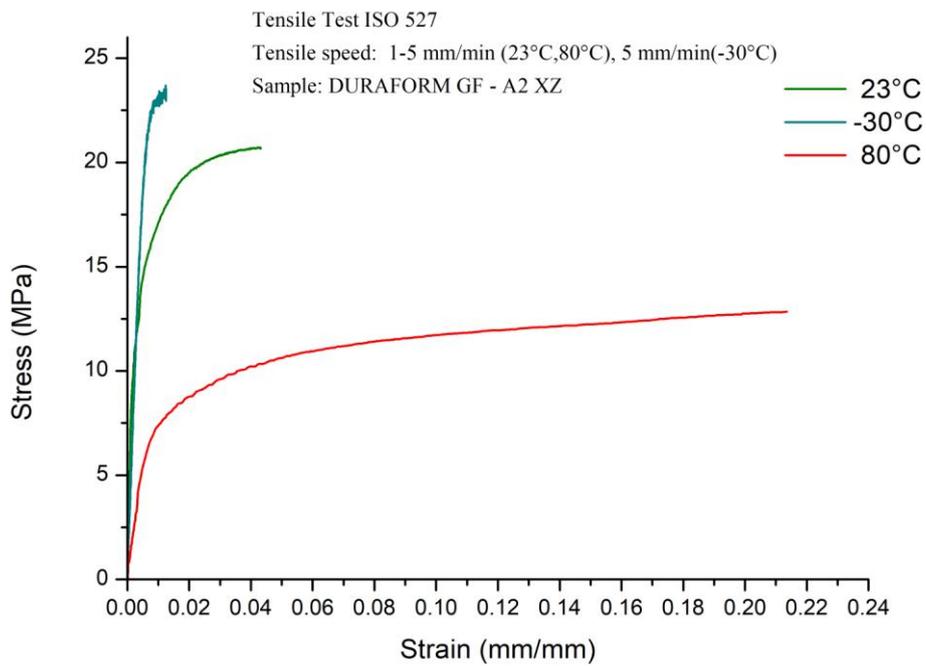
Per quanto riguarda la dipendenza delle proprietà meccaniche dalla temperatura, confrontando le curve stress-strain delle prove di trazione condotte alle temperature di 23°C, 80°C, -30°C, si può osservare un comportamento regolare delle proprietà meccaniche. Vi è una netta diminuzione della resistenza a trazione e del modulo e un netto aumento dell'allungamento a rottura all'aumentare della temperatura di prova, a differenza di quanto osservato nei provini realizzati con tecnologia FDM.

### 4.2.2.1 Confronto tra le tre temperature DuraForm GF

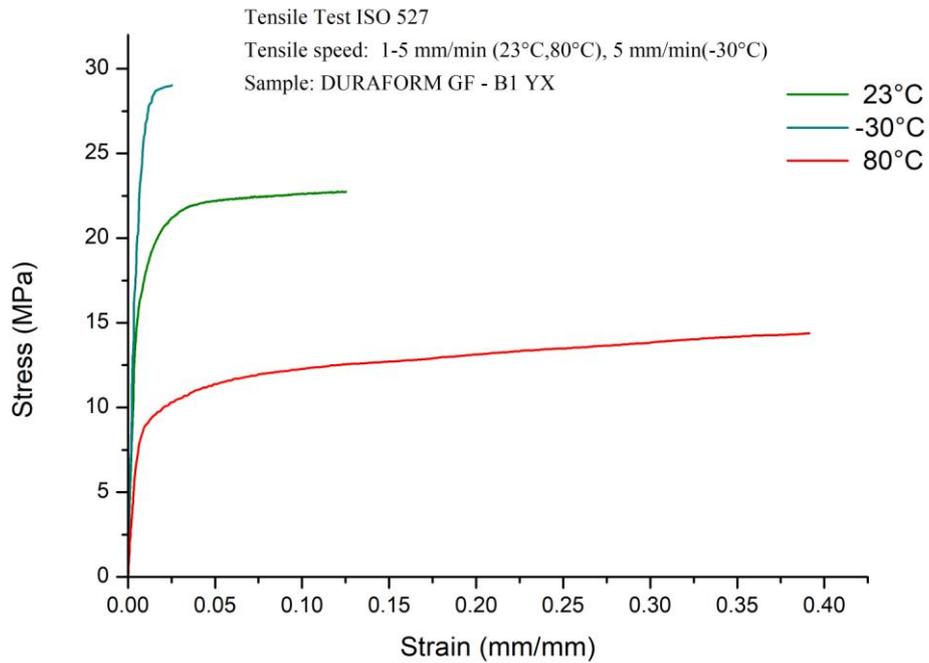
Sono di seguito riportati le curve stress-strain del DuraForm GF, confrontando i risultati alle tre temperature nelle 6 direzioni di crescita.



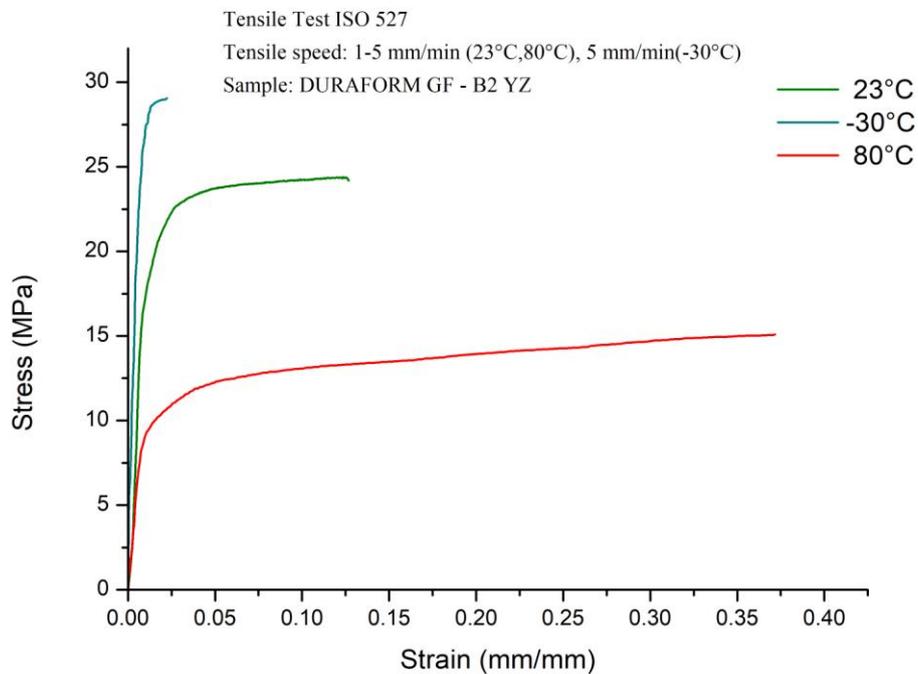
**Figura 4.39** Confronto tra curve stress-strain del DuraForm GF, nella direzione A1 (XY) alle tre temperature di prova.



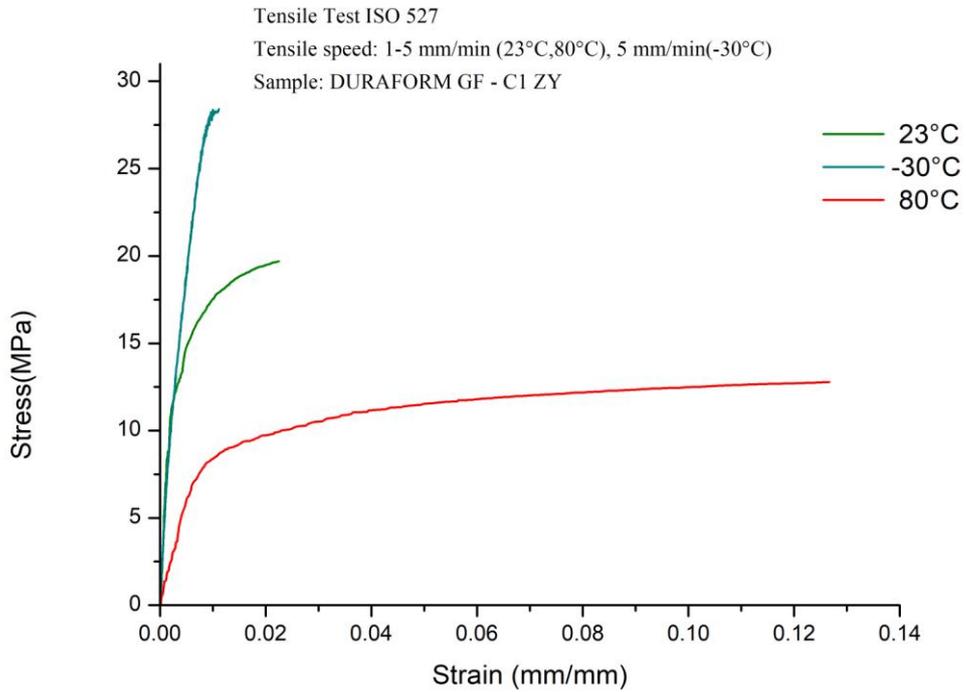
**Figura 4.40** Confronto tra curve stress-strain del DuraForm GF, nella direzione A2 (XZ) alle tre temperature di prova.



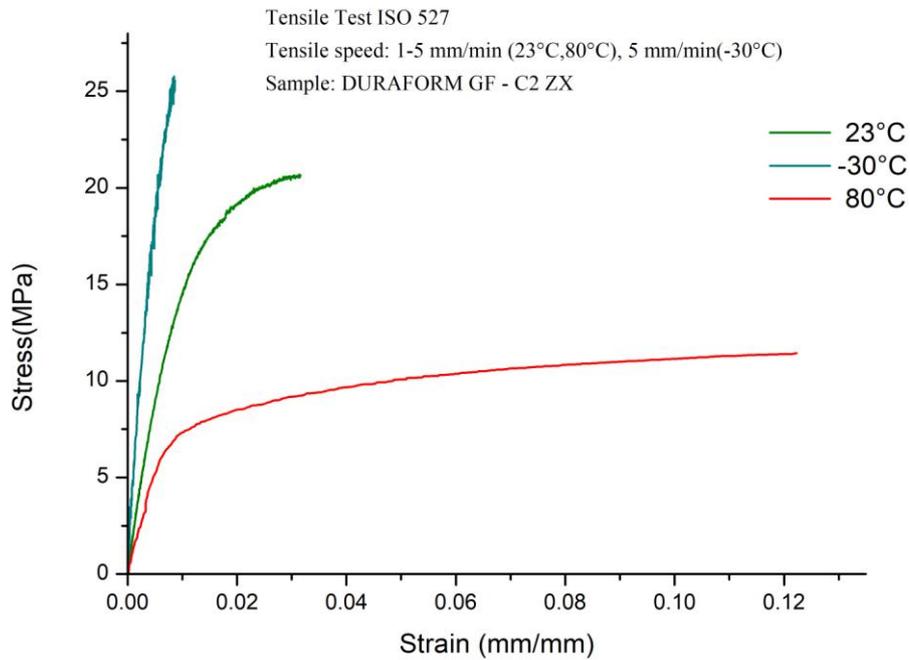
**Figura 4.41** Confronto tra curve stress-strain del DuraForm GF, nella direzione B1 (YX) alle tre temperature di prova.



**Figura 4.42** Confronto tra curve stress-strain del DuraForm GF, nella direzione B2 (YZ) alle tre temperature di prova.



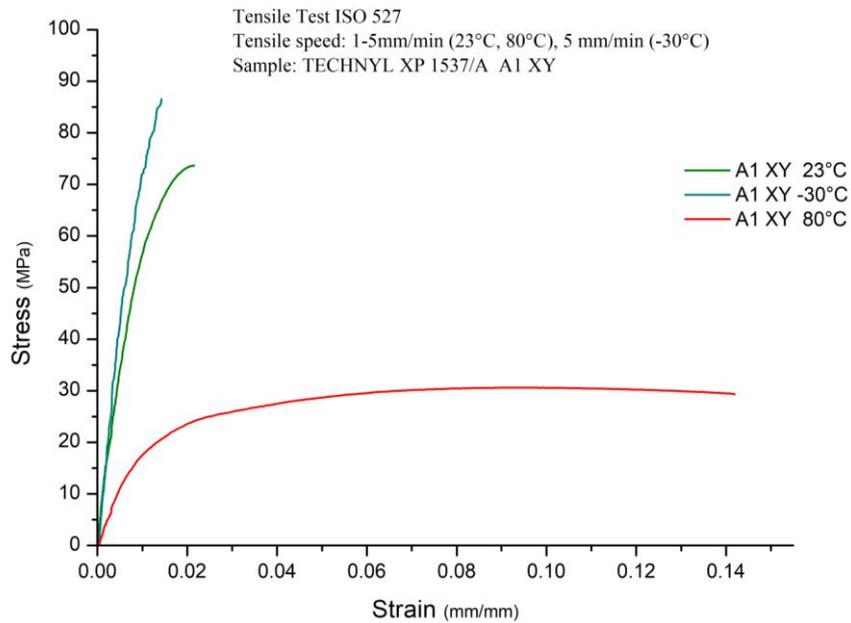
**Figura 4.43** Confronto tra curve stress-strain del DuraForm GF, nella direzione C1 (ZY) alle tre temperature di prova.



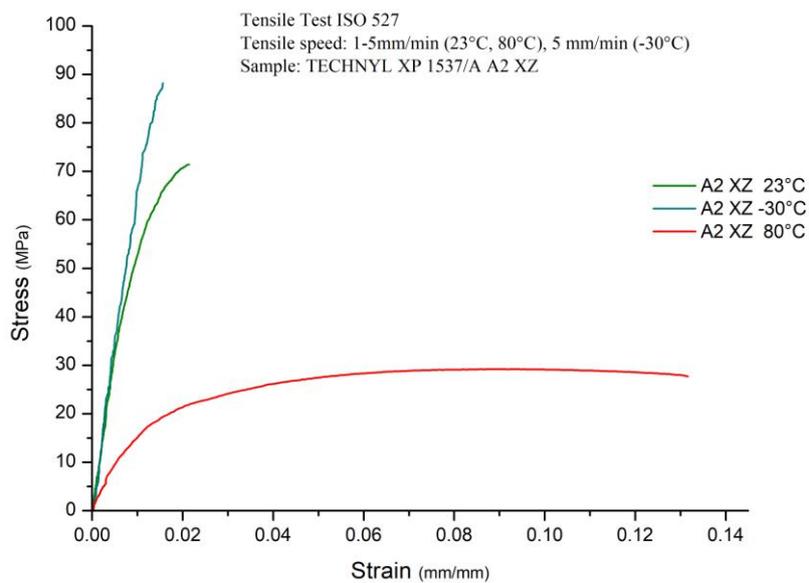
**Figura 4.44** Confronto tra curve stress-strain del DuraForm GF, nella direzione C2 (ZX) alle tre temperature di prova.

#### 4.2.2.2 Confronto tra le tre temperature *TECHNYL XP1537/A*

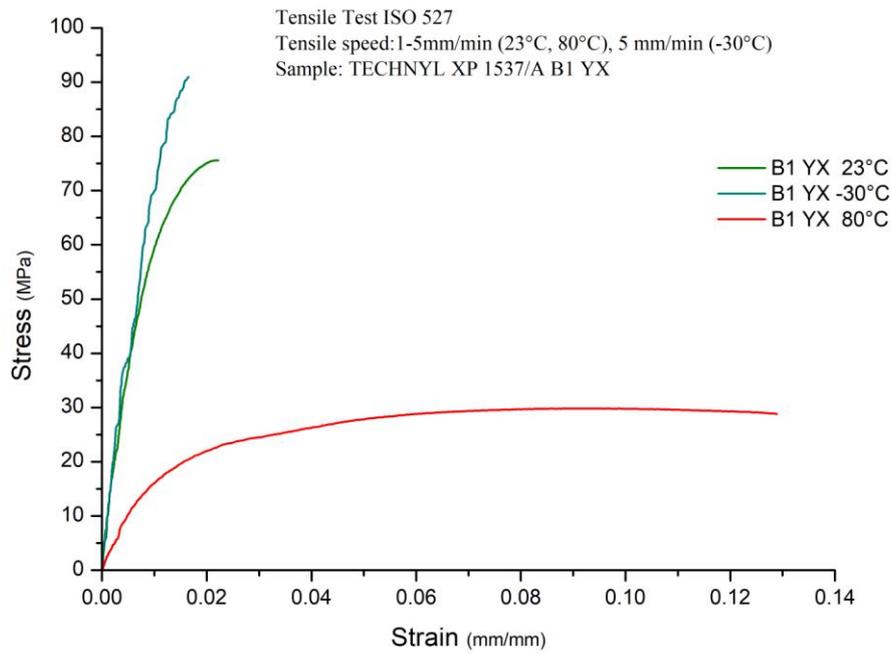
Sono di seguito riportati i grafici stress-strain del *TECHNYL XP1537/A*, confrontando i risultati alle tre temperature nelle 6 direzioni di crescita.



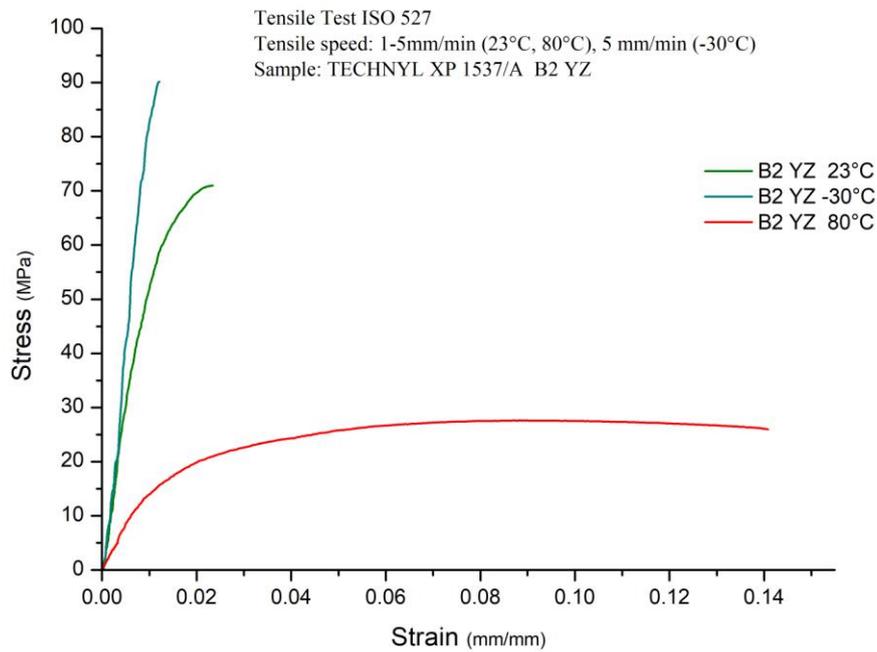
**Figura 4.45** Confronto tra curve stress-strain del *TECHNYL XP 1537/A*, nella direzione A1 (XY) alle tre temperature di prova.



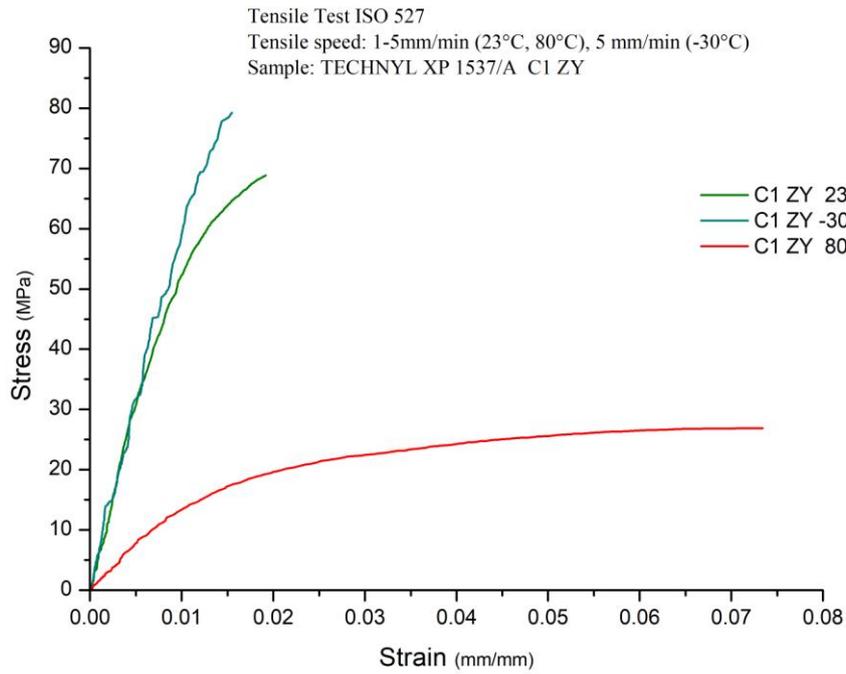
**Figura 4.46** Confronto tra curve stress-strain del *TECHNYL XP 1537/A*, nella direzione A2 (XZ) alle tre temperature di prova.



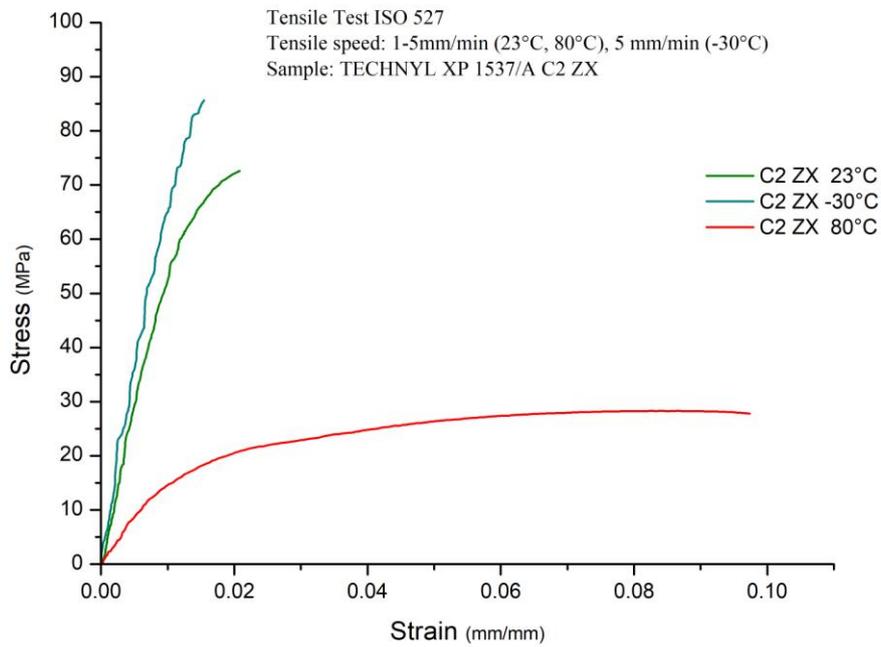
**Figura 4.47** Confronto tra curve stress-strain del TECHNYL XP 1537/A, nella direzione B1 (YX) alle tre temperature di prova.



**Figura 4.48** Confronto tra curve stress-strain del TECHNYL XP 1537/A, nella direzione B2 (YZ) alle tre temperature di prova.



**Figura 4.49** Confronto tra curve stress-strain del TECHNYL XP 1537/A, nella direzione C1 (ZY) alle tre temperature di prova.



**Figura 4.50** Confronto tra curve stress-strain del TECHNYL XP 1537/A, nella direzione C2 (ZX) alle tre temperature di prova.

### 4.2.3 Confronto DuraForm GF/ TECHNYL XP 1537/A

Confrontando i grafici stress-strain (figura 4.53) di DuraForm GF e TECHNYL XP 1537/A, è evidente che la PA 6 caricata vetro, sviluppata da Solvay (TECHNYL XP 1537/A) risulta essere più prestazionale rispetto alla PA 12 sviluppata da Stratasys, risultato che si sarebbe ottenuto anche confrontando due nylon 6 e 12 da stampaggio ad iniezione. Il TECHNYL XP 1537/A possiede maggior resistenza nonostante, come si potrà osservare dall'analisi termogravimetrica, contenga una minore percentuale in peso di carica vetro, rispetto al DuraForm GF.

Anche per le prove di trazione dinamiche sono valide le stesse considerazioni svolte riguardo le prove di trazione statiche, sulle maggiori prestazioni del TECHNYL XP 1537/A.

La più elevata resistenza meccanica del nylon 6 è dovuta al maggior numero di legami idrogeno N-H-O tra le catene molecolari.

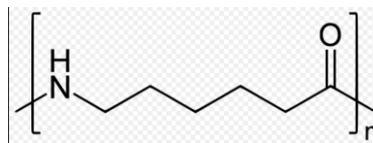


Figura 4.51 Unità ripetitiva di una poliammide 6.

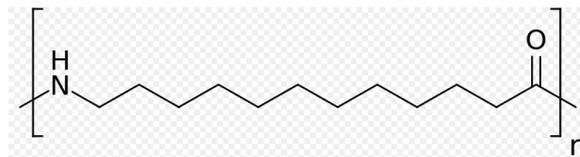


Figura 4.52 Unità ripetitiva di una poliammide 12.

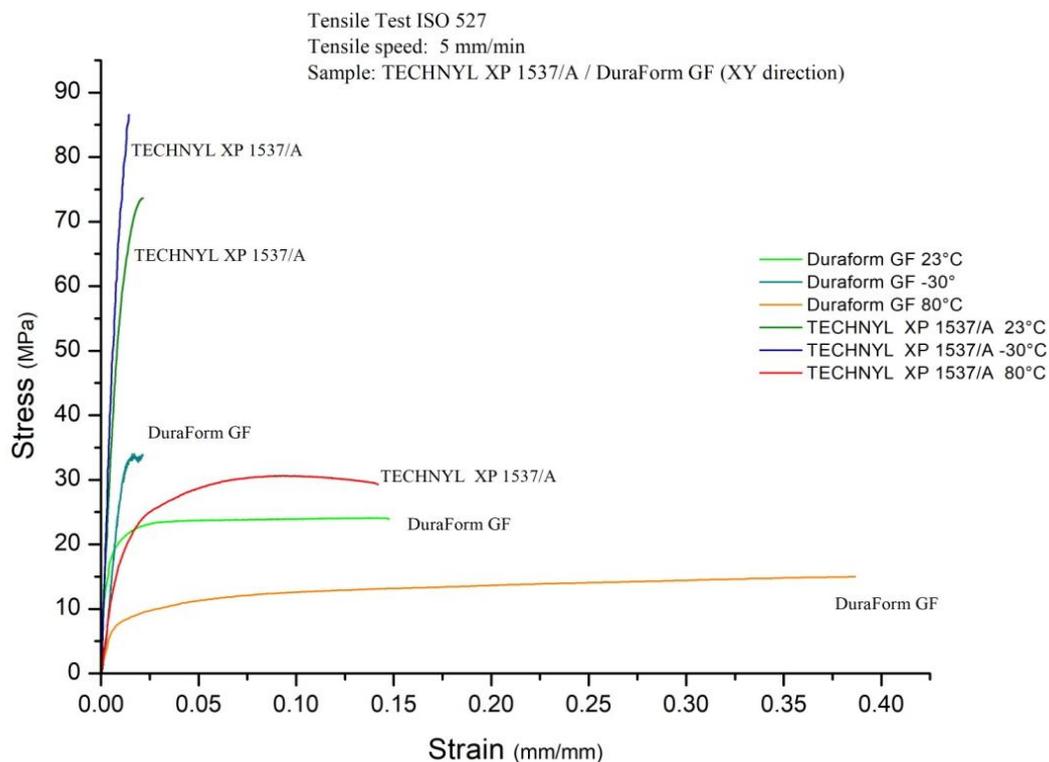


Figura 4.53 Confronto tra curve stress-strain di DuraForm GF e TECHNYL XP 1537/A, direzione A1 (XY), alle tre temperature di prova.

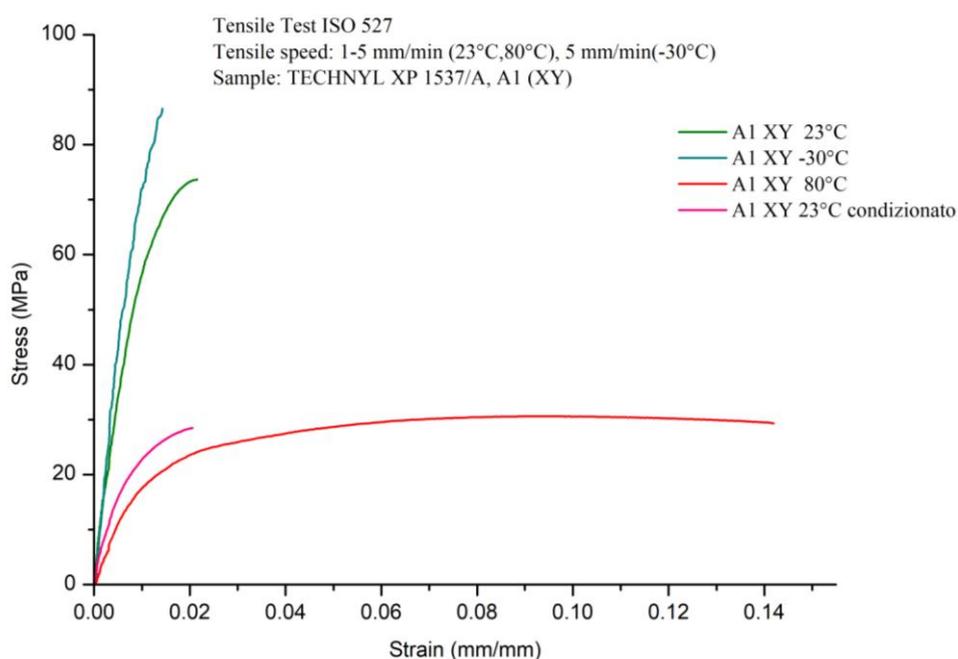
Sui provini DuraForm GF e TECHNYL XP 1537/A sono state effettuate ulteriori prove di trazione dopo condizionamento in cella climatica, in quanto le poliammidi sono molto sensibili all'umidità, a causa della polarità del legame idrogeno dei gruppi ammidici.

In entrambi i casi le prove sono state eseguite solo sui provini A1 (XY), con condizionamento a 40°C e 90% di umidità relativa per 150 ore e a 23°C al 55% di umidità relativa per altre 150 ore. Come ci si aspettava i risultati delle prove di trazione statiche, eseguite a 23°C con velocità di 1mm/min nel primo tratto elastico fino allo 0,3% di deformazione e a 5mm/min fino a rottura, mostrano un crollo delle proprietà meccaniche dovute all'assorbimento dell'umidità. L'effetto è maggiormente visibile sul TECHNYL XP 1537/A, in quanto la PA6 è più igroscopica della PA 12, che costituisce la matrice del DuraForm GF: la lunga sequenza di atomi di carbonio (12) nella catena tra i gruppi ammidici della PA12 la rende meno sensibile all'assorbimento di acqua.

Dai risultati delle prove di trazione riportati in tabella 4.21, si può osservare che modulo elastico e resistenza a trazione del TECHNYL XP 1537/A subiscono, dopo condizionamento, una diminuzione rispettivamente del 33,5% e del 38,5%, mentre l'allungamento a rottura rimane praticamente invariato, nonostante ci si aspettasse un aumento.

**Tabella 4.21** Valori medi delle proprietà meccaniche del TECHNYL XP 1537/A, ottenute dalle prove di trazione statiche alle tre temperature di prova e a 23°C dopo condizionamento.

<i>TECHNYL XP 1537/A</i>			
Temperatura test	Modulo elastico [MPa]	Resistenza a trazione [MPa]	Allungamento a rottura [%]
23°C	7222	73.6	2.153
<b>23°C (dopo condizionamento)</b>	<b>4800</b>	<b>28.4</b>	<b>2.059</b>
-30°C	9670	86.5	1.426
80°C	2455	29.3	14.194

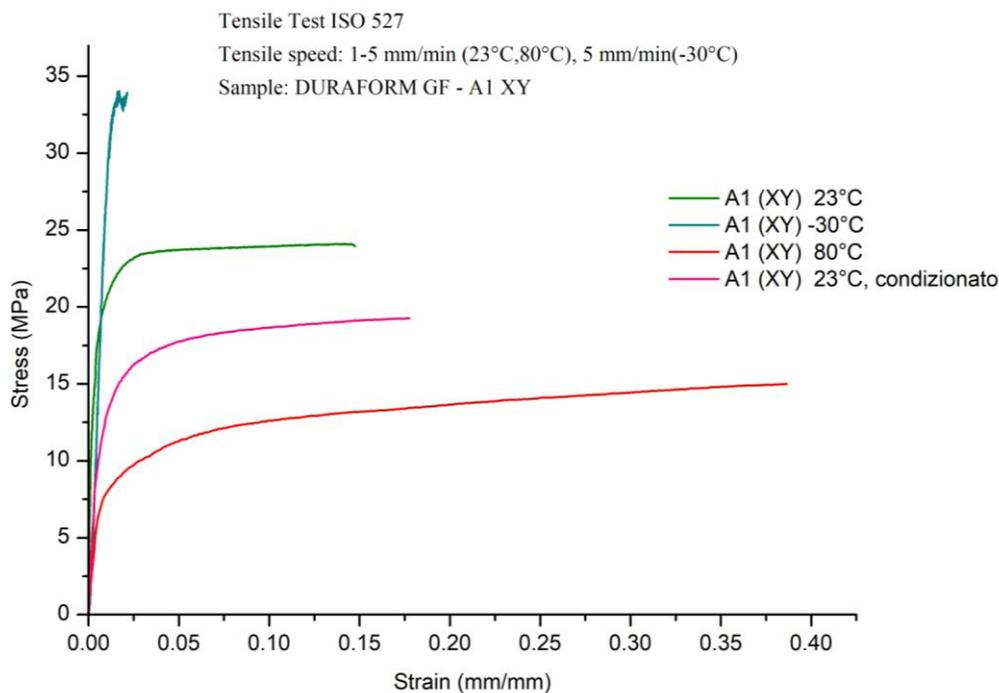


**Figura 4.54** Confronto tra curve stress-strain del TECHNYL XP 1537/A (XY), alle tre temperature di prova e a 23°C dopo condizionamento.

Nel caso del DuraForm GF, come si può osservare in tabella 4.22, la variazione delle proprietà meccaniche è più contenuta: si ha una diminuzione del 17% del modulo elastico e del 18% della resistenza a trazione, mentre si ha un aumento dell'allungamento a rottura del 23%.

**Tabella 4.22** Valori medi delle proprietà meccaniche del DuraForm GF, ottenute dalle prove di trazione statiche alle tre temperature di prova e a 23°C dopo condizionamento.

<i>DuraForm GF</i>			
Temperatura test	Modulo elastico [MPa]	Resistenza a trazione [MPa]	Allungamento a rottura [%]
23°C	3053	23.47	14.726
<b>23°C (dopo condizionamento)</b>	<b>2560</b>	<b>19.26</b>	<b>18.421</b>
-30°C	3398	33.94	2.158
80°C	1473	15	39.037



**Figura 4.55** Confronto tra curve stress-strain del DuraForm GF (XY), alle tre temperature di prova e a 23°C dopo condizionamento.

### ***4.3 Comportamento provini FDM e SLS all'aumentare della velocità di trazione***

I valori di modulo elastico e di resistenza ottenuti con prove di trazione dinamiche sono sistematicamente più elevati dei valori corrispondenti ottenuti con prove statiche e dei valori

forniti dal fornitore del materiale, a causa delle maggiori velocità di deformazione e probabilmente della diversa geometria dei provini.

Anche nel caso delle prove di trazione dinamiche è evidente la dipendenza delle tre proprietà meccaniche dalla direzione di crescita, per tutte e tre le velocità di prova, seppur in maniera meno evidente rispetto ai risultati ottenuti con prove di trazione statica. Per quanto riguarda i provini realizzati con tecnologia FDM la direzione ZX continua a mostrare le proprietà più scarse, mentre la direzione XZ continua ad essere leggermente migliore della direzione XY. Nei provini SLS non si osservano sostanziali differenze tra le tre direzioni.

#### 4.3.1 Prove di trazione dinamiche ABS M-30

Sono stati stampati 90 provini, 10 per ciascuna velocità (3) e orientazione (3). Le prove di trazione sono state eseguite a velocità di 0.1 mm/sec, 10mm/sec e 100mm/sec, alla temperatura di 23°C. Nelle tabelle 4.23, 4.24 e 4.25 sono riportati i valori medi di modulo elastico a trazione, carico massimo a rottura e allungamento a rottura, ottenuti dalle prove, nelle tre direzioni e alle tre velocità.

**Tabella 4.23** Valori medi delle proprietà meccaniche dell'ABS M-30, nelle direzioni XY, XZ, ZX, ottenute dalle prove di trazione dinamiche,  $v=0.1$  mm/sec.

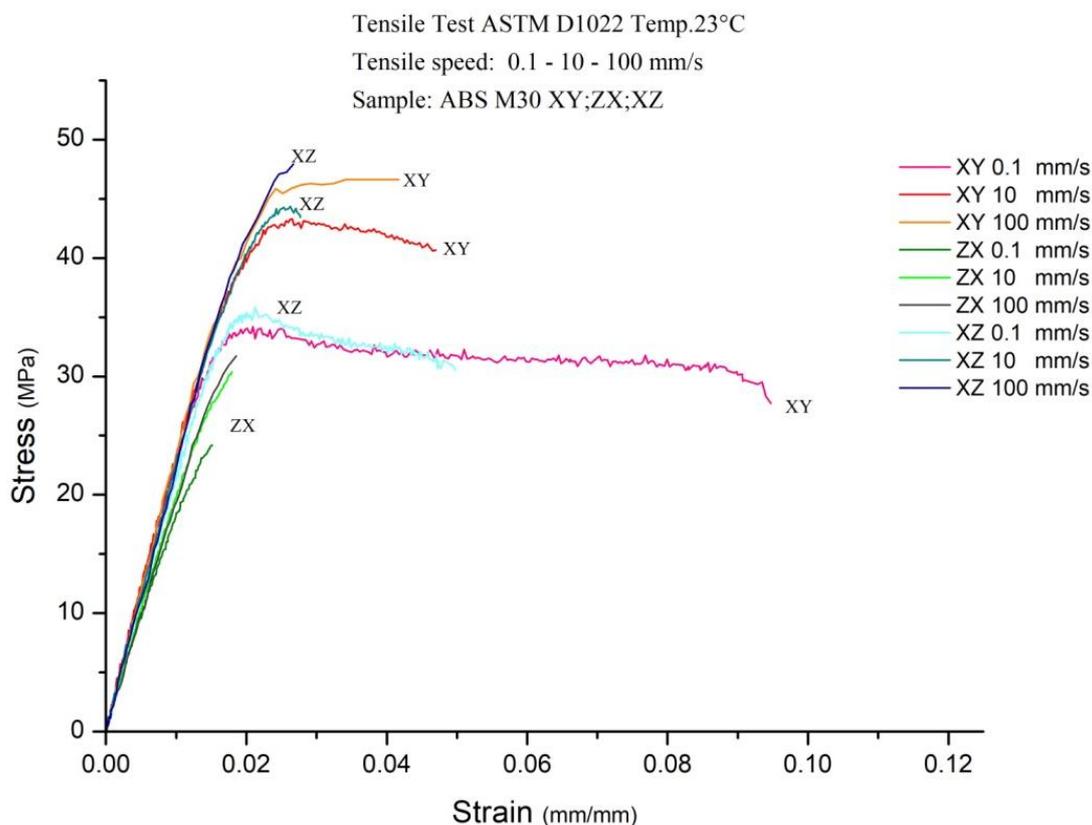
ABS M-30 Trazione ASTM D1022, $v=0.1$ mm/sec, $T=23^\circ$			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	2335	34.1	9.47
XZ	2377	35.2	4.97
ZX	2195	24.1	1.51

**Tabella 4.24** Valori medi delle proprietà meccaniche dell'ABS M-30, nelle direzioni XY, XZ, ZX, ottenute dalle prove di trazione dinamiche,  $v=10$  mm/sec.

ABS M-30 , ASTM D1022, $v=10$ mm/sec, $T=23^\circ\text{C}$			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	2413	43.3	4.69
XZ	2454	44.3	2.76
ZX	2314	30.3	1.78

**Tabella 4.25** Valori medi delle proprietà meccaniche dell'ABS M-30, nelle direzioni XY, XZ, ZX, ottenute dalle prove di trazione dinamiche,  $v=100$  mm/sec.

ABS M-30, ASTM D1022, $v=100$ mm/sec, $T=23^\circ\text{C}$			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	2489	46.6	3.47
XZ	2543	47.9	2.79
ZX	2410	31.7	1.85



**Figura 4.56** Confronto curve stress-strain dell'ABS M-30 nelle tre direzioni di crescita, alle tre velocità di trazione, T=23°C.

Per quanto riguarda il comportamento del materiale in funzione della velocità si osserva un andamento regolare in tutti i provini: all'aumentare della velocità si ha un irrigidimento ed un aumento dello sforzo a rottura del materiale e una diminuzione dell'allungamento a rottura, eccetto per la direzione ZX in cui si ha l'allungamento più basso alla velocità più bassa di 0.1 mm/sec. Per altro per questa orientazione l'allungamento è sempre molto contenuto (<2%) e poco dipendente dalla velocità. La direzione ZX mostra un comportamento fragile a tutte e tre le velocità, mentre nei provini XY e in particolare nella direzione XZ si passa da un comportamento duttile a uno fragile all'aumentare della velocità.

### 4.3.2 Prove di trazione dinamiche ULTEM 9085

**Tabella 4.26** Valori medi delle proprietà meccaniche dell'ULTEM 9085, nelle direzioni XY, XZ, ZX, ottenute dalle prove di trazione dinamiche, v=0.1 mm/sec.

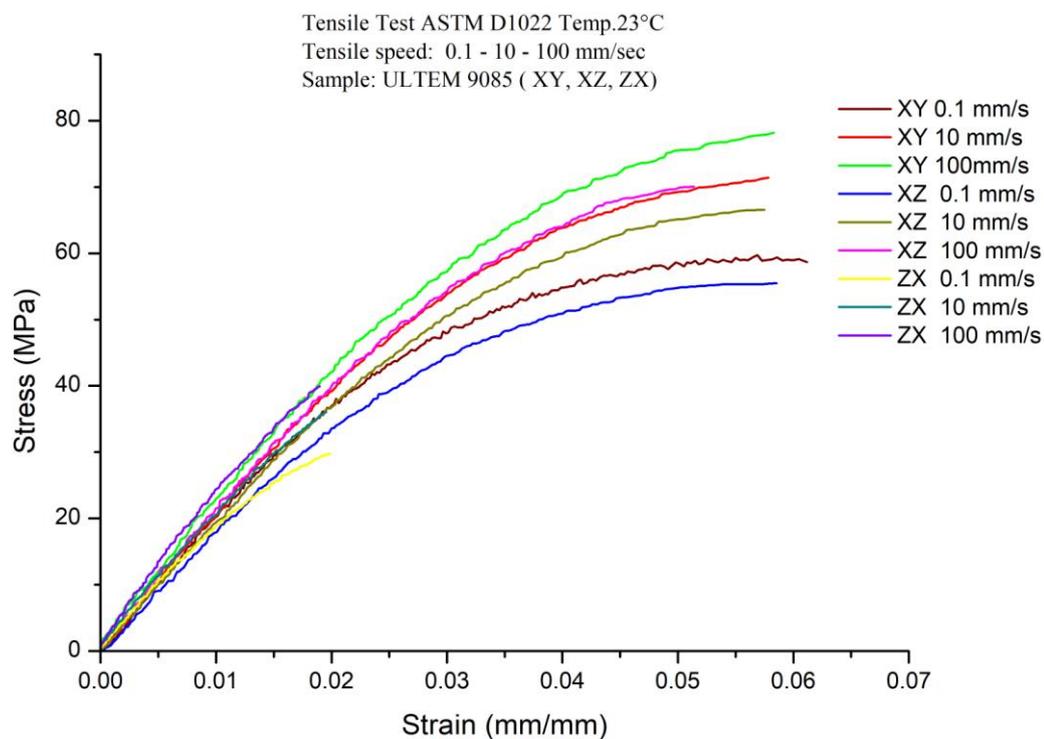
ULTEM 9085, ASTM D1022, v=0.1 mm/sec, T=23°C			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	3755	27.1	3.45
XZ	3293	28.9	4.10
ZX	3342	27.8	2.25

**Tabella 4.27** Valori medi delle proprietà meccaniche dell'ULTEM 9085, nelle direzioni XY, XZ, ZX, ottenute dalle prove di trazione dinamiche,  $v=10$  mm/sec.

ULTEM 9085, ASTM D1022, $v=10$ mm/sec, $T=23^{\circ}\text{C}$			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	3844	37.0	2.54
XZ	3600	39.7	2.34
ZX	3413	38.0	2.10

**Tabella 4.28** Valori medi delle proprietà meccaniche dell'ULTEM 9085, nelle direzioni XY, XZ, ZX, ottenute dalle prove di trazione dinamiche,  $v=100$  mm/sec.

ULTEM 9085, ASTM D1022, $v=100$ mm/sec, $T=23^{\circ}\text{C}$			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	3990	41.8	2.14
XZ	3798	44.5	2.20
ZX	3560	41.0	2.02



**Figura 4.57** Confronto curve stress-strain dell'ULTEM 9085 nelle tre direzioni di crescita, alle tre velocità di trazione,  $T=23^{\circ}\text{C}$ .

### 4.3.3 Prove di trazione dinamiche DuraForm GF

Anche nel caso del DuraForm GF sono stati stampati 90 provini, 10 per ciascuna velocità, per le tre direzioni XY, XZ, ZX. Le prove di trazione sono state eseguite alle velocità di 0.1 mm/sec, 10mm/sec e 100mm/sec, alla temperatura di 23°C. Nelle tabelle sottostanti sono riportati i valori medi di modulo elastico a trazione, carico massimo a rottura e allungamento a rottura, ottenuti dalle prove nelle tre direzioni e alle tre velocità.

**Tabella 4.29** Valori medi delle proprietà meccaniche del DuraForm GF, nelle direzioni XY, XZ, ZX, ottenute dalle prove di trazione dinamiche, v=0.1 mm/sec.

DuraForm GF, ASTM D1022, v=0.1 mm/sec, T=23°C			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	3755	27.1	3.45
XZ	3293	28.9	4.10
ZX	3342	27.8	2.25

**Tabella 4.30** Valori medi delle proprietà meccaniche del DuraForm GF, nelle direzioni XY, XZ, ZX, ottenute dalle prove di trazione dinamiche, v=10 mm/sec.

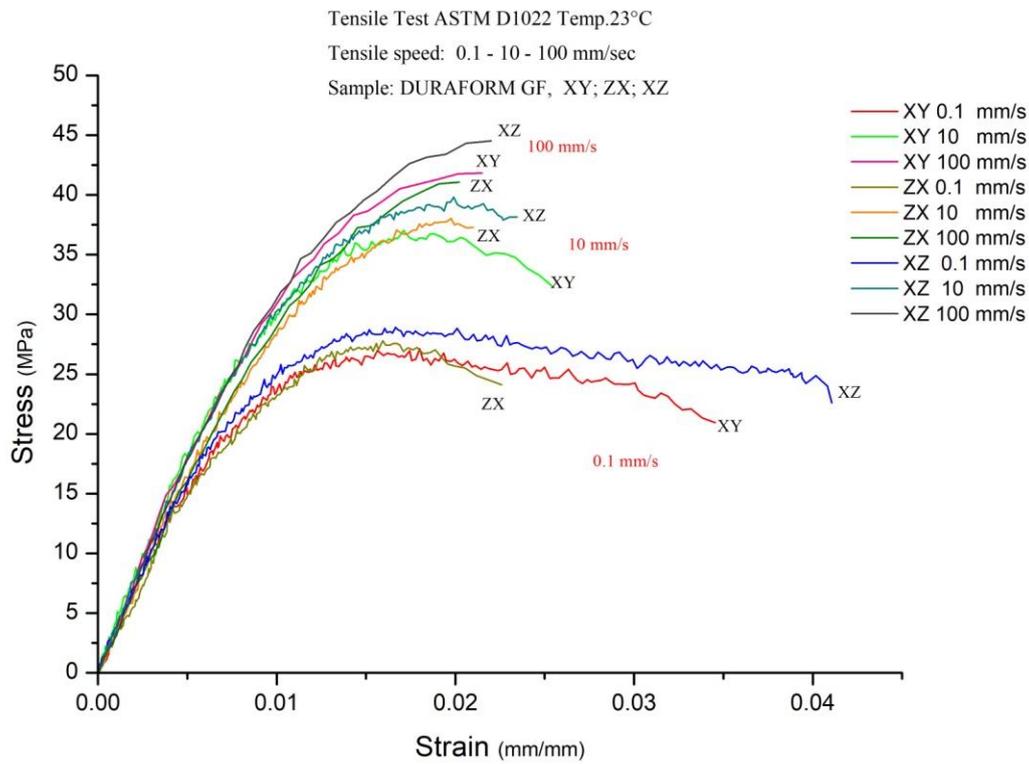
DuraForm GF, ASTM D1022, v=10 mm/sec, T=23°C			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	3844	37.0	2.54
XZ	3600	39.7	2.34
ZX	3413	38.0	2.10

**Tabella 4.31** Valori medi delle proprietà meccaniche del Duraform GF, nelle direzioni XY, XZ, ZX, ottenute dalle prove di trazione dinamiche, v=100 mm/sec.

DuraForm GF, ASTM D1022, v=100 mm/sec, T=23°C			
Direzione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	3990	41.8	2.14
XZ	3798	44.5	2.20
ZX	3560	41.0	2.02

Tutti i valori di modulo e resistenza ottenuti con prove dinamiche sono maggiori di quelli riscontrati con prove statiche. Dai valori medi riportati nelle tabelle e dal grafico stress-strain che mette a confronto le curve dei provini stampati nelle tre diverse direzioni, sottoposte a prove di trazione alle velocità 0.1; 10; 100 mm/sec, si può osservare che la differenza è minima in particolare per quanto riguarda il carico massimo a rottura.

Infatti non emergono in modo evidente variazioni di comportamento in relazione alle diverse orientazioni, anche se le orientazioni XY e YZ forniscono valori generalmente migliori dell'orientazione ZX.



**Figura 4.58** Confronto curve stress-strain del DuraForm GF nelle tre direzioni di crescita, alle tre velocità di trazione, T=23°C.

Per quanto riguarda il comportamento del materiale in funzione della velocità si osserva anche in questo caso un andamento regolare in tutti i provini: all'aumentare della velocità si ha un irrigidimento e infragilimento del materiale con una diminuzione dell'allungamento a rottura.

#### 4.3.4 Prove di trazione dinamiche *TECHNYL XP 1537*

Sono stati stampati 60 provini, in una sola direzione (XY), 10 per velocità, per due temperature, 23°C e 80°C, dopo aver osservato che la dipendenza dalla direzione delle proprietà meccaniche nelle prove di trazione dinamiche si è mostrata minima.

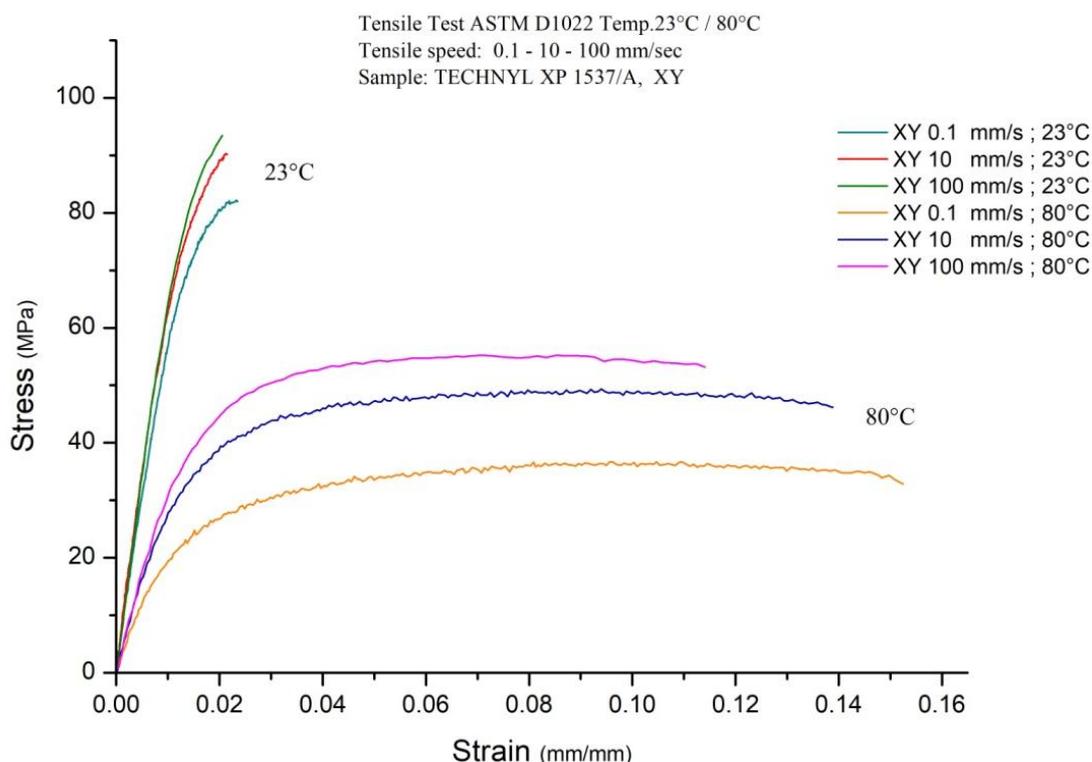
Le prove di trazione sono state eseguite alle tre velocità, alle temperature di 23°C e 80°C.

In tabella 4.32 sono riportati i valori medi di modulo elastico a trazione, carico massimo a rottura e allungamento a rottura, ottenuti dalle prove alle tre velocità e alla due temperature.

**Tabella 4.32** Valori medi delle proprietà meccaniche del TECHNYL XP 1537, nella direzione XY, ottenute dalle prove di trazione dinamiche, alle tre velocità, a T=23°C e T=80°C.

TECHNYL XP 1537 XY, ASTM D1022			
<i>v=0.1 mm/sec</i>			
temperatura	Modulo elastico a trazione [MPa]	Carico massimo a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
23°C	6084	82.1	2.35
80°C	2343	36.7	15.24
<i>v=10 mm/sec</i>			
23°C	6745	90.2	2.14
80°C	3059	49.3	13.88
<i>v=100 mm/sec</i>			
23°C	7060	93.4	2.05
80°C	3194	55.2	11.40

Il carico massimo a rottura ottenuto con prove dinamiche a 23°C è maggiore di quello riscontrato con le prove statiche, mentre il contrario accade per il modulo elastico. Modulo e resistenza crescono con l'aumentare della velocità di prova ma diminuiscono al crescere della temperatura. Come prevedibile l'allungamento a rottura cresce con l'aumento di temperatura.



**Figura 4.59** Confronto curve stress-strain del TECHNYL XP 1537 nella direzione XY, alle tre velocità, a T=23°C e T=80°C.

#### 4.4 Confronto tra provini FDM e SLS

Le prove di trazione condotte sui provini in DuraForm GF e TECHNYL XP 1537/A, realizzati con tecnologia *Selective Laser Sintering*, mostrano una minore dipendenza delle proprietà meccaniche a trazione dalla direzione di crescita rispetto ai provini FDM.

Si può osservare che la differenza di comportamento meccanico tra le sei direzioni è molto più ridotta tra miglior comportamento, ottenuto nelle direzioni XZ/YZ e peggior comportamento, riscontrato nelle direzioni ZX/ZY, soprattutto per quanto riguarda gli allungamenti a rottura.

In tabella 4.33 è riportato un resoconto dei risultati ottenuti dalla prove di trazione statiche condotte a 23°C sui provini stampati con tecnologia FDM ed SLS. Si è indicato con + il valore più basso per le proprietà meccaniche considerate, con ++ il valore intermedio e con +++ il valore più elevato.

**Tabella 4.33** Resoconto delle prestazioni dei provini FDM ed SLS nelle 6 direzioni di crescita riferite alla prove di trazione statiche, T=23°C.

<i>Orientazioni</i>	<i>Modulo elastico</i>	<i>Resistenza a trazione</i>	<i>Allungamento a rottura</i>
<b>ABS M30 (FDM)</b>			
A1 (XY)	++	++	++
B1 (YX)	++	++	++
A2 (XZ)	+++	+++	+++
B2 (YZ)	+++	+++	+++
C1 (ZY)	+	++	+
C2 (ZX)	+	++	+
<b>ULTEM 9085 (FDM)</b>			
A1 (XY)	++	++	++
B1 (YX)	+	++	++
A2 (XZ)	+++	+++	+++
B2 (YZ)	++	+++	+++
C1 (ZY)	++	+	+
C2 (ZX)	++	+	+
<b>ASA (FDM)</b>			
A1 (XY)	+++	+++	++
B1 (YX)	+++	+++	++
A2 (XZ)	+++	+++	+++
B2 (YZ)	+++	+++	+++
C1 (ZY)	++	++	+
C2 (ZX)	++	++	+
<b>DURAFORM GF (SLS)</b>			
A1 (XY)	++	++	+++
B1 (YX)	++	++	+++
A2 (XZ)	++	++	+
B2 (YZ)	+	+++	+++
C1 (ZY)	+++	+	+
C2 (ZX)	+	++	+

---

<b>TECHNNYL XP 1537/A (SLS)</b>			
A1 (XY)	+++	+++	++
B1 (YX)	+++	+++	++
A2 (XZ)	++	+++	++
B2 (YZ)	++	+++	++
C1 (ZY)	++	+++	++
C2 (ZX)	+++	+++	++

---

L'anisotropia delle proprietà meccaniche dei provini SLS è meno evidente, in quanto il processo di sinterizzazione conduce a strutture più compatte. Inoltre nel caso della tecnologia SLS gli unici parametri che riguardano la crescita nello spazio del provino sono la *built orientation*, lo spessore dello strato di polvere e la direzione di scansione del laser, mentre nel caso della tecnologia FDM gioca un ruolo importante anche l'orientazione del filamento. Infine il comportamento dei provini in materiale composito è fortemente influenzato dalla presenza del filler vetroso.

#### **4.5 Confronto con provini stampati ad iniezione**

Effettuando un confronto tra le proprietà meccaniche dei materiali testati con materiali di stessa natura stampati ad iniezione, è evidente che le proprietà meccaniche subiscono una netta variazione. I dati di modulo, resistenza e allungamento riportati in tabella si riferiscono alla direzione XY che, insieme alla direzione YX, generalmente ha mostrato un comportamento intermedio tra le direzioni migliori XZ e YZ e quelle peggiori ZX e ZY.

In tutti i casi si ha una diminuzione significativa del modulo elastico, della resistenza a trazione e dell'allungamento a rottura. In parte la diminuzione delle proprietà meccaniche è dovuta alla minor densità dell'oggetto che, per quanto riguarda i provini FDM, raggiunge il 96-98% nella direzione XY della densità ottenibile con uno stampato ad iniezione, come si può osservare in tabella 4.34.

È da sottolineare, ancora una volta, il maggiore grado di anisotropia mostrata dai provini realizzati mediante tecnologie additive rispetto ad uno stampato ad iniezione. I componenti polimerici formati mediante stampaggio a iniezione o estrusione mostrano differenti proprietà nella direzione del flusso di iniezione o estrusione e nella direzione trasversale, dovuta all'allineamento delle catene polimeriche. L'anisotropia mostrata dai campioni realizzati con additive manufacturing non dipende dall'allineamento molecolare, ma dalla natura stratificata.[87] Nel caso della tecnologia FDM l'anisotropia è dovuta al fatto che, nelle diverse direzioni di crescita, i fili di materiale termoplastico estrusi assumono diverse orientazioni rispetto all'asse del provino e quindi alla direzione di applicazione del carico. Quindi, pur essendo la geometria dell'oggetto identica, la struttura è completamente diversa ed influenza le proprietà meccaniche.

Per quanto riguarda la tecnologia SLS l'anisotropia è dovuta al fatto che, a seconda dell'orientazione del provino il laser, che fonde il materiale altera termicamente una frazione differente degli strati già formati, favorendone l'adesione.

Inoltre nel caso dei provini presi in considerazione, quelli che crescono nelle direzioni XY, YX e XZ e YZ, hanno un'altezza minore nella direzione verticale Z, quindi gli strati sinterizzati in maniera successiva passano più tempo nel letto di polveri riscaldato, dopo che la sinterizzazione da parte del laser è avvenuta, rispetto ai provini ZX e ZY che crescono lungo l'asse Z in altezza. [87]

**Tabella 4.34** Confronto proprietà meccaniche materiali stampati con tecnologie additive e stampati ad iniezione.

<i>ADDITIVE MANUFACTURING</i>				<i>STAMPAGGIO A INIEZIONE</i>			
<b>Materiale</b>	<b>Modulo (MPa)</b>	<b>Resistenza (MPa)</b>	<b>Allungamento (%)</b>	<b>Materiale</b>	<b>Modulo (MPa)</b>	<b>Resistenza (MPa)</b>	<b>Allungamento (%)</b>
<b>ABS M30</b>	2198	28.3	11.7	<b>ABS</b>	3154	45	10
<b>ULTEM 9085</b>	2505	69.3	7.34	<b>ULTEM</b>	3200	85	6
<b>ASA</b>	2257	32.6	7.05	<b>ASA</b>	2120	48	25
<b>DURAFORM GF (SLS)</b>	3053	23.47	14.7	<b>PA 12 (40%vetro)</b>	8964	131	3-4
<b>TECHNNYL XP 1537/A</b>	7222	73.6	2.15	<b>PA 6 (40%vetro)</b>	13000	200	3.5

In tabella 4.35 sono riportate le densità dei provini FDM misurate con bilancia di Archimede, confrontate con le densità di uno stesso materiale stampato ad iniezione e la densità relativa rispetto a questi ultimi.

**Tabella 4.35** Confronto densità materiali stampati con FDM e stampati ad iniezione.

<i>Materiale</i>	<i>Densità FDM</i>	<i>Densità teorica</i>	<i>Densità relativa (rispetto allo stampaggio a iniezione)</i>
ABS M30	1.00	1.04	96%
ASA	1.05	1.07	98%
ULTEM	1.25	1.28	97%

#### **4.5.1 Confronto ABS M-30 con ABS stampato ad iniezione**

È stato inoltre effettuato un confronto tra i provini in ABS M-30 stampati con tecnologia FDM e provini in ABS realizzati con stampaggio a iniezione. È stata scelta un'unica orientazione di crescita (A1) per il confronto: sono stati stampati 10 provini A1 (XY) e 10 provini con stampaggio a iniezione, secondo norma ISO 527/1A per effettuare prove di trazione alla temperatura di 23°C.

**Tabella 4.36** Valori delle proprietà meccaniche dell'ABS stampato ad iniezione, ottenuti dalle prove di trazione, 23°C.

<i>Provini ABS stampati a iniezione ISO 527/1A, v= 5 mm/min, T=23°C</i>											
Provino	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Valore medio
Allungamento a rottura [%]	9,367	9,227	7,996	22,530	16,610	21,650	14,320	7,834	12,870	16,960	13,936±5.514
Carico massimo a rottura [MPa]	45,4	45,9	45,4	45,5	45,8	45,5	46,2	46,3	45,7	45,8	45.8±0.3
Modulo elastico a trazione [MPa]	/	3312	2671	3599	3319	3095	3062	3238	3177	2922	3155±275

**Tabella 4.37** Valori delle proprietà meccaniche dell'ABS M-30 stampato con FDM, ottenuti dalle prove di trazione, 23°C.

<i>Provini ABS -M30 (FDM), A1(XY), ISO 527/1A, v=5mm/min, T=23°C</i>											
Provino	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Valore medio
Allungamento a rottura [%]	7,019	6,332	7,310	7,591	10,735	3,869	5,744	7,888	8,859	6,834	7.218±1.935
Carico massimo a rottura [MPa]	29,1	28,9	28,7	28,9	27,9	29,1	29,2	27,8	28,9	28,3	28.7±0.5
Modulo elastico a trazione [MPa]	2381	2834	2820	2740	2566	2718	2568	2359	2779	2016	2578±261

Come ci si aspettava i valori di modulo, resistenza e allungamento risultano minori nei provini stampati con tecnologia FDM rispetto a quelli stampati ad iniezione. La diminuzione delle proprietà meccaniche è dovuta alla natura stratificata dei provini che non consente di ottenere densità pari al 100%: la presenza dei vuoti, seppur controllabile, tra i vari layers, oltre che tra i filamenti appartenenti ad un singolo strato porta inevitabilmente ad un peggioramento rilevante delle proprietà meccaniche.

Confrontando i valori medi di carico massimo a rottura, si ha nel caso dello stampaggio a iniezione un valore di 45.7 MPa, contro un 28.7 MPa della tecnologia FDM, vale a dire un crollo di circa 40%. È una percentuale considerevole considerando il fatto che si sia considerata la direzione che ha mostrato nelle prove di trazione un comportamento intermedio tra la direzione migliore e peggiore. Per quanto riguarda modulo elastico e allungamento a rottura si raggiungono rispettivamente l' 80% e il 50% dei valori mostrati dai provini stampati ad iniezione. D'altra parte i provini stampati ad iniezione presentano allungamenti a rottura variabili da provino al provino in misura molto significativa (variazioni dell'allungamento che differiscono del doppio o più).

Va inoltre evidenziato che la maggior parte dei provini, di entrambi i materiali, hanno presentato una rottura all'esterno del Gage Length di 50mm, come mostrato dalle fotografie, riportate in figura 4.60.

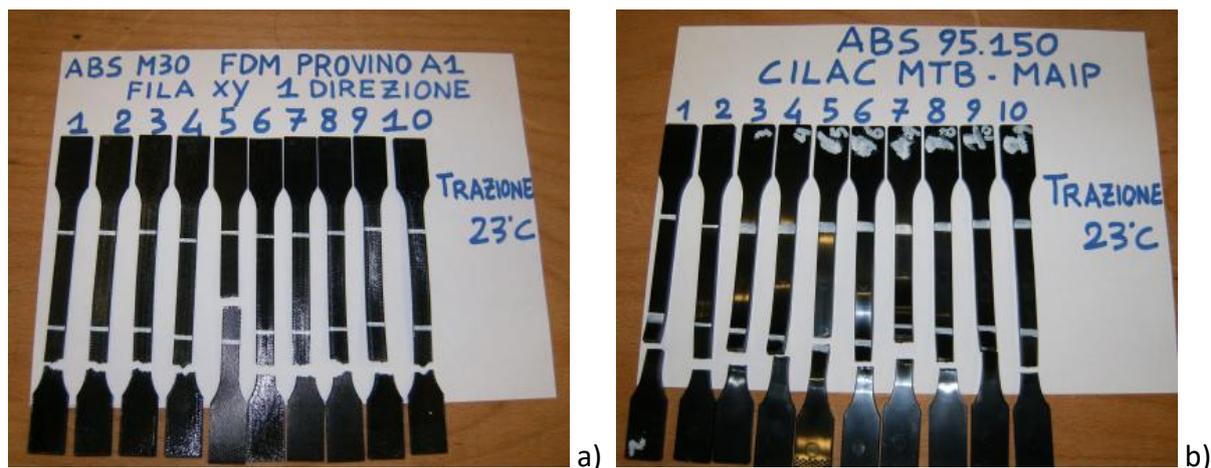


Figura 4.60 Provini ABS M-30 (XY) FDM (a) e ABS stampato ad iniezione (b), dopo le prove di trazione.

## 4.6 Caratterizzazione micro- strutturale

### 4.6.1 Struttura campioni FDM

Dall'osservazione della micro-struttura dei provini realizzati con tecnologia FDM è stato possibile comprendere in che modo la direzione di crescita nello spazio influenzi le proprietà meccaniche. Dalle prove di trazione, sia statiche che dinamiche, si è riscontrata una diminuzione in termini di modulo elastico, resistenza a trazione ed, in particolare, di allungamento a rottura nelle direzioni ZX e ZY. Le direzioni più prestazionali dal punto di vista meccanico si sono rivelate essere le XZ e YZ, mentre le direzioni XY e YX hanno mostrato un comportamento generalmente intermedio.

Tali differenze sono spiegate dalla diversa disposizione dei fili estrusi che costituiscono il campione, rispetto alla direzione di applicazione del carico e dalla successione dei vari layers che possono risultare paralleli o perpendicolari ad esso.

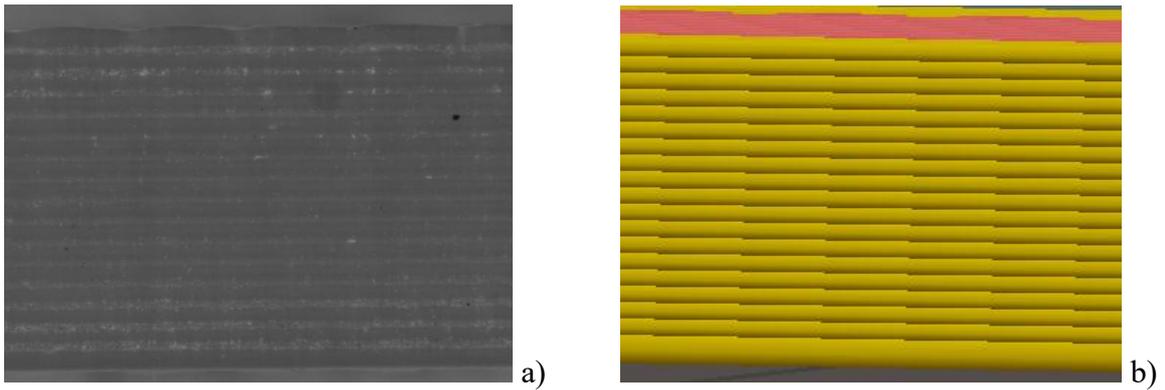
Nei paragrafi successivi è possibile osservare le caratteristiche micro-strutturali dei provini in ULTEM 9085 e le superfici di frattura dello stesso, che costituiscono una ulteriore conferma della modalità di cedimento tipica di ciascuna direzione. Le considerazioni effettuate sono identiche anche per i provini in ABS M-30 e ASA.

#### 4.6.1.1 Direzioni XY e YX

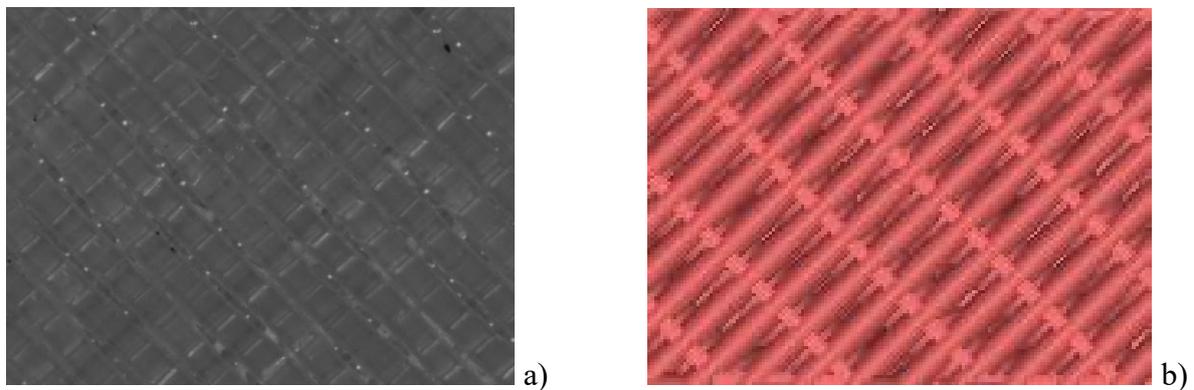
In figura 4.61 è possibile osservare, dalla vista laterale dei provini cresciuti con orientazione XY ed YX, la successione dei vari layers che risultano essere paralleli all'asse longitudinale e quindi alla direzione di applicazione del carico. I fili che risultano essere paralleli al carico sono quelli che costituiscono il contorno di ciascun layer, che corrisponde geometricamente al perimetro del provino.

La maggior parte del volume del provino è costituita dal pattern di riempimento formato da fili disposti a  $+45^\circ$  e  $-45^\circ$  in maniera alternata tra un layer e il successivo ed è questa porzione che influisce maggiormente sul comportamento meccanico. In figura 4.62 è riportata la vista frontale del provino XY, in cui si può osservare il pattern di riempimento.

Ciascuna immagine delle superfici dei provini, osservate allo stereomicroscopio sono affiancate dalla corrispettiva immagine ottenuta con il software di simulazione *Slic3r*.



**Figura 4.61** Vista laterale provino XY allo stereomicroscopio (a) e con simulazione *Slic3r* (b).



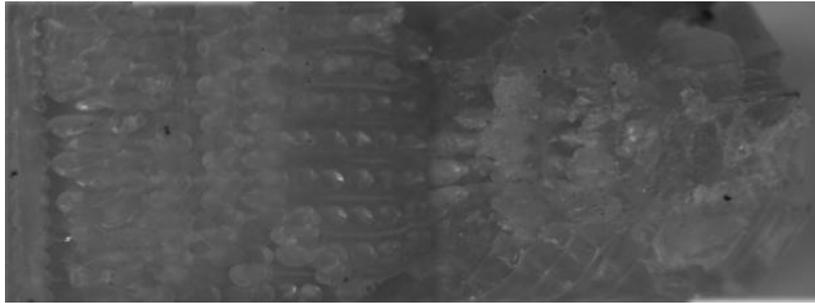
**Figura 4.62** Vista frontale provino XY allo stereomicroscopio (a) e con simulazione *Slic3r* (b).

Dalle figure 4.63, ottenuta con fotocamera, quindi visibile ad occhio nudo, e 4.64, ottenuta con stereomicroscopio, si può osservare la superficie di frattura di un provino in ULTEM 9086 cresciuto con orientazione XY. Si nota la presenza di sporgenze, simili a gradini, che presentano un'angolazione di circa  $45^\circ$ . È evidente la rottura dei singoli filamenti che costituiscono sia il pattern di riempimento che il contorno.

Si può ritenere che nel contorno la disposizione del filamento è maggiormente idonea a rinforzare il materiale rispetto al riempimento che costituisce il cuore. D'altra parte la disposizione di interfacce estese e parallele alla direzione di applicazione del carico dovrebbe contribuire positivamente alla distribuzione di applicazione carico.



**Figura 4.63** Superficie di frattura del campione XY.



**Figura 4.64** Superficie di frattura del campione XY allo stereomicroscopio.

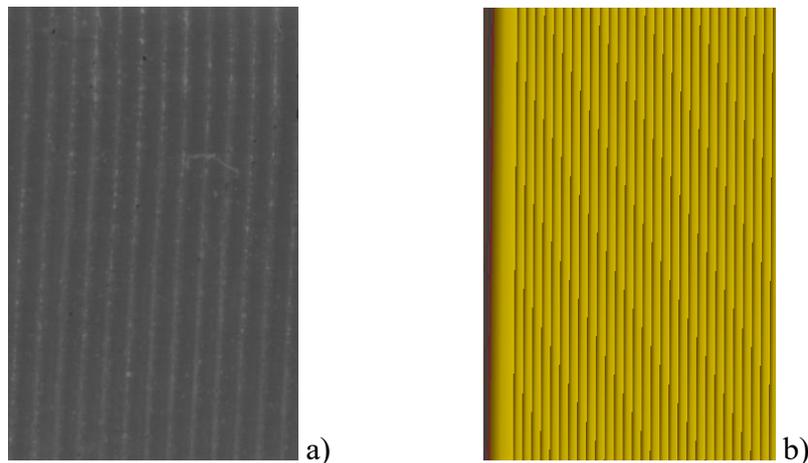
#### **4.6.1.2 Direzioni XZ e YZ**

In figura 4.65 è riportata la vista della superficie frontale dei provini cresciuti con orientazioni XZ ed YZ e il relativo risultato della simulazione. Anche in questo caso le interfacce si succedono parallelamente all'asse del provino in cui avviene l'applicazione del carico.

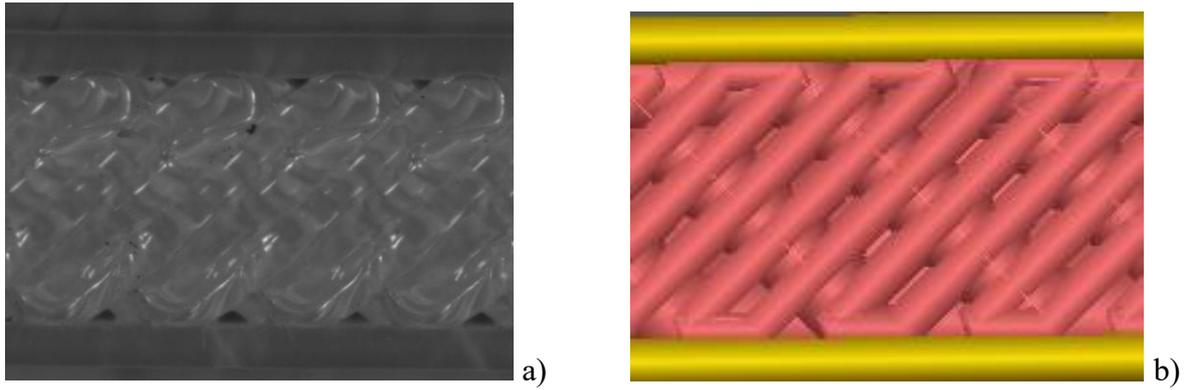
Poiché il provino cresce poggiato di lato e non steso sul piano come nel caso delle direzioni XY e YX, esso risulta essere costituito da un minore volume di pattern di riempimento a  $+45^\circ/-45^\circ$ , rispetto a queste ultime direzioni e da una maggiore frazione di contorno con filamento disposto parallelamente alla direzione di applicazione del carico.

Il comportamento meccanico è maggiormente influenzato, quindi, dai fili che costituiscono il contorno, tutti paralleli alla direzione di applicazione del carico.

La presenza del pattern si può osservare dal profilo laterale del provino, come mostrato in figura 4.66.

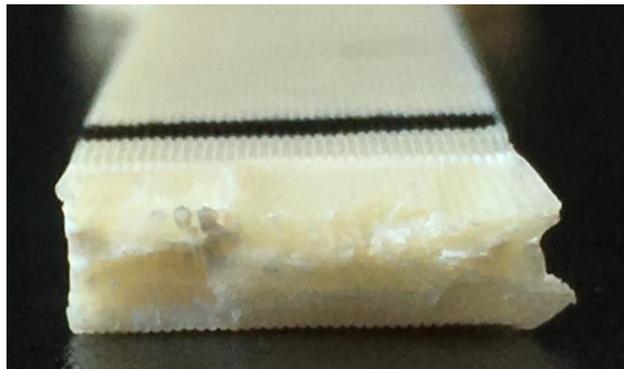


**Figura 4.65** Vista frontale provino XZ al microscopio (a) e con simulazione *Slic3r* (b).

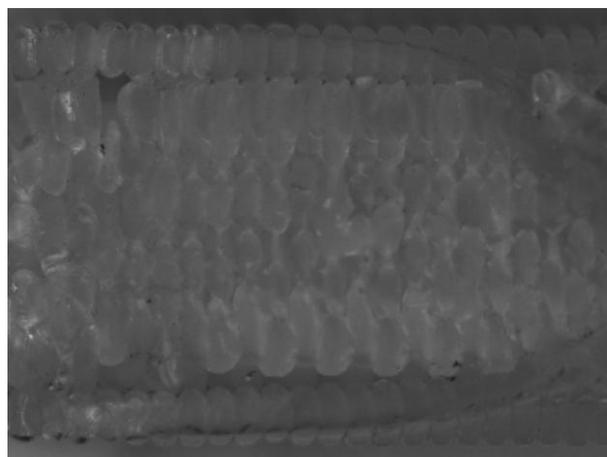


**Figura 4.66** Vista laterale del provino XZ allo stereomicroscopio (a) e con simulazione *Slic3r* (b).

Nelle immagini in figura 4.67 e 4.68 si può osservare la superficie di frattura di un provino cresciuto con orientazione XZ. Si nota una superficie di frattura maggiormente piatta, quasi perpendicolare alla direzione di applicazione del carico nella zona che costituisce il contorno in cui i fili sono tutti paralleli. Una zona in rilievo si può osservare nel cuore del provino in cui il riempimento è costituito dai fili incrociati a  $+45^\circ$  e  $-45^\circ$ . Si può inoltre notare una specie di effetto “*pull-out*” in alcune zone in cui si osserva la presenza di fili che sporgono dalla superficie di frattura.



**Figura 4.67** Superficie di frattura del campione XZ.



**Figura 4.68** Superficie di frattura del campione XZ allo stereomicroscopio.

Quindi, sia nel caso dei provini XY/YX che XZ/YZ il cedimento del provino avviene in corrispondenza del cedimento dei fili polimerici e non delle interfacce. Nel caso dei provini XZ e YZ si hanno valori di resistenza a trazione e allungamento a rottura leggermente più alti, in quanto vi è una maggiore presenza di fili depositati in direzione longitudinale rispetto all'applicazione del carico che costituiscono il contorno del provino. Come si può osservare in figura 4.69 (a), in effetti i provini XZ e YZ possono essere immaginati come se fossero formati da uno spesso guscio costituito da fili che si allungano nella direzione dell'asse del provino e quindi parallelamente all'applicazione del carico.

I provini XY e YX, come già spiegato, sono costituiti per la maggior parte del volume dal pattern di riempimento a  $+45^\circ/-45^\circ$  e il contorno in cui i fili sono paralleli alla direzione di applicazione del carico rappresenta una frazione piccola della sezione del provino.

In figura 4.69(b) è riportata una schematizzazione della modalità di frattura dei provini XY/YX e XZ/YZ.

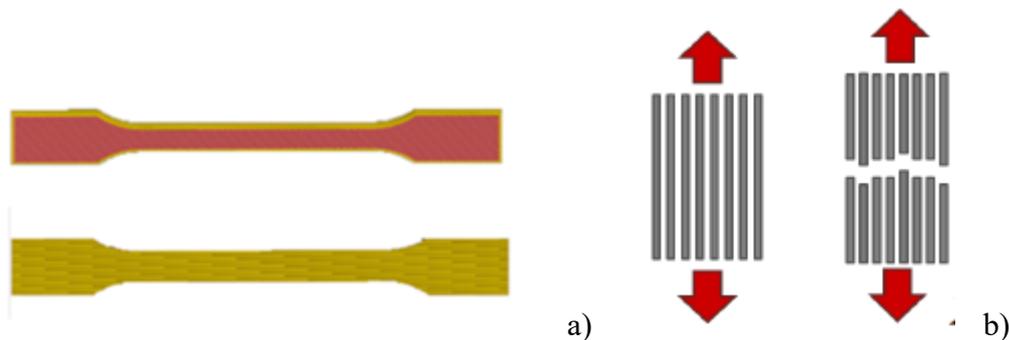


Figura 4.69 Rappresentazione di un provino XY e XZ (a) e della loro modalità di frattura (b)[88].

#### 4.6.1.3 Direzioni ZX e ZY

In figura 4.70 (a) e (b), dalle superfici laterali, rispettivamente parallele all'asse X e Y dei provini cresciuti con orientazione ZX e ZY, si osserva che i layers, a differenza delle altre quattro direzioni di crescita, si succedono perpendicolarmente all'asse longitudinale e quindi alla direzione di applicazione del carico.

Anche in questo caso ogni layer è riempito da un pattern con fili disposti a  $+45^\circ$  e  $-45^\circ$  in maniera alternata, che è visibile osservando il provino agli estremi delle teste di afferraggio.

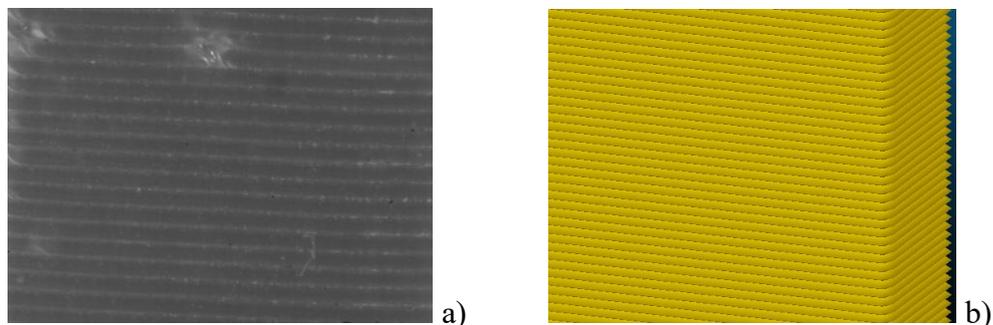


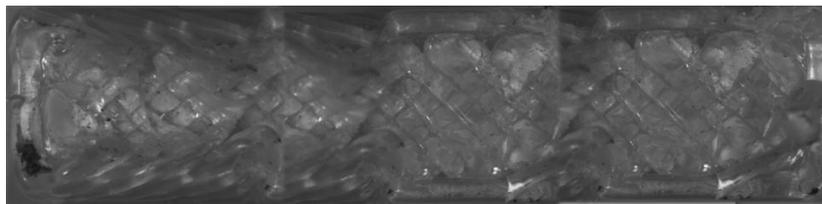
Figura 4.70 Vista frontale e laterale provino ZX allo stereomicroscopio (a) e con simulazione *Slic3r* (b).

Nelle figure 4.71 e 4.72 si osserva che la superficie di frattura di un provino con orientazione di crescita ZX (o ZY) differisce completamente da quelle dei provini cresciuti nelle altre quattro orientazioni.

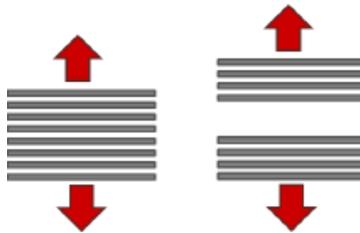
Nel caso del provino ZX, come ci si aspettava, il cedimento non avviene in corrispondenza della rottura dei fili, ma a causa della decoesione tra un layer e quello successivo e dipende, di conseguenza, dalla forza dell'interfaccia che si è formata. Tale forza dipende dall'efficienza del *bonding* di tipo termico tra fili appartenenti ad un layer e fili appartenenti ad un layer adiacente. La superficie di frattura appare maggiormente piatta che nei casi precedenti. In figura 4.73 è rappresentata una schematizzazione del fenomeno di decoesione tra layers.



**Figura 4.71** Superficie di frattura del campione ZX.



**Figura 4.72** Superficie di frattura del campione ZX allo stereomicroscopio.



**Figura 4.73** Schematizzazione della frattura per decoesione tra layers nei provini ZX e ZY.[88]

## ***4.6.2 Morfologia del filler vetroso nei campioni ottenuti mediante SLS***

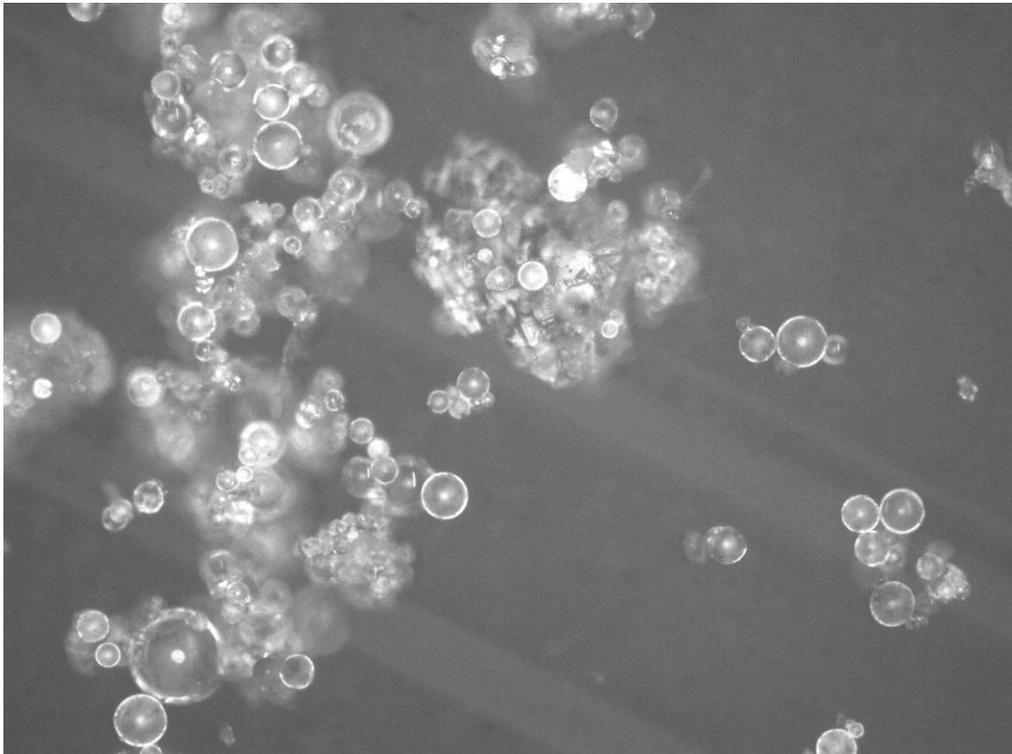
Attraverso l'analisi microscopica è stato possibile ricavare informazioni riguardanti forma e dimensioni delle cariche di vetro disperse nei campioni DuraForm GF, costituito da una matrice in poliammide 12 e TECHNYL XP 1537/A, con matrice in poliammide 6.

Sono stati osservati al microscopio ottico i residui ottenuti dopo combustione di entrambi i materiali in un forno tubolare.

### ***4.6.2.1 DuraForm GF***

In figura 4.74 sono riportate le immagini registrate al microscopio ottico, con ingrandimento 100X, del filler vetroso ottenuto dopo combustione della matrice del DuraForm GF.

La carica è costituita da sferette di vetro e si possono individuare tre distribuzioni dimensionali. Le sfere di dimensione maggiore hanno diametro medio di 51  $\mu\text{m}$ , quelle con dimensione intermedia un diametro di 34  $\mu\text{m}$ , mentre le più piccole hanno un diametro medio di 19  $\mu\text{m}$ .

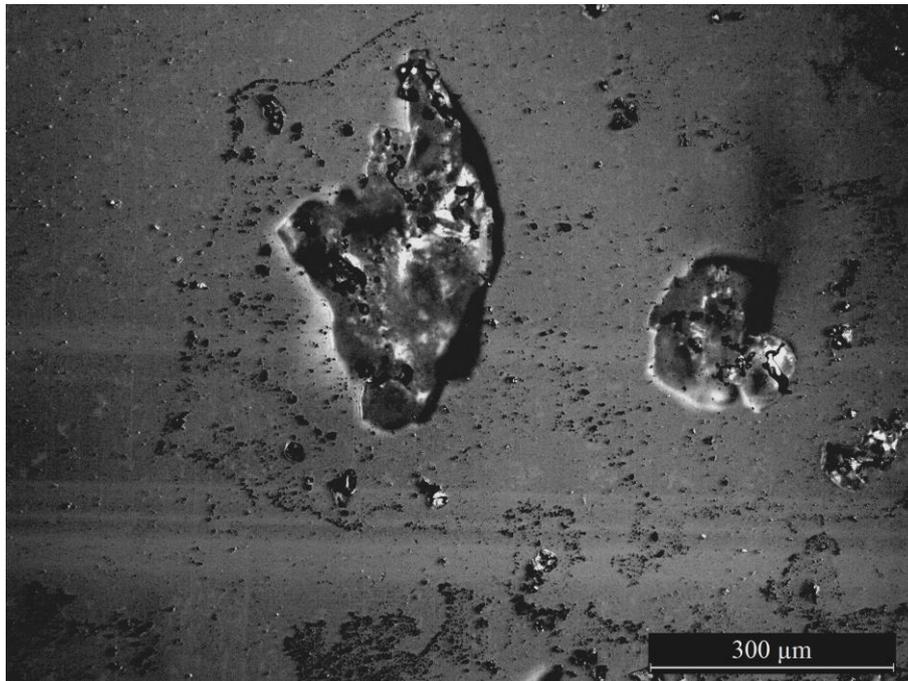


**Figura 4.74** Immagine al microscopio ottico (100X) delle cariche di vetro del DuraForm GF.

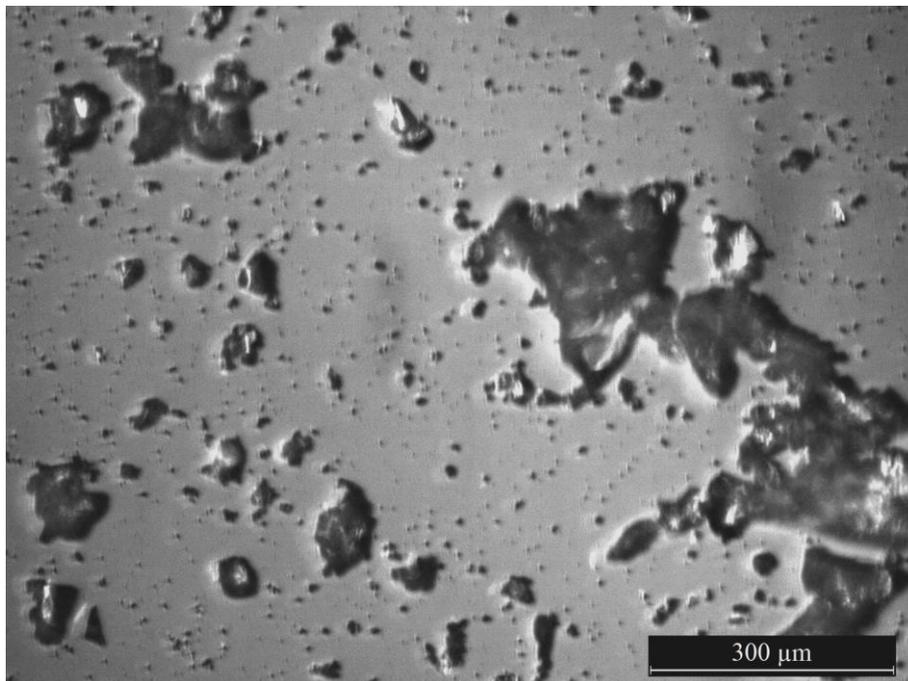
### ***4.6.2.2 TECHNYL XP 1537/A***

Dalle immagini registrate al microscopio ottico, con ingrandimento 100X, in figura 4.75 e 4.76 si può osservare il residuo di vetro ottenuto dopo combustione della matrice del TECHNYL XP 1537/A. Il residuo ha subito sonicazione in etanolo per 5 minuti e per ulteriori 15 minuti per disperdere gli aggregati.

In questo caso le particelle di vetro non hanno una forma ben definita, ma appaiono come delle scagliette di dimensioni molto variabili, che vanno dai 35 $\mu\text{m}$  ai 390 $\mu\text{m}$  e non si possono individuare esattamente delle dimensioni medie.



**Figura 4.75** Immagine al microscopio ottico (100X) delle cariche di vetro del TECHNYL XP1537/A dopo 5 minuti di sonicazione.



**Figura 4.76** Immagine al microscopio ottico (100X) delle cariche di vetro del TECHNYL XP1537/A dopo 20 minuti di sonicazione.

### 4.6.3 XRD (X-Ray Diffraction)

Sono stati registrati i diffrattogrammi dei materiali DuraForm GF e TECHNYL XP 1537/A per ottenere informazioni sulle fasi cristalline presenti rispettivamente nella poliammide 12 e nella poliammide 6. Queste matrici, a differenza dei materiali che costituiscono i provini FDM, tutti amorfi, presentano strutture parzialmente cristalline.

Le poliammidi cristallizzano in due forme:  $\alpha$  e  $\gamma$ . La fase cristallina  $\alpha$  consiste in un reticolo monoclinico o triclinico, mentre la fase  $\gamma$  presenta un reticolo pseudo-esagonale.[89]

Quando la poliammide è riscaldata a temperature prossime a quella di fusione, prima del passaggio completo a liquido viscoso, si osserva la trasformazione della fase  $\alpha$ , termodinamicamente stabile a temperature più basse, nella fase  $\gamma$ . La struttura pseudo-esagonale può essere congelata con un raffreddamento rapido. [90]

#### 4.6.3.1 DuraForm GF

Nel diffrattogramma in figura 4.77 si individua un unico picco a  $2\theta=21.6$ , attribuibile alla fase  $\gamma$  della poliammide 12. [89] Il picco presenta una spalla a  $2\theta$  più elevato (intorno a  $2\theta=22.4^\circ$ ), probabilmente dovuto alla compresenza della fase  $\alpha$ . Si osserva un allargamento del profilo dei picchi di diffrazione attribuibile alla presenza di fase amorfa.

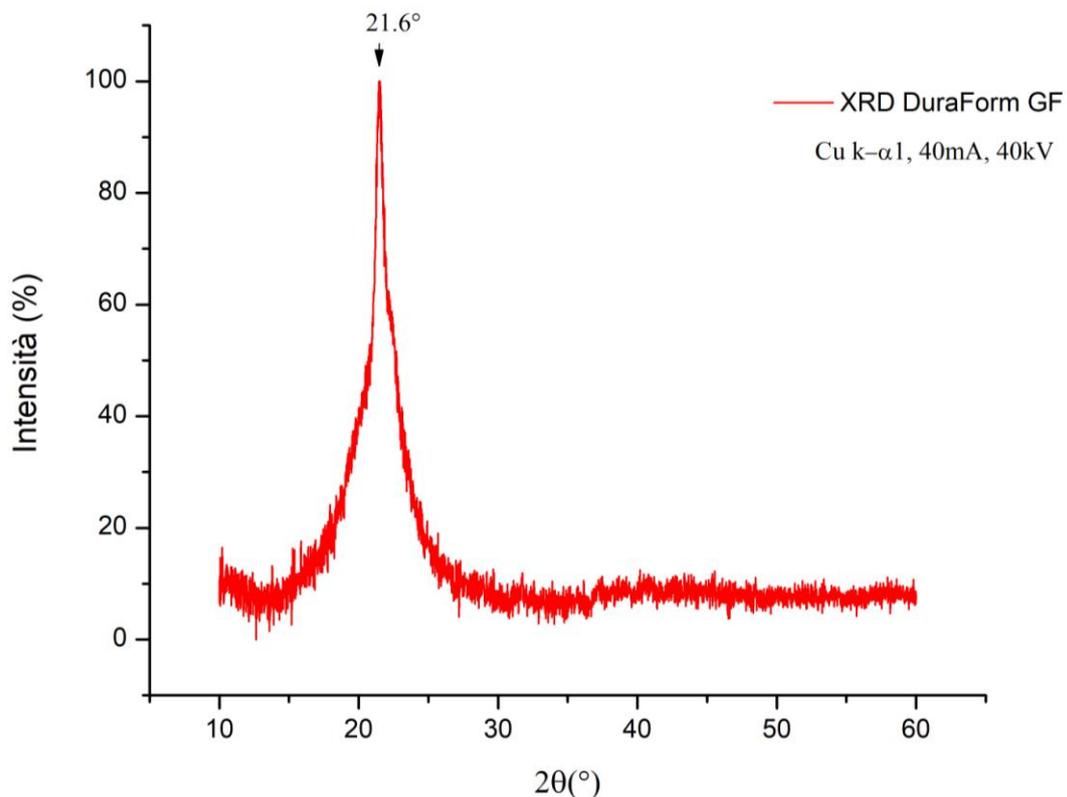


Figura 3.77 Diffrattogramma DuraForm GF.

### 4.6.3.2 TECHNYL XP 1537/A

Nel pattern di diffrazione del TECHNYL XP 1537/A, riportato in figura 4.78, si possono osservare due picchi: uno a  $2\theta=20^\circ$  e uno a  $2\theta=23,7^\circ$ , attribuibili rispettivamente ai piani cristallografici 100 e 002/202 della fase cristallina  $\alpha$  della poliammide 6. [91] Anche in questo caso è osservabile la presenza di strutture vetrose.

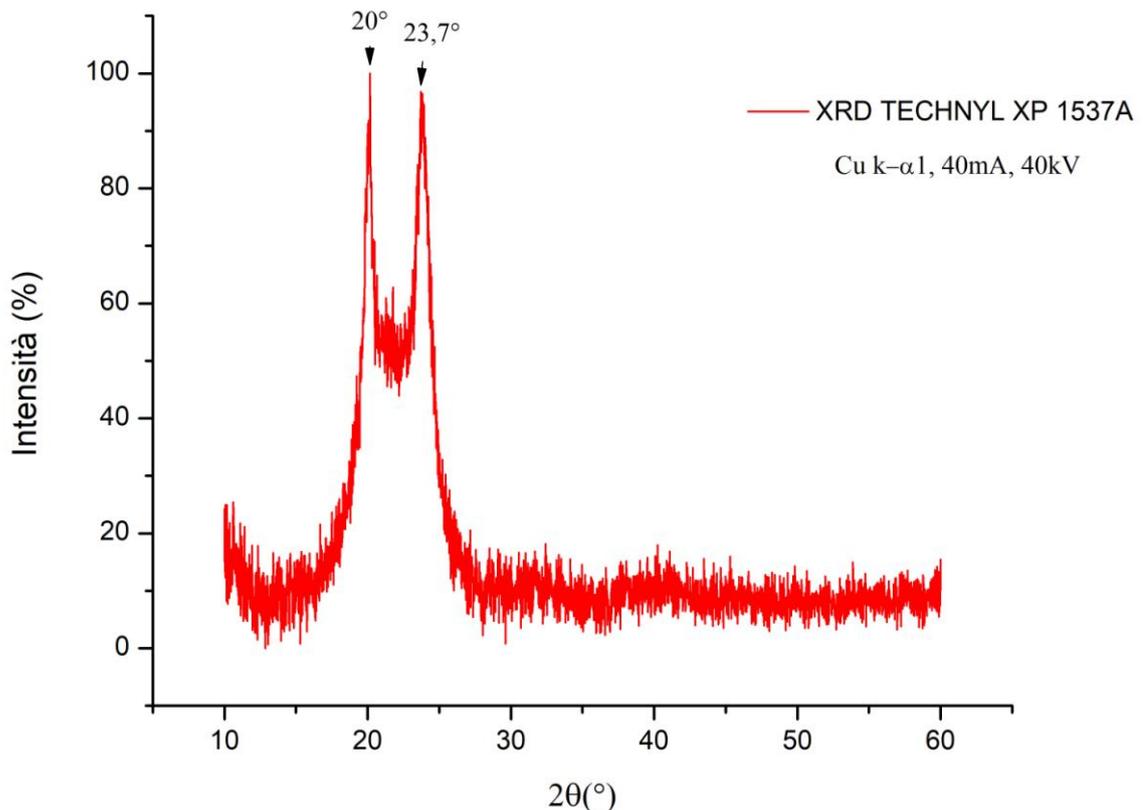


Figura 4.78 Diffrattogramma TECHNYL XP1537/A.

## 4.7 Analisi termiche

### 4.7.1 Termogravimetria

Su tutti i provini sono state eseguite analisi termogravimetriche per esaminare il comportamento all'ossidazione dei diversi materiali e il residuo di vetro nei campioni compositi con matrice poliammidica.

In tutti i casi la misura è stata condotta in aria, con una rampa di temperatura di  $25^\circ\text{C}-800^\circ\text{C}$  e una velocità di riscaldamento di  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Nei seguenti paragrafi, per ciascun materiale, sono riportate le curve TGA, in cui è rappresentata la perdita di massa in funzione della temperatura e le curve DTG, che rappresentano la velocità di variazione di massa in funzione della temperatura.

### 4.7.1.1 ABS M-30

La TGA (figura 4.79) mostra che la degradazione dell'ABS M-30 avviene in due step: la prima temperatura di degradazione è osservabile intorno ai 356°C, con una perdita di massa del 90% circa. La seconda temperatura di degradazione si individua a 511°C e comporta la perdita totale della massa iniziale. Le due diverse temperature sono associabili alle due fasi che costituiscono il terpolimero ABS: la fase SAN (stirene-acrilonitrile) che degrada a temperatura più bassa e la fase gommosa di polibutadiene, che degrada a temperatura più elevata. [92]

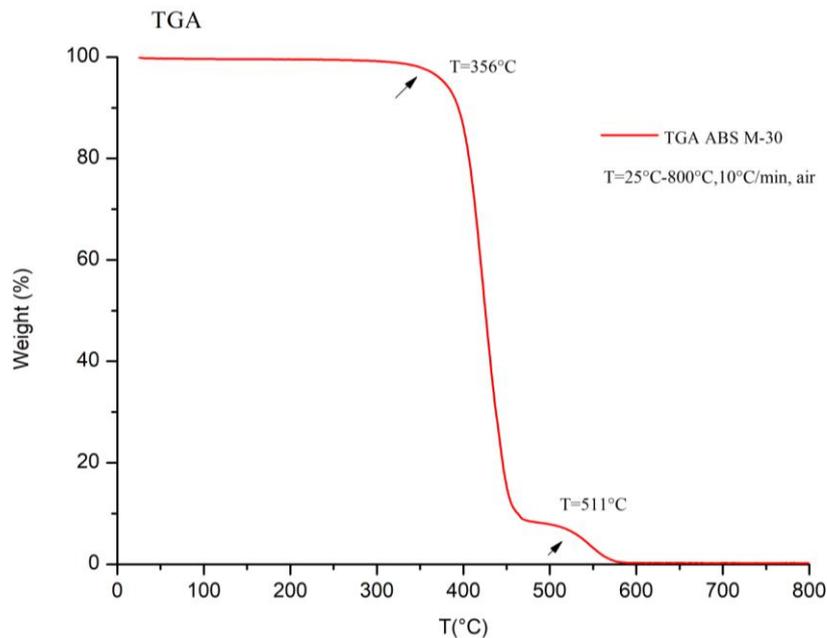


Figura 4.79 Curva TGA ABS M-30.

Dalla curva DTG (figura 4.80) si osserva che la massima velocità di perdita di massa si ha a 425°C per la fase SAN e a 548°C per la fase butadienica.

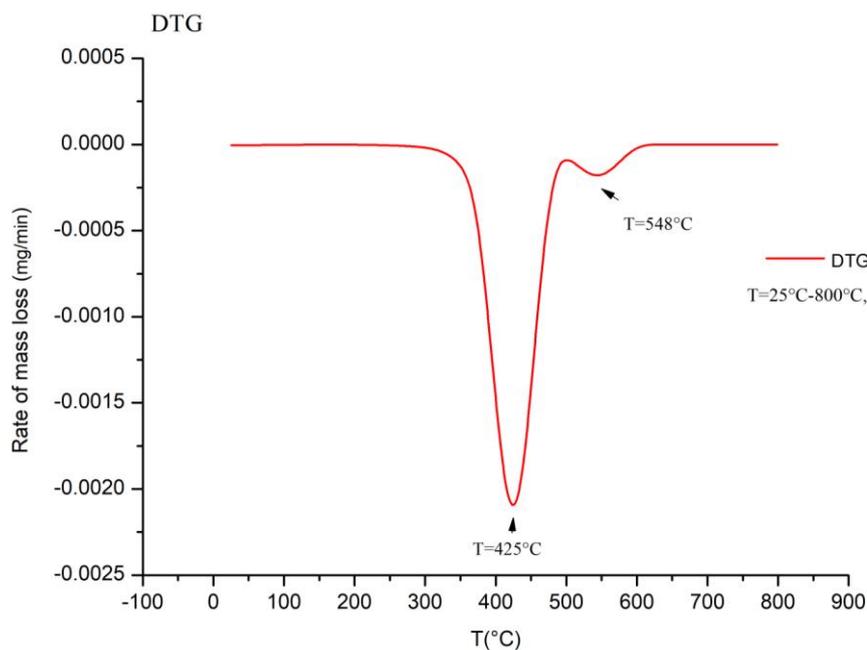


Figura 4.80 Curva DTG ABS M-30.

### 4.7.1.2 ULTEM 9085

La curva TGA (figura 4.81) mostra due temperature di degradazione: la prima intorno ai 431°C, con una perdita di massa di circa il 30%, la seconda temperatura si individua a 545°C con perdita quasi totale della massa iniziale. La prima temperatura può essere associata alla degradazione della polietereimmide che, bruciando, forma un residuo carbonioso.

La seconda temperatura può essere associata alla degradazione di quest'ultimo. La massa residua a 800°C risulta essere dell'1.34%, attribuibile alla non completa combustione del residuo carbonioso.

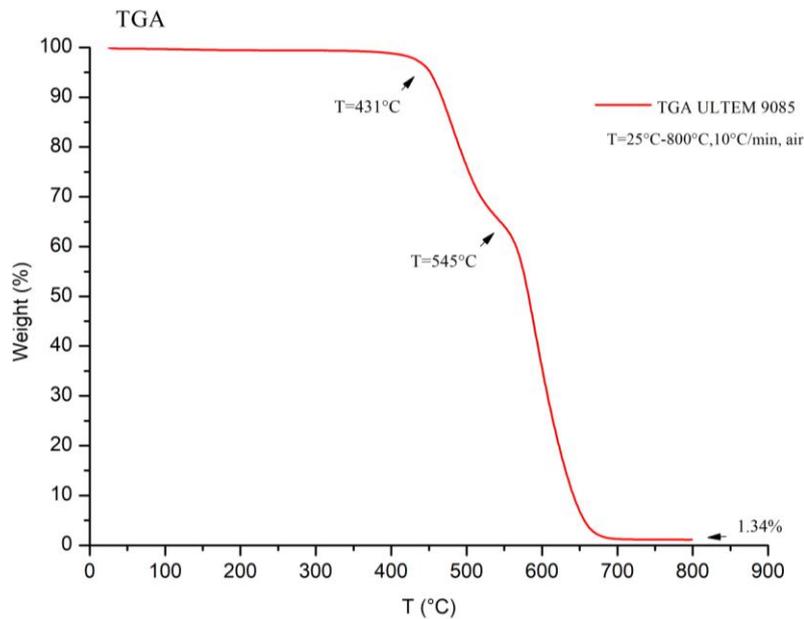


Figura 4.81 Curva TGA ULTEM 9085.

Dalla curva DTG (figura 4.82) si osserva che la massima velocità di perdita di peso si riscontra a 484°C e a 599°C.

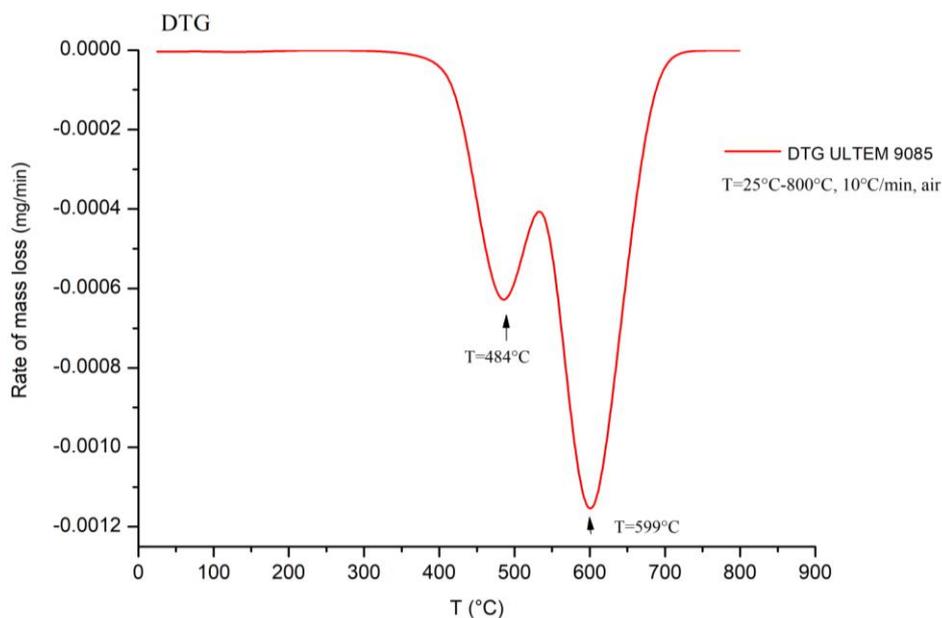


Figura 4.82 Curva DTG ULTEM 9085.

### 4.7.1.3 ASA

La TGA (figura 4.83) mostra che la degradazione dell'ASA, come per l'ABS M-30 avviene in due step: la prima temperatura di degradazione è osservabile intorno ai 327°C, con una perdita di massa di circa 90% e corrisponde alla degradazione del copolimero SAN.

La seconda temperatura di degradazione che si individua a 513°C e che porta alla perdita totale della massa iniziale, corrisponde ai domini gommosi della gomma acrilica.

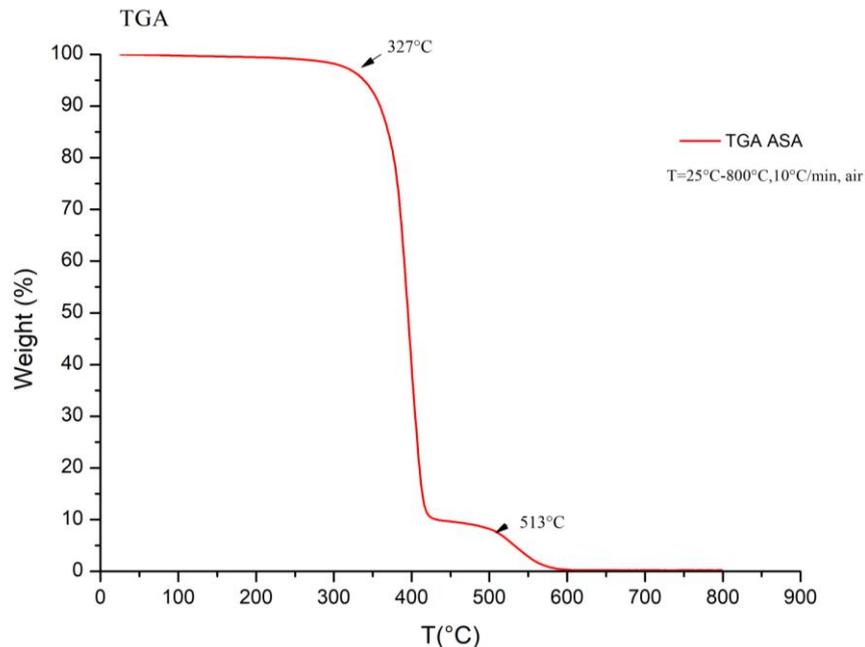


Figura 4.83 Curva TGA ASA.

Dalla curva DTG (figura 4.84) si osserva che la massima velocità di perdita di massa si ha a 393°C per la fase SAN e a 536°C per la fase associata alla gomma acrilica.

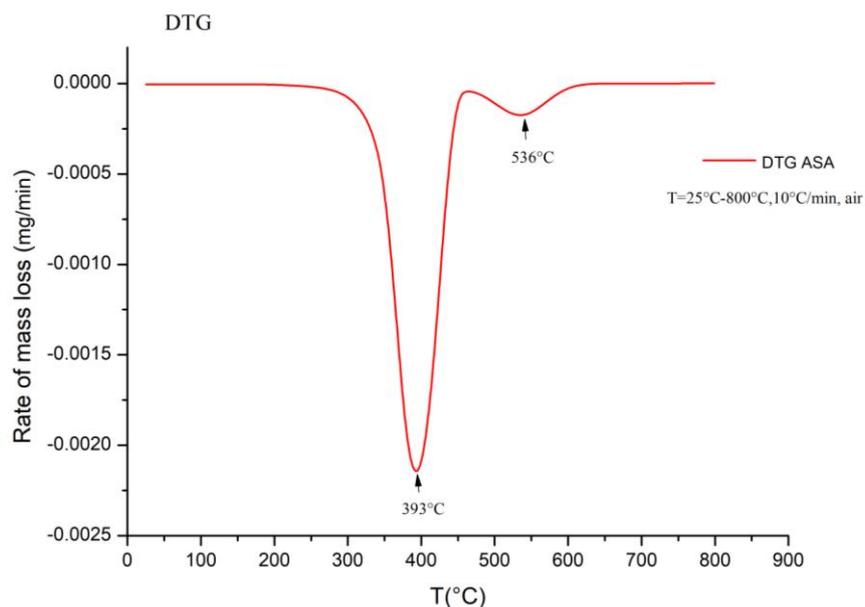


Figura 4.84 Curva DTG ASA.

#### 4.7.1.4 DuraForm GF

Dalla curva TGA (figura 4.85) si possono ricavare due informazioni: la temperatura di degradazione della matrice in poliammide 12 e la percentuale in massa della carica di vetro presente nel DuraForm GF. La matrice inizia a degradare intorno ai 400°C.

A 800°C si ha un residuo del 53.3%, che corrisponde al contenuto di sfere di vetro all'interno della matrice poliammidica.

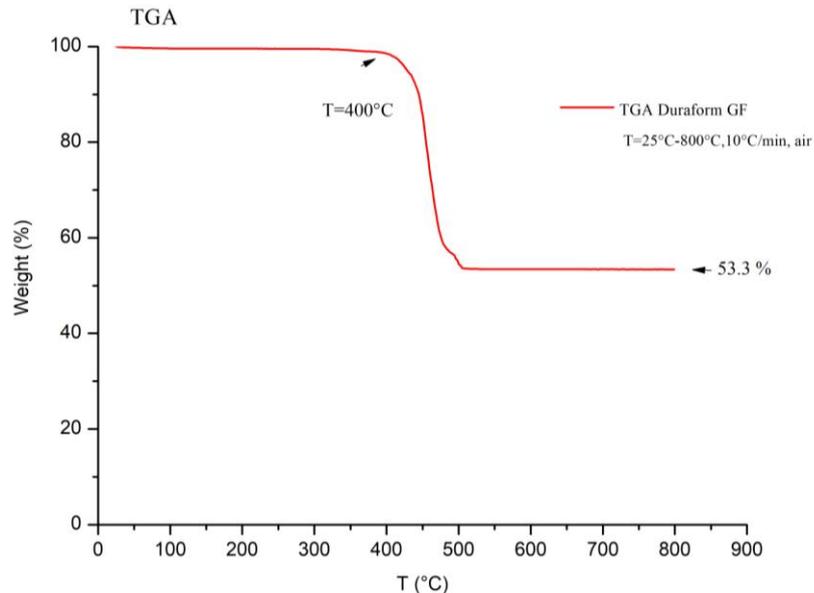


Figura 4.85 Curva TGA DuraForm GF.

Dalla curva DTG (figura 4.86) si osserva a 459°C la massima velocità di perdita di massa per la poliammide 12 che costituisce la matrice del DuraForm GF .

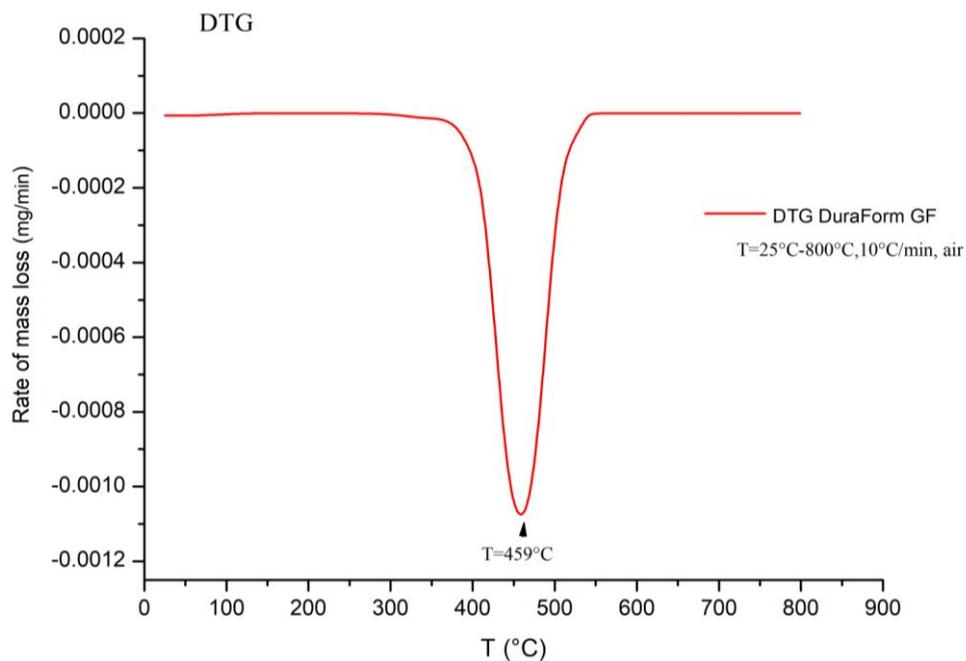
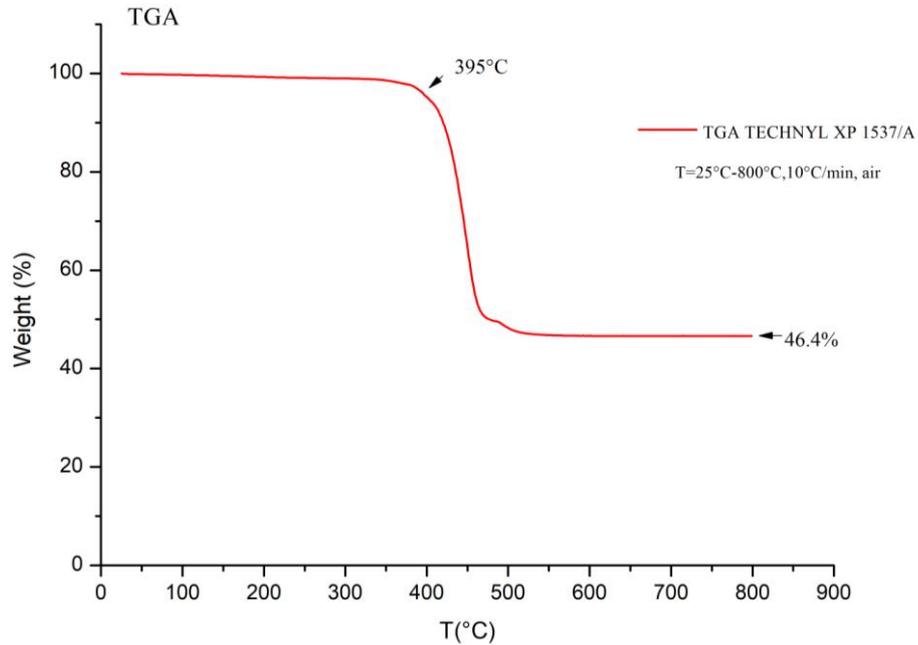


Figura 4.86 Curva DTG DuraForm GF.

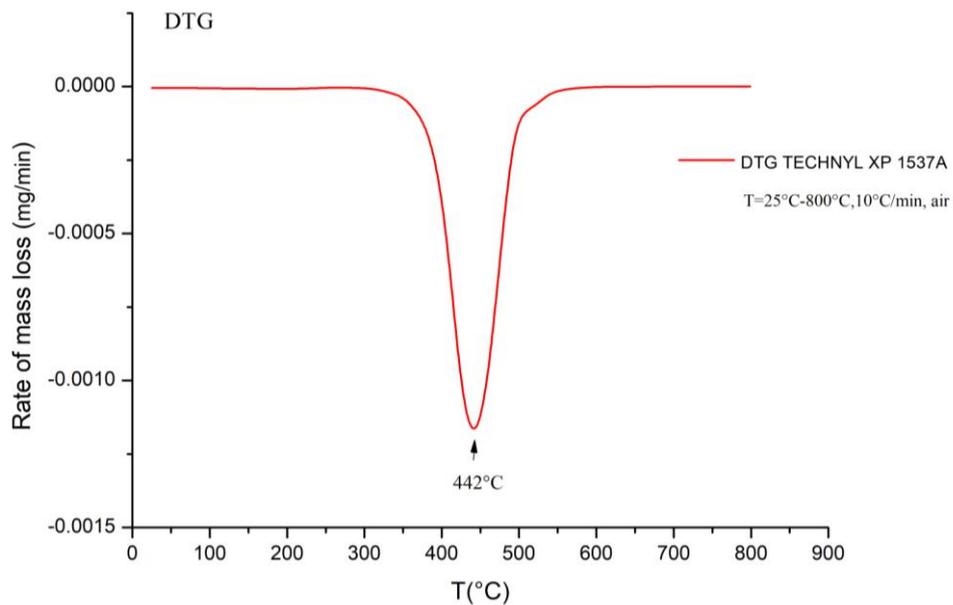
#### 4.7.1.5 TECHNYL XP 1537/A

Osservando la curva TGA del TECHNYL XP 1537/A, in figura 4.87, si possono effettuare analoghe considerazioni: la degradazione della matrice costituita da poliammide 6 inizia a circa 395°C e il residuo vetroso a 800°C rappresenta il 46.4% della massa totale.



**Figura 4.87** Curva TGA TECHNYL XP1537/A.

Nella curva DTG (figura 4.88) la massima velocità di perdita di massa per la matrice del TECHNYL XP 1537/A si osserva a 442°C.



**Figura 4.88** Curva DTG TECHNYL XP1537/A.

## 4.7.2 Calorimetria differenziale a scansione

L'analisi DSC è stata effettuata sui campioni DuraForm GF e TECHNYL XP 1537/A per individuare la temperatura di fusione delle componenti cristalline delle matrici poliammidiche e l'intervallo di temperatura, compreso tra il picco di fusione e il picco di ri-cristallizzazione, in cui eseguire il pre-riscaldamento e la fase di post-fusione durante il processo SLS.

Come già esposto nel paragrafo 2.1.2.3, un parametro importante in fase di sinterizzazione è la temperatura di *building*. Il letto di polveri viene pre-riscaldato a questa temperatura che viene mantenuta per un certo tempo dopo l'avvenuta sinterizzazione, al fine di limitare i fenomeni di distorsione associati al ritiro in fase di cristallizzazione. Inoltre in questo modo si garantisce la minimizzazione degli stress residui con un raffreddamento più lento.

Tale temperatura deve trovarsi leggermente al di sotto della temperatura di fusione, nell'intervallo compreso tra il picco di fusione e il picco di ri-cristallizzazione.

Un polimero termoplastico è tanto più facilmente processabile con la tecnologia SLS, quanto più questo range è ampio, ovvero quanto più i picchi di fusione e ri-cristallizzazione sono distanti tra di loro. [51],[62],[63],[65].

### 4.7.2.1 DuraForm GF

Sul campione di DuraForm GF è stato eseguito un primo ciclo, per eliminare la storia termica, con una rampa di riscaldamento da 0° a 250°C e una di raffreddamento da 250°C a 0°C e una velocità di 10°C/min, in argon.

Per il secondo ciclo termico, che fornisce gli effettivi valori delle temperature di fusione e di ricristallizzazione, si è impostata una rampa di riscaldamento, nell'intervallo di interesse, tra 120°C e 220°C e una di raffreddamento tra 220°C e 120°C, con la stessa velocità di 10°C/min.

Nella curva relativa al primo ciclo di riscaldamento/raffreddamento, in figura 4.89, è stata individuata la presenza di un picco di fusione a 182.8°C e un picco di ri-cristallizzazione abbastanza netto a 148°C.

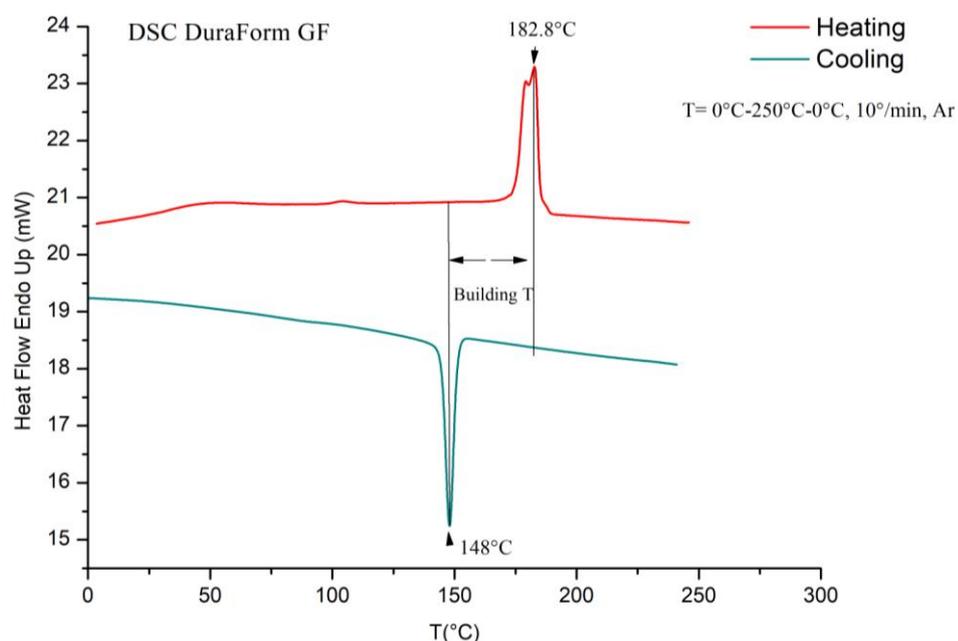


Figura 4.89 DSC DuraForm GF, primo ciclo termico.

Il secondo ciclo fornisce valori leggermente spostati verso temperature più basse sia per il picco di fusione, sia per il picco di ri-cristallizzazione, che risultano entrambi allargati, come si può osservare in figura 4.90.

Il massimo del picco di fusione si osserva a 177°C, mentre quello di ri-cristallizzazione a 147.7°C.

I due picchi sono ben distinti e non sovrapposti con un intervallo di *building T* ampio circa 29.3°C, che appare ridotto rispetto a quello registrato nel primo ciclo in cui la differenza tra i due picchi risultava essere di 34.8°C.

La temperatura di *building* di 170°C, impostata durante il processo di fabbricazione dei provini, quindi risulta compresa all'interno del range. È da sottolineare comunque che il discorso relativo alla temperatura di *building* si riferisce alla polvere di partenza prima del processo SLS. Tuttavia l'analisi DSC sul campione massivo già processato, fornisce comunque un'idea delle proprietà termiche fondamentali dal punto di vista del processo.

La forma del picco di fusione, che mostra uno sdoppiamento, potrebbe essere dovuto alla sovrapposizione della fusione con fenomeni di cristallizzazione che si presentano nello stesso range di temperatura. Questo spesso causa la presenza di due apparenti picchi, che risultano in realtà dalla sovrapposizione del reale picco endotermico di fusione e di un picco esotermico di cristallizzazione. [93]

Dalla curva DSC è stata inoltre determinata la frazione cristallina della poliammide 12, considerando il valore dell'entalpia di fusione ( $\Delta H_m$ ) che si ottiene integrando il picco di fusione. La frazione cristallina può essere determinata con la seguente formula, dove  $\chi_c$  è la frazione cristallina percentuale,  $\Delta H_f^0$  è l'entalpia di fusione per una poliammide 12 teoricamente 100% cristallina ed  $f$  è la frazione in massa di carica all'interno della matrice:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_f^0 \times (1-f)} \times 100$$

**Equazione 4.1** Frazione cristallina ricavata dall'entalpia di fusione.

Dal primo ciclo termico è stato ottenuto  $\Delta H_m = 25.4$  J/g, dal secondo ciclo  $\Delta H_m = 13.8$  J/g. Il valore di entalpia di fusione relativo alla poliammide 12 cristallina al 100%, riscontrato in letteratura, è  $\Delta H_f^0 = 209.3$  J/g (Gogolewski et al.) [94],[95]. La frazione in massa di carica vetro, ottenuta dal residuo dell'analisi TGA, risulta essere  $f = 0.53$ . Dall'equazione 4.1 si è ottenuto  $\chi_c = 25.8\%$  considerando il primo ciclo termico,  $\chi_c = 14\%$  dal secondo.

Ciò è dovuto al fatto che la percentuale di cristallinità dipende dalla storia termica del materiale e bisogna considerare che la velocità di raffreddamento durante il processo SLS è diversa da quella ottenuta con l'analisi DSC. [96][97]

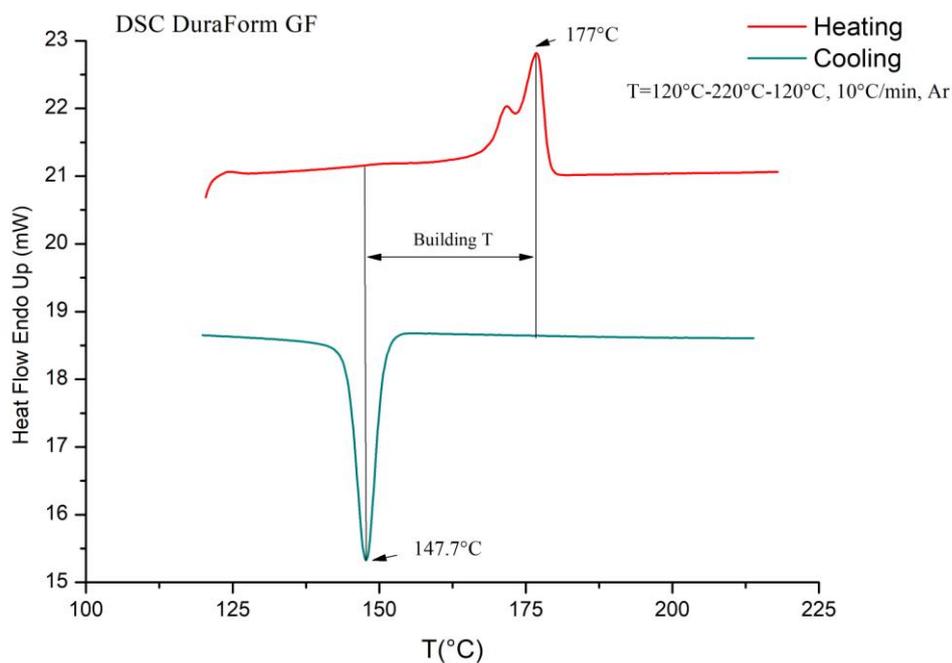


Figura 4.90 DSC DuraForm GF, secondo ciclo termico.

#### 4.7.2.2 TECHNYL XP 1537/A

Sul campione di TECHNYL XP 1537/A entrambi i cicli sono stati eseguiti con una rampa di riscaldamento da 25° a °250°C, e uno di raffreddamento da 250°C a 25°C e una velocità di 10°C/min, in argon.

Nel primo ciclo di riscaldamento/raffreddamento si individuare la presenza di un picco di fusione a 209°C e un picco di ri-cristallizzazione a 164.8°C. (figura 4.91)

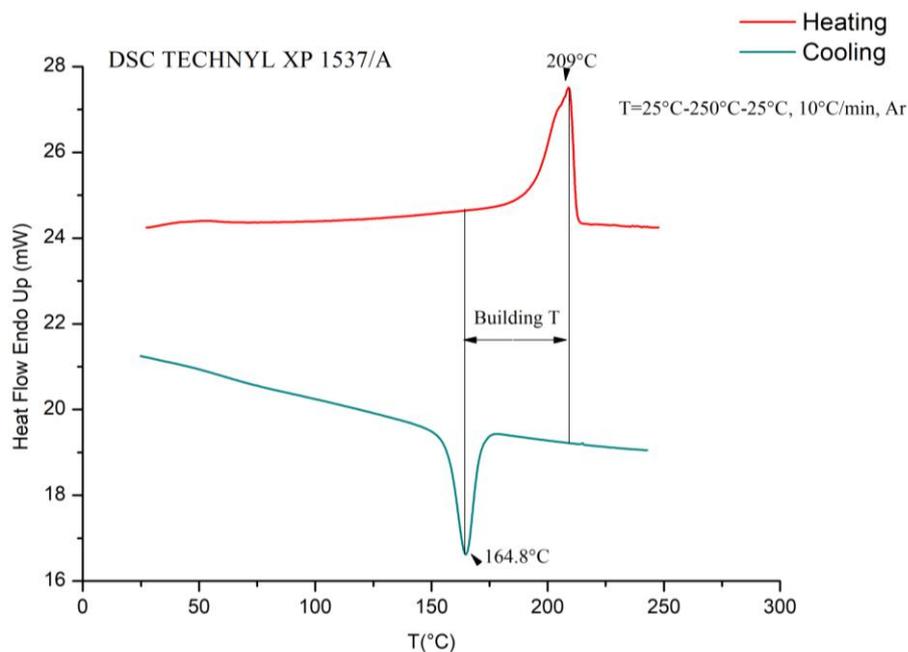


Figura 4.91 DSC TECHNYL XP1537/A, primo ciclo termico.

Anche in questo caso, il secondo ciclo fornisce valori leggermente spostati verso temperature più basse per il picco di fusione, ma non per il picco di ri-cristallizzazione. Il picco del punto di fusione della poliammide 6 si individua a 199.4°C, quindi con una diminuzione di ben 10°C mentre quello di ri-cristallizzazione a 164.8°C. (figura 4.92)

L'intervallo di *building temperature*, misurato nel secondo ciclo, ha un'ampiezza di circa 34.7°C e risulta essere più allargato rispetto al range di temperature della poliammide 12, il che comporterebbe una migliore processabilità rispetto a quest'ultima.

La temperatura di *building*, consigliata sulla scheda tecnica di Solvay, è compresa tra 190°C e 195°C e quindi rientra nell'intervallo riscontrato dall'analisi DSC.

La forma del picco di fusione cambia completamente aspetto nella curva relativa al secondo ciclo termico: si possono osservare oltre al picco di cristallizzazione centrale a 199.4°C due picchi meno intensi che lo affiancano. La presenza di due picchi può essere giustificata dalla presenza delle due fasi cristalline  $\alpha$  e  $\gamma$ , riscontrata nel diffrattogramma. La presenza di un terzo picco può essere dovuta, come già accennato nel paragrafo precedente, alla presenza di processi di cristallizzazione in quel range di temperature.

Dall'equazione 4.1 è stata determinata la frazione cristallina della poliammide 6 che costituisce la matrice del TECHNYL XP 1537/A.

Dal primo ciclo termico è stato ottenuto  $\Delta H_m = 35.3$  J/g, dal secondo ciclo  $\Delta H_m = 19.5$  J/g. Il valore di entalpia di fusione relativo alla poliammide 6 cristallina al 100%, riscontrato in letteratura, è  $\Delta H_f^0 = 230$  J/g.[98], [99]. Considerando la frazione in massa di carica vetro  $f = 0.46$ , si è ottenuto  $\chi_c = 28.4\%$  dal primo ciclo termico,  $\chi_c = 15.7\%$  dal secondo.

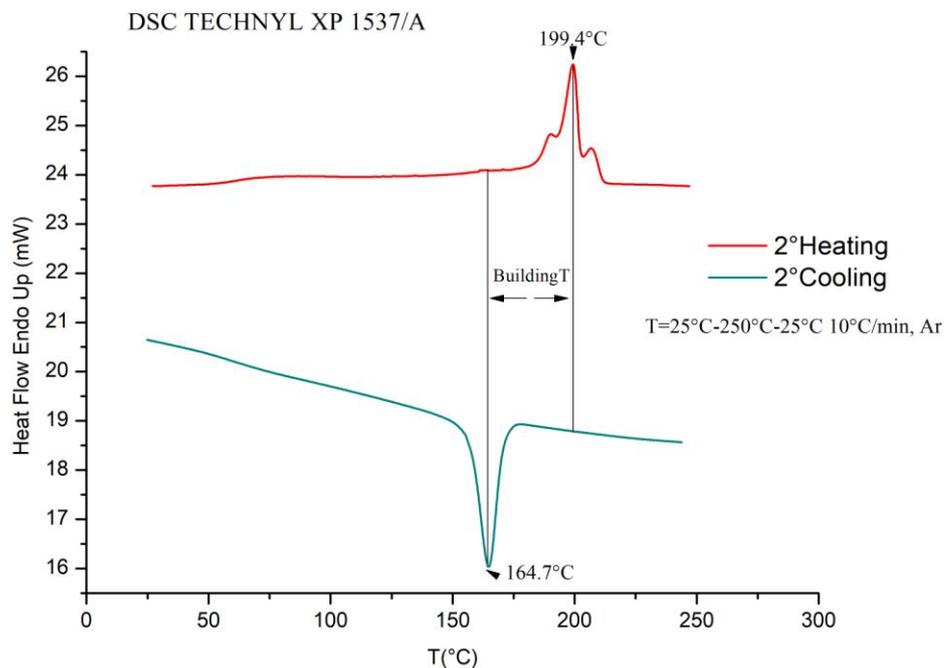


Figura 4.92 TECHNYL XP1537/A, secondo ciclo termico.

## 5. Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi sono stati caratterizzati dal punto di vista meccanico, micro-strutturale e termico provini realizzati mediante tecnologie di Additive Manufacturing.

Dalle prove di trazione eseguite sui provini di ABS M-30, ULTEM 9085 e ASA, stampati con *Fused Deposition Modeling*, si è osservato che, indipendentemente dalla temperatura, nel caso delle prove statiche, o dalla velocità di trazione, nel caso delle prove dinamiche, le caratteristiche meccaniche dipendono dalla modalità di crescita del provino. Le orientazioni migliori dal punto di vista del comportamento meccanico sono le XZ e YZ, seguite dalle direzioni XY e YX. Le orientazioni che forniscono i risultati meno soddisfacenti sono le ZX e ZY, che mostrano una diminuzione di resistenza a trazione, modulo e, in particolare, dell'allungamento a rottura. Quest'ultimo può ridursi ad 1/6 del valore riscontrato nella direzioni XZ/YZ.

Osservando la micro-struttura dei provini è stato possibile comprendere in che modo la direzione di crescita nello spazio influenzi le proprietà meccaniche. Il differente comportamento meccanico è spiegato con la diversa disposizione dei fili estrusi che costituiscono il campione rispetto alla direzione di applicazione del carico e con la successione dei vari layers che possono risultare paralleli o perpendicolari ad esso.

Nel caso dei provini XY/YX e XZ/YZ la frattura del provino avviene in corrispondenza del cedimento dei fili polimerici. Nei provini XZ e YZ si osservano valori di resistenza a trazione e allungamento a rottura leggermente più elevati, in quanto vi è una maggiore presenza di fili depositati in direzione longitudinale rispetto all'applicazione del carico, che costituiscono il contorno del provino. I provini XY e YX sono costituiti per la maggior parte del volume dal pattern di riempimento a  $+45^\circ/-45^\circ$  e il contorno in cui i fili sono paralleli alla direzione di applicazione del carico rappresentano una frazione minore del campione.

Nel caso del provino ZX la frattura non avviene in corrispondenza della rottura dei fili, ma a causa della de-coesione tra un layer e quello successivo. Il comportamento meccanico dipende pertanto dalla forza dei legami interfacciali tra layers successivi. Tale forza dipende dall'efficienza del *bonding* di tipo termico tra fili appartenenti ad un layer e fili appartenenti ad un layer adiacente.

Dalle curve stress-strain, ottenute con prove di trazione statiche, condotte alle temperature di  $23^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$ ,  $-30^\circ\text{C}$ , si può inoltre osservare un andamento dell'allungamento a rottura irregolare al variare della temperatura, in particolare nelle direzioni ZX e ZY. L'allungamento a rottura dovrebbe aumentare con la temperatura, tuttavia ad  $80^\circ\text{C}$  talvolta si osservano i valori più bassi. Questo comportamento è evidente nei provini in ABS M-30 ed ULTEM 9085 in cui l'allungamento a rottura a  $80^\circ\text{C}$  è addirittura minore di quello a  $-30^\circ\text{C}$ . Sembra pertanto che la temperatura di prova influenzi la resistenza delle interfacce tra layers adiacenti. Le interfacce potrebbero cedere prima che il materiale all'interno dei singoli strati abbia la possibilità di deformarsi completamente in campo plastico.

La stessa gerarchia prestazionale può essere rilevata anche per quanto riguarda la qualità estetica dei provini: le direzioni XZ/YZ mostrano la qualità migliore, con una superficie più liscia e omogenea in cui sono visibili i layers disposti parallelamente rispetto all'asse del provino. I provini XY/YX mostrano una qualità estetica discreta: la superficie presenta i vari layers con un pattern di riempimento a  $45^\circ$  rispetto all'asse del provino e una rugosità superficiale abbastanza elevata. La qualità superficiale più scarsa, con maggiore rugosità superficiale, si riscontra nei provini ZY/ZX con orientazione dei layers a  $90^\circ$  rispetto all'asse del provino.

Le prove di trazione condotte sui provini in DuraForm GF e TECHNYL XP 1537/A, realizzati con tecnologia *Selective Laser Sintering*, dimostrano che la dipendenza delle

proprietà meccaniche a trazione dalla direzione di crescita è meno evidente rispetto ai provini FDM.

Si può osservare che la differenza di comportamento meccanico tra le sei direzioni è molto più ridotta tra miglior comportamento, ottenuto nelle direzioni XZ/YZ e peggior comportamento, riscontrato nelle direzioni ZX/ZY, soprattutto per quanto riguarda gli allungamenti a rottura.

Confrontando le curve stress-strain ottenute con prove di trazione condotte alle temperature di 23°C, 80°C, -30°C, si può osservare una correlazione regolare tra proprietà meccaniche e temperatura. Infatti si riscontra una netta diminuzione della resistenza a trazione e del modulo e un netto aumento dell'allungamento a rottura all'aumentare della temperatura di prova, a differenza di quanto osservato nel caso dei provini realizzati con tecnologia FDM.

Anche l'aspetto estetico appare scarsamente influenzato dall'orientazione di crescita del provino.

L'anisotropia delle proprietà meccaniche dei provini SLS è meno evidente, in quanto il processo di sinterizzazione conduce a strutture più compatte. Inoltre nel caso della tecnologia SLS gli unici parametri che riguardano la crescita nello spazio del provino sono la *built orientation*, lo spessore dello strato di polvere e la direzione di scansione del laser, mentre nel caso della tecnologia FDM gioca un ruolo importante anche l'orientazione del filamento. Infine il comportamento dei provini in materiale composito è fortemente influenzato dalla presenza del filler vetroso.

Dal confronto tra le proprietà meccaniche dei materiali testati con materiali di stessa natura stampati ad iniezione, risulta evidente che queste proprietà sono significativamente differenti.

La minor densità dei campioni ottenuti per stampaggio 3D, rispetto a quella dei campioni ottenuti per stampaggio a iniezione, giustifica il peggioramento delle caratteristiche meccaniche.

I provini realizzati mediante tecnologie additive, al contrario di quelli ottenuti mediante stampaggio ad iniezione, presentano proprietà che dipendono dalla direzione di crescita. Ciò è dovuto alla natura stratificata dei materiali ottenuti con tecnologia di fabbricazione additiva. In particolare nel caso della tecnologia FDM, a seconda della direzione di crescita, i fili di materiale termoplastico estrusi assumono diverse orientazioni rispetto all'asse del provino e quindi alla direzione di applicazione del carico.

Dall'analisi microscopica è stato possibile ricavare informazioni riguardanti forma e dimensioni delle cariche di vetro disperse nei campioni DuraForm GF e TECHNYL XP 1537/A. Le particelle disperse nel DuraForm GF hanno forma sferica e si possono individuare tre distribuzioni dimensionali. La simmetria sferica delle particelle non induce effetti aggiuntivi riguardanti l'anisotropia delle proprietà meccaniche. Le particelle di vetro presenti nel TECHNYL XP 1537/A hanno forma irregolare e non è stato possibile individuare una dimensione media.

La diffrazione di raggi X ha consentito di individuare le fasi cristalline presenti nella matrice dei materiali compositi DuraForm GF e TECHNYL XP 1537/A.

Dalle analisi termogravimetriche, condotte su tutti i provini, si sono determinate le temperature di degradazione dei diversi materiali e il residuo di vetro nei campioni poliammidici. È risultata una carica di vetro del 53.3%(in peso) nel DuraForm GF e del 46.4%(in peso) nel TECHNYL XP 1537/A.

L'adozione di differenti poliammidi come matrici dei due materiali compositi influenza significativamente la loro resistenza; infatti il composito con matrice in poliammide 12 presenta resistenza meno elevata, a dispetto della maggior quantità di filler vetroso.

Dall'analisi DSC, effettuata esclusivamente sui campioni DuraForm GF e TECHNYL XP 1537/A, sono state determinate la temperatura di fusione delle matrici poliammidiche e

l'intervallo di temperatura, compreso tra il picco di fusione e il picco di ri-cristallizzazione, in cui eseguire il pre-riscaldamento e la fase di post-fusione durante il processo SLS.

In entrambi i casi i picchi di fusione e ricristallizzazione risultano ben distanziati e la temperatura di *building*, utilizzata nel processo di sinterizzazione dei provini, si trova nel range di temperatura compreso tra i due picchi.

L'intervallo di *building temperature* risulta più ampio per la poliammide 6, che costituisce la matrice del TECHNYL XP 1537/A, rispetto a quello della poliammide 12 del DuraForm GF, quindi la PA6 dovrebbe esibire una processabilità leggermente migliore rispetto alla PA 12.

Sono stati prodotti mediante Additive Manufacturing dei materiali con caratteristiche meccaniche inferiori rispetto a quelle che si otterrebbero per stampaggio a iniezione, ma le caratteristiche di tali materiali potrebbero essere migliorate, mediante la realizzazione di DOE (*Design of Experiment*). In tal modo si potrebbero determinare le combinazioni ottimali dei parametri di processo al fine di ottenere risultati sempre più prestazionali.

## Lista degli acronimi

<b>Sigla</b>	<b>Significato</b>
ABS	Acrilonitrile Butadiene Stirene
AM	Additive Manufacturing
ASA	Acrilonitrile Stirene Acrilato
ASTM	American Society for Testing Materials
CAD	Computer Aided Design
CUT	Temperatura di uso continuo
DOE	Design of Experiment
DSC	Calorimetria differenziale a scansione
DTG	Analisi termo gravimetrica derivata
FCA	Fiat Chrysler Automobiles
FDM	Fused Deposition Modeling
FST	Flame Smoke Toxicity
GF	Glass filled
HDPE	Polietilene ad alta densità
IR	Infrarosso
ISO	International Organization for Standardization
LOM	Laminated Object Manufacturing
MFI	Melt Flow Index
PA 6	Poliammide 6
PA 12	Poliammide 12
PC	Policarbonato
PCL	Poliacidolattico
PE	Polietilene

PEEK	Polietere-etero-chetone
POM	Poliossimetilene
PP	Polipropilene
PPSU	Polifenilsulfone
PS	Polistirene
RP	Rapid Prototyping
SAN	Stirene Acrilonitrile
SGC	Solid Ground Curing
SLA	Stereolitografia
SLM	Selective Laser Melting
SLS	Selective Laser Sintering
SML	Service Modeling Language
STL	Stereolithography format
TGA	Analisi termogravimetrica
UTS	Ultimate Tensile Strength
UV	Ultravioletto
XRD	X-Ray Diffraction

## Lista dei simboli

<b>Simbolo</b>	<b>Grandezza</b>	<b>Unità di misura</b>
$\lambda$	Lunghezza d'onda	nm
$T_g$	Temperatura di transizione vetrosa	°C
$T_m$	Temperatura di fusione	°C
P	Potenza del laser	W
S	Scan speed	mm/sec
H	Scan spacing	mm
T	Temperatura	°C
v	Velocità di trazione	mm/min; mm/sec
$\chi_c$	Frazione cristallina	%
$\Delta H_m$	Entalpia di fusione	J/g

## Bibliografia

- [1] Ali, Fahraz, Boppana V. Chowdary, and Justin Maharaj. "Influence of Some Process Parameters on Build Time, Material Consumption and Surface Roughness of FDM Processed Parts: Inferences Based on the Taguchi Design of Experiments." *Proceedings of The 2014 IACJ/ISAM Joint International Conference*. 2014.
- [2 ] Gebhardt, A., (2003). *Rapid prototyping*. ISBN: 978-1569902813.Hansen Gardner Publication.
- [3] Prajapati, Dayashankar, Swapnil Nandwana, and Vibhor Aggarwal. "Fused Deposition Modelling."
- [4] Qureshi, A. J., et al. "Design for Scalability and Strength Optimisation for components created through FDM process." *Proceedings of the 20th International Conference on Engineering Design (ICED15)*. Vol. 6. 2015.
- [5] Wohlers, Terry, and Tim Gornet. "History of additive manufacturing." *Wohlers Report: Additive Manufacturing and 3D Printing State of the Industry Annual Worldwide Progress Report* (2011).
- [6] Pande, S., Kumar, S., 2008. A generative process planning system for parts produced by rapid prototyping. *International Journal of Production Research*. Vol.46, No.22, pp. 6431-6460.
- [7] <http://www8.hp.com/it/it/printers/3d-printers.html>
- [8] N.Hopkinson, P.Dickens, "Rapid prototyping for direct manufacturing", *Rapid prototyping journal*, Vol: 7, No.a, 2001.
- [9] Jauhar, Sunil, K. M. Asthankar, and A. M. Kuthe. "Cost benefit analysis of rapid manufacturing in automotive industries." *Advances in Mechanical Engineering and its Applications (AMEA)* 2.3 (2012): 181-188.
- [10] Sahebrao Ingole, D., Madhusudan Kuthe, A., Thakare, S. B., & Talankar, A. S. (2009). Rapid prototyping—a technology transfer approach for development of rapid tooling. *Rapid Prototyping Journal*, 15(4), 280-290.
- [11] <https://omnexus.specialchem.com/news/industry-news/eth-researchers-soft-artificial-silicone-heart>
- [12] [https://www.nasa.gov/mission\\_pages/station/research/news/3Dratchet\\_wrench](https://www.nasa.gov/mission_pages/station/research/news/3Dratchet_wrench)
- [13] Kumar, Parlad, I. P. S. Ahuja, and Rupinder Singh. "Application of fusion deposition modelling for rapid investment casting—a review." *International Journal of Materials Engineering Innovation* 3.3-4 (2012): 204-227.
- [14] Bak, D.,2003. "Rapid prototyping or rapid production? 3D printing process move industry towards the latter". *Assembly Automation*, Vol.23, Iss:4, pp. 340-345.

- [15] "A third industrial revolution". *The Economist*. 2012-04-21. Retrieved 2016-01-04.
- [16] "Print me a stradivarius". *The Economist*. Feb 10, 2011
- [17] Tromans, G. (Ed.). (2003). *Developments in rapid casting* (Vol. 2). John Wiley & Sons.
- [18] <https://www.livescience.com/58156-3d-printed-house-built-in-less-than-a-day.html>
- [19] Chua, C.K.; Yeong, W.Y. (2015). *Bioprinting: Principles and Applications*. Singapore: World Scientific Publishing Co. p. 296. ISBN 9789814612104. Retrieved 17 February 2016.
- [20] Bakar, N.S.A., Alkahari, M.R., Boejang, H., 2010. Analysis on fused deposition modeling performance. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)*. Vol 11, No 12, pp.972-977.
- [21] Brock, John Michael, et al. "Fused Deposition Modeling (FDM) Material Properties Characterization." *Retrieved from: <http://scholar.google.com.au/scholar>* (2000).
- [22] <http://www.stratasys.com/it/materials>
- [23] <https://markforged.com/>
- [24] <http://www.roboze.com/it/>
- [25] Fused Deposition Modeling (FDM), [custompart.net](http://custompart.net), Web, May 2010.
- [26] El-Gizawy, A. Sherif, Shan Corl, and Brian Graybill. "Process-induced properties of fdm products." *Proceedings of the ICMET, International Conference on Mechanical Engineerings and Technology Congress & Exposition*. 2011.
- [27] Nikzad, M., S. H. Masood, and I. Sbarski. "Thermo-mechanical properties of a highly filled polymeric composites for fused deposition modeling." *Materials & Design* 32.6 (2011): 3448-3456.
- [28] Villalpando Rosas, Luis Fernando. "Characterization of Parametric Internal Structures for Components Built by Fused Deposition Modeling." (2013).
- [29] Brock, J. M., Montero, M., Odell, D., & Roundy, S. (2000). Fused Deposition Modeling (FDM) Material Properties Characterization. *Retrieved from: <http://scholar.google.com.au/scholar>*.
- [30] Mohamed, Omar A., Syed H. Masood, and Jahar L. Bhowmik. "Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects." *Advances in Manufacturing* 3.1 (2015): 42-53.
- [31] Sood, A.K., Ohdar, R. K., & Mahapatra, S. S. (2009). Improving Dimensional Accuracy of Fused Deposition Modeling Processed Part Using Grey Taguchi Method. *Materials and Design*, 30, 4243-4252.
- [32] Sreedhar, P., Manikandan, C. M., & and Jothi, G. (2012, June). Experimental

Investigation of Surface Roughness for Fused Deposition Modeled Part with Different Angular Orientation. *International Journal of Advanced Design and Manufacturing Technology*, 5(3), 21-28.

[33] Croccolo, D., De Agostinis, M., & Olmi, G. (2013). Experimental characterization and analytical modelling of the mechanical behaviour of fused deposition processed parts made of ABS-M30. *Computational Materials Science*, 79, 506-518.

[34] Sun, Q., Rizvi, G. M., Bellehumeur, C. T., & Gu, P. (2008). Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments. *Rapid Prototyping Journal*, 14(2), 72-80.

[35] Ahn, S. H., Montero, M., Odell, D., Roundy, S., & Wright, P. K. (2002). Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS. *Rapid prototyping journal*, 8(4), 248-257.

[36] Lee, B. H., Abdullah, J., & Khan, Z. A. (2005). Optimization of rapid prototyping parameters for production of flexible ABS object. *Journal of materials processing technology*, 169(1), 54-61.

[37] Es-Said, O. S., Foyos, J., Noorani, R., Mendelson, M., Marloth, R., & Pregger, B. A. (2000). Effect of layer orientation on mechanical properties of rapid prototyped samples. *Materials and Manufacturing Processes*, 15(1), 107-122.

[38] Sreedhar, P., MathikumarManikandan, C., & Jothi, G. (2012). Experimental investigation of surface roughness for fused deposition modeled part with different angular orientation. *Technology*, 5(3), 21-28.

[39] Bertoldi, M., Yardimci, M. A., Pistor, C. M., Guceri, S. I., & Sala, G. (1998). Mechanical characterization of parts processed via fused deposition. In *Proceedings of the 1998 solid freeform fabrication symposium* (pp. 557-565).

[40] Cantrell, J., Rohde, S., Damiani, D., Gurnani, R., DiSandro, L., Anton, J., ... & Ifju, P. (2017). Experimental Characterization of the Mechanical Properties of 3D Printed ABS and Polycarbonate Parts. In *Advancement of Optical Methods in Experimental Mechanics, Volume 3* (pp. 89-105). Springer International Publishing.

[41] Grenda, E. (2006). "Castle islands worldwide guide to rapid prototyping.", available at [http://home.att.net/~casteisland\\_/home.htm](http://home.att.net/~casteisland_/home.htm).

[42] Pandey, P. M., Reddy, N. V., & Dhande, S. G. (2003). Real time adaptive slicing for fused deposition modelling. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 43(1), 61-71.

[43] S.H. Ahn, M. Montero, D. Odell, S. Roundy, P.K. Wright, *Rapid Prototyping* 8 (4) (2002) 248–257.

[44] Too, M. H., Leong, K. F., Chua, C. K., Du, Z. H., Yang, S. F., Cheah, C. M., & Ho, S. L. (2002). Investigation of 3D non-random porous structures by fused deposition modelling. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 19(3), 217-223.

- [45] Galantucci, L. M., Lavecchia, F., & Percoco, G. (2009). Experimental study aiming to enhance the surface finish of fused deposition modeled parts. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 58(1), 189-192.
- [46] Garg, A. (2010). *A Fuzzy-Taguchi Approach for Improving Dimensional Accuracy of Fused Deposition Modelling (FDM) Built Parts* (Doctoral dissertation).
- [47] Galantucci, L. M., Lavecchia, F., & Percoco, G. (2010). Quantitative analysis of a chemical treatment to reduce roughness of parts fabricated using fused deposition modeling. *CIRP Annals-manufacturing technology*, 59(1), 247-250.
- [48] Kruth, J. P., Wang, X., Laoui, T., & Froyen, L. (2003). Lasers and materials in selective laser sintering. *Assembly Automation*, 23(4), 357-371.
- [49] Goodridge, R. D., Tuck, C. J., & Hague, R. J. M. (2012). Laser sintering of polyamides and other polymers. *Progress in Materials Science*, 57(2), 229-267.
- [50] Kruth, J. P., Levy, G., Klocke, F., & Childs, T. H. C. (2007). Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 56(2), 730-759.
- [51] Kruth, J. P., Levy, G., Schindel, R., Craeghs, T., & Yasa, E. (2008, September). Consolidation of polymer powders by selective laser sintering. In *Proceedings of the 3rd International Conference on Polymers and Moulds Innovations* (pp. 15-30).
- [52] Drummer, D., Rietzel, D., & Kühnlein, F. (2010). Development of a characterization approach for the sintering behavior of new thermoplastics for selective laser sintering. *Physics Procedia*, 5, 533-542.
- [53] Van Hooreweder, B., Moens, D., Boonen, R., Kruth, J. P., & Sas, P. (2013). On the difference in material structure and fatigue properties of nylon specimens produced by injection molding and selective laser sintering. *Polymer Testing*, 32(5), 972-981.
- [54] Kim, H. C., Saotome, T., Hahn, H. T., Bang, Y. G., Bae, S. W., & Kim, D. S. (2007). Development of nanocomposite powders for the SLS process to enhance mechanical properties. In *Proceedings of the 18th International Solid Freeform Fabrication Symposium (SFF 2007)*, The University of Texas at Austin (pp. 367-376).
- [55] Athreya, S. R., Kalaitzidou, K., & Das, S. (2010). Processing and characterization of a carbon black-filled electrically conductive Nylon-12 nanocomposite produced by selective laser sintering. *Materials Science and Engineering: A*, 527(10), 2637-2642.
- [56] Van der Schueren, B., & Kruth, J. P. (1995). Powder deposition in selective metal powder sintering. *Rapid Prototyping Journal*, 1(3), 23-31.
- [57] Yan, C., Hao, L., Xu, L., & Shi, Y. (2011). Preparation, characterisation and processing of carbon fibre/polyamide-12 composites for selective laser sintering. *Composites Science and Technology*, 71(16), 1834-1841.

- [58] Wang, X. C., Laoui, T., Bonse, J., Kruth, J. P., Lauwers, B., & Froyen, L. (2002). Direct selective laser sintering of hard metal powders: experimental study and simulation. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 19(5), 351-357.
- [59] Das, S., Beaman, J. J., Wohler, M., & Bourell, D. L. (1998). Direct laser freeform fabrication of high performance metal components. *Rapid Prototyping Journal*, 4(3), 112-117.
- [60] Kruth, J. P., Mercelis, P., Van Vaerenbergh, J., Froyen, L., & Rombouts, M. (2005). Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting. *Rapid prototyping journal*, 11(1), 26-36.
- [61] Beaman, J. J., Barlow, J. W., Bourell, D. L., Crawford, R. H., Marcus, H. L., & McAlea, K. P. (1997). Solid freeform fabrication: a new direction in manufacturing. *Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA, 2061*, 25-49.
- [62] Tontowi, A. E., & Childs, T. H. C. (2001). Density prediction of crystalline polymer sintered parts at various powder bed temperatures. *Rapid Prototyping Journal*, 7(3), 180-184.
- [63] Alscher, G. (2000). *Das Verhalten teilkristalliner Thermoplaste beim Lasersintern*. Shaker.
- [64] Wendel, B., Dallner, C., & Schmachtenberg, E. (2007). New developments in selective laser sintering of polymers. In *Proc. 5th Laser Assisted Net-shape Engineering Conf.(LANE 2007)*, Erlangen (pp. 323-331).
- [65] Rietzel, D., & Schmachtenberg, E. (2008). Materials: New Thermoplastic Powder for Selective Laser Sintering. *Kunststoffe International-Online Magazine for Plastics*, 98(2), 42.
- [66] Schmid, M., Amado, A., & Wegener, K. (2015, May). Polymer powders for selective laser sintering (SLS). In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1664, No. 1, p. 160009). AIP Publishing.
- [67] Schmid, M., Amado, F., & Levy, G. (2011). iCoPP-A new polyolefin for additive manufacturing (SLS). In *Proceedings of the International Conference on Additive Manufacturing, Session* (Vol. 7).
- [68] Gornet, T. J., Davis, K. R., Starr, T. L., & Mulloy, K. M. (2002, August). Characterization of selective laser sintering materials to determine process stability. In *Solid Freeform Fabrication Symposium* (pp. 546-553).
- [69] Kumar, S. (2003). Selective laser sintering: a qualitative and objective approach. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 55(10), 43-47.
- [70] Haislmaier, R. Investigation of the Thermophysical Properties of Recycled Polyamide Materials used for Selective Laser Sintering. *University of Wisconsin–Whitewater, RP Center* <http://ebookbrowse.com/investigation-of-the-thermophysical-of-recycled-polyamide-materials-usedfor-selective-laser-sintering-pdf-d20986858>.

- [71] Zarringhalam, H., Hopkinson, N., Kamperman, N. F., & De Vlieger, J. J. (2006). Effects of processing on microstructure and properties of SLS Nylon 12. *Materials Science and Engineering: A*, 435, 172-180.
- [72] Drummer, D., Rietzel, D., & Kühnlein, F. (2010). Development of a characterization approach for the sintering behavior of new thermoplastics for selective laser sintering. *Physics Procedia*, 5, 533-542.
- [73] Shi, Y., Li, Z., Sun, H., Huang, S., & Zeng, F. (2004). Effect of the properties of the polymer materials on the quality of selective laser sintering parts. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 218(3), 247-252.
- [74] Levy, G. N. (2006). Total quality management for rapid manufacturing. *Proc. Euro-u Rapid Frankfurt: A5-1*.
- [75] Cheng, J., Lao, S., Nguyen, K., Ho, W., Cummings, A., & Koo, J. (2005). SLS processing studies of nylon 11 nanocomposites. In *Proc. SFF Symp., Austin*(pp. 141-149).
- [76] Negi, S., Dhiman, S., & Sharma, R. K. (2015). Determining the effect of sintering conditions on mechanical properties of laser sintered glass filled polyamide parts using RSM. *Measurement*, 68, 205-218.
- [77] Singh, S., Sharma, V. S., Sachdeva, A., & Sinha, S. K. (2013). Optimization and analysis of mechanical properties for selective laser sintered polyamide parts. *Materials and Manufacturing Processes*, 28(2), 163-172.
- [78] Baird, D. G., & Collias, D. I. (2014). *Polymer processing: principles and design*. John Wiley & Sons.
- [79] <https://www.giplas.it/tecniche/>
- [80] Stauber, R. (2007). *Plastics in automotive engineering: exterior applications*. Hanser Verlag.
- [81] Smith, W. F., Hashemi, J., Cigada, A., Faré, S., Tanzi, M. C., & Roncoroni, P. (2008). *Scienza e tecnologia dei materiali*. McGraw-Hill.
- [82] Fink, J. K. (2010). *Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics, Polyolefins and Styrenics* (Vol. 1). John Wiley & Sons.
- [83] Kohan, M. I. (1986). The History and Development of Nylon-66. In *High Performance Polymers: Their Origin and Development* (pp. 19-37). Springer Netherlands.
- [84] Saechtling, H. (2006). *Manuale delle materie plastiche*. Tecniche nuove.
- [85] Badini, C. F. (2003). *Materiali compositi per l'ingegneria*. celid.
- [86] Klančnik, G., Medved, J., & Mrvar, P. (2010). Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation Diferenčna

termična analiza (DTA) in diferenčna vrstična kalorimetrija (DSC) kot metoda za raziskavo materialov. *RMZ–Materials and Geoenvironment*, 57(1), 127-142.

[87] Ajoku, U., Saleh, N., Hopkinson, N., Hague, R., & Erasenthiran, P. (2006). Investigating mechanical anisotropy and end-of-vector effect in laser-sintered nylon parts. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 220(7), 1077-1086.

[88] Bagsik, A., Schöppner, V., & Klemp, E. (2010, September). FDM part quality manufactured with Ultem\* 9085. In *14th international scientific conference on polymeric materials* (Vol. 15, pp. 307-315).

[89] Van Hooreweder, B., Moens, D., Boonen, R., Kruth, J. P., & Sas, P. (2013). On the difference in material structure and fatigue properties of nylon specimens produced by injection molding and selective laser sintering. *Polymer Testing*, 32(5), 972-981.

[90] Atkins, E. D. T., Hill, M. J., & Veluraja, K. (1995). Structural and morphological investigations of nylon 8 chain-folded lamellar crystals. *Polymer*, 36(1), 35-42.

[91] Liu, T. X., Liu, Z. H., Ma, K. X., Shen, L., Zeng, K. Y., & He, C. B. (2003). Morphology, thermal and mechanical behavior of polyamide 6/layered-silicate nanocomposites. *Composites science and technology*, 63(3), 331-337.

[92] *Characterization of Polymers Using TGA*, Perkin Elmer.

[93] Differential Scanning Calorimetry(DSC), Kadine Mohamed, TA Instruments, [www.TAINSTRUMENTS.COM](http://www.TAINSTRUMENTS.COM)

[94] Majewski, C. E., Zarringhalam, H., & Hopkinson, N. (2008, August). Effects of degree of particle melt and crystallinity in SLS Nylon-12 parts. In *19th Solid Freeform Fabrication Symposium*.

[95] Gogolewski, S., Czerniawska, K. and Gasiorek, M., 1980, Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides. Nylon 12 (Polylaurolactam), *Colloid & Polymer Science*, Vol. 258, No. 10, pp 1130–1136, ISSN 0303-402X.

[96] Rietzel, D., Drexler, M., Kühnlein, F., & Drummer, D. (2011). Influence of temperature fields on the processing of polymer powders by means of laser and mask sintering technology. In *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium* (pp. 252-262).

[97] Schmid, M., & Wegener, K. (2016, October). Thermal and molecular properties of polymer powders for Selective Laser Sintering (SLS). In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1779, No. 1, p. 100003). AIP Publishing.

[98] Millot, C., Fillot, L. A., Lame, O., Sotta, P., & Seguela, R. (2015). Assessment of polyamide-6 crystallinity by DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 122(1), 307-314.

[99] Wunderlich B., *Macromolecular physics*, vol. 3, chap. 8: Crystal melting. New-York: Academic Press; 1971.

## Ringraziamenti

Sono tante le persone che mi hanno supportato in questo lavoro di tesi e che devo ringraziare. Ringrazio innanzitutto il Prof. Claudio Badini per avermi dato l'opportunità di poter svolgere questo lavoro e per la sua gentilezza e disponibilità.

Un sentito grazie va al Dott. Vito Guido Lambertini, una persona che stimo tantissimo dal punto di vista professionale, che mi ha dato sin dal primo giorno l'opportunità di collaborare a pieno nel progetto. Lo ringrazio per la sua gentilezza, simpatia e per la fiducia che mi ha dato, facendomi sentire parte del gruppo e per aver contribuito alla mia crescita in un ambiente lavorativo.

Ringrazio tutto il personale dell'ufficio che mi ha accolta con affetto e simpatia, ai quali mi sono affezionata tantissimo, in particolare Luca e Davide che mi hanno affiancato direttamente durante il lavoro.

Ringrazio Elisa per avermi insegnato tanto, per la sua gentilezza, disponibilità e fiducia, grazie anche a Mario che mi ha supportato nel lavoro svolto presso i laboratori del Politecnico di Torino.

Grazie alle mie coinquiline, ma prima di tutto amiche Mavi, Silvana e Alessandra che mi hanno incoraggiato nei momenti più difficili, che hanno rallegrato le giornate di studio e che sono state le mie compagne inseparabili durante questi due anni a Torino. È vero che l'unione fa la forza.

Ringrazio Alessandro che, come sempre, è stato sempre pronto con le sue consulenze informatiche e le sue parole di incoraggiamento.

Il ringraziamento più grande, come sempre, va ai miei genitori, senza i quali non avrei mai potuto raggiungere i miei traguardi e senza i quali non sarei la persona che sono. Li ringrazio per avermi sempre supportato in tutte le mie scelte, per avermi dato sempre fiducia e aver fatto sempre il possibile per non farmi mancare nulla, per essere le persone migliori da cui prendere esempio. Li ringrazio perché mi hanno sempre mostrato quanto siano orgogliosi di me con tutto l'amore che un genitore può dare.

Ringrazio anche mia nonna Antonietta che è stata sempre presente e partecipe al mio percorso universitario.

Un pensiero, una dedica va al mio amico Gabriele che sarebbe stato tanto orgoglioso di sapere di questo ennesimo traguardo raggiunto, al quale avrei voluto tanto raccontare tutte le mie esperienze e i miei progetti futuri, quei numerosi progetti che aveva anche lui. A lui dedico questo traguardo.

In generale grazie a tutti coloro che non ho nominato che fanno parte della mia vita e a cui voglio bene.