

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Processabilità di materiali termoplastici e loro
compositi mediante Selective Laser Sintering**



Relatori

Prof. Claudio Badini
Dott.ssa Elisa Padovano

Candidato

Serena Giudice

Dicembre 2019

Sommario

1. Introduzione	5
2. Stato dell'arte	7
2.1 <i>L'Additive Manufacturing</i>	7
2.1.1 <i>Le fasi del processo</i>	10
2.1.2 <i>Classificazione delle tecniche di AM</i>	11
2.2 <i>Selective Laser Sintering</i>	13
2.2.1 <i>Principi di funzionamento</i>	13
2.2.2 <i>Materiali per SLS</i>	15
2.2.3 <i>Proprietà dei materiali per SLS</i>	19
2.2.4 <i>Parametri del processo SLS e loro effetto</i>	25
2.3 <i>Metodo di lavoro utilizzato</i>	27
3. Materiali e Metodi	33
3.1 <i>Materiali utilizzati</i>	33
3.1.1 <i>Poliammide 12 rinforzata con fibre di carbonio (PA12/CF) in polvere</i>	33
3.1.2 <i>Polipropilene (PP) in polvere</i>	34
3.2 <i>Caratterizzazione termica</i>	35
3.2.1 <i>Calorimetria differenziale a scansione (DSC)</i>	35
3.2.2 <i>Analisi termogravimetrica (TGA)</i>	37
3.3 <i>Diffrazione di raggi X (XRD)</i>	38
3.4 <i>Metodo di produzione dei provini</i>	39
3.4.1 <i>Stampante SLS Sharebot SnowWhite</i>	39
3.4.2 <i>Ottimizzazione della temperatura di lavorazione e dei parametri di processo</i>	40
3.4.3 <i>Fabbricazione dei provini</i>	41
3.5 <i>Caratterizzazione meccanica</i>	43
3.5.1 <i>Prova di trazione</i>	43
3.6 <i>Caratterizzazione dimensionale e morfologica</i>	43
3.6.1 <i>Microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FE-SEM)</i>	43
3.6.2 <i>Microscopio ottico</i>	44
3.7 <i>Misure di densità e porosità</i>	46
3.7.1 <i>Tap Density</i>	46
3.7.2 <i>Picnometria</i>	47
3.7.3 <i>Bilancia di Archimede</i>	48
3.7.4 <i>Analisi di immagine</i>	49
4. Risultati sperimentali	50

<i>4.1 Caratterizzazione delle polveri</i>	50
<i>4.1.1 Caratterizzazione morfologica</i>	50
<i>4.1.2 Caratterizzazione dimensionale</i>	54
<i>4.1.3 Caratterizzazione densità</i>	56
<i>4.1.4 Caratterizzazione termica</i>	57
<i>4.1.5 Caratterizzazione XRD</i>	65
<i>4.2 Caratterizzazione dei provini stampati per SLS</i>	66
<i>4.2.1 Definizione della finestra di lavoro per l'ottimizzazione dei parametri di processo</i>	66
<i>4.2.2 Caratterizzazione morfologica</i>	69
<i>4.2.3 Caratterizzazione meccanica</i>	75
<i>4.2.4 Caratterizzazione dimensionale</i>	83
<i>4.2.5 Caratterizzazione microstrutturale della PA12/CF</i>	88
<i>4.2.6 Caratterizzazione termica</i>	91
5. Conclusioni	97
6. BIBLIOGRAFIA	99

1. Introduzione

L'Additive Manufacturing (AM), definita secondo lo standard ASTM F2792-12 come il “processo di unione di materiali per creare oggetti da modelli di dati 3D, solitamente strato dopo strato, in opposizione ai metodi di produzione sottrattiva”, è una famiglia di tecnologie sempre più utilizzata che si sta affermando come un'alternativa valida ai processi produttivi tradizionali. I principali vantaggi dell'utilizzo dell'AM riguardano la possibilità di realizzare in unico pezzo prodotti di forma complessa con meno vincoli di progettazione rispetto a quanto richiesto dalle tecniche tradizionali. Queste tecnologie permettono inoltre di realizzare componenti personalizzati (“custom-made”) e piccole produzioni in modo economico e facilitare l'introduzione di nuovi prodotti sul mercato riducendo i tempi e costi di sviluppo.

L'attività sperimentale sviluppata nel presente lavoro di tesi si è incentrata sullo studio e sull'ottimizzazione del processo di *Selective Laser Sintering (SLS)*, una delle tecnologie di AM più consolidate per polimeri e compositi a matrice polimerica, in cui un laser fonde selettivamente strati sottili di polvere, depositati tramite recoater su un piano di costruzione, fino a generare l'oggetto tridimensionale. Il problema principale di questa tecnica è il limitato numero di polveri polimeriche disponibili a causa della difficoltà nella produzione di polveri che abbiano la giusta combinazione di proprietà intrinseche ed estrinseche per renderle facilmente processabili. Dal punto di vista tecnologico, inoltre, la sinterizzazione laser è un processo in cui è difficile ottimizzare la temperatura di lavorazione ed i parametri di processo per un dato materiale. Infatti, tale metodo produttivo deve tener conto di diversi fattori quali l'assorbimento e trasferimento di calore, i cambiamenti di fase e la sinterizzazione tra strati adiacenti di polveri. In generale l'approccio utilizzato per lo studio di nuovi materiali per SLS è un approccio di tipo sperimentale (trial & error approach), basato su criteri qualitativi e su tentativi iterativi che vanno ad influire sui costi e sui tempi di sviluppo ed ottimizzazione del materiale e del suo processo di stampa.

Questa tesi si è proposta di valutare l'affidabilità di un metodo teorico innovativo, alternativo all'approccio empirico ad oggi utilizzato e in grado di stabilire a priori la temperatura di lavorazione e la finestra dei parametri di processo ottimali per l'ottenimento delle migliori proprietà nei materiali polimerici prodotti per SLS. Questo metodo rappresenta un vantaggio nello studio e nello sviluppo di nuovi materiali, poiché consente di ridurre al minimo le prove sperimentali necessarie per ottimizzare i parametri del processo. Per validarlo sono stati stampati due materiali polimerici con proprietà molto diverse tra loro: un composito poliammide 12 - fibre corte di carbonio (PA12/CF) e il polipropilene (PP). L'attività sperimentale è iniziata con la caratterizzazione delle polveri, da cui sono state ricavate le informazioni necessarie per la definizione dei limiti inferiore e superiore della finestra di lavoro. Successivamente sono stati realizzati mediante SLS diversi provini variando i parametri di processo in modo da esplorare le varie zone della finestra di lavoro. Infine lo studio si è focalizzato sulla caratterizzazione dei provini per valutare la validità del metodo utilizzato.

Nel capitolo 2 vengono descritte le tecnologie di AM e il loro sviluppo fino ad oggi, evidenziando i vantaggi e gli svantaggi rispetto ai metodi tradizionali e descrivendo le tecniche attualmente presenti sul mercato e i settori in cui questa tecnologia si è particolarmente sviluppata. È stato poi analizzato in modo più dettagliato il principio di funzionamento della tecnica di *Selective Laser Sintering (SLS)*, scelta come oggetto del lavoro di tesi in quanto ampiamente usata nello sviluppo e nella produzione di materiali polimerici e dei loro compositi. In questo capitolo, inoltre, viene descritto lo stato dell'arte sui materiali utilizzati in questo processo, analizzando la particolare combinazione di proprietà fisiche, termiche, ottiche, reologiche e di riciclo che essi devono possedere per essere processati con questa tecnica e l'influenza dei parametri di processo sui pezzi prodotti.

Nel capitolo 3 vengono descritti i materiali studiati in questa tesi e le metodologie di caratterizzazione usate. In particolare, sono presentate le analisi termiche (DSC, TGA), morfologiche e microstrutturali (microscopio ottico ed elettronico, XRD) effettuate su polveri e provini stampati per SLS. Inoltre, sono descritte le modalità con cui è stata condotta la caratterizzazione meccanica dei provini (effettuata attraverso la prova di trazione statica) e le tecniche usate per valutare la densità (Picnometria, Tap Density e Bilancia di Archimede) e la porosità (analisi di immagini ottenute al microscopio ottico) delle polveri e dei provini stampati per SLS. Oltre alle metodologie di caratterizzazione, è stato descritto il processo di produzione dei provini, la stampante utilizzata, il metodo di ottimizzazione della temperatura di lavorazione e dei parametri di processo usati per la realizzazione dei provini.

Infine nel capitolo 4 sono presentati e discussi i risultati ottenuti durante l'attività sperimentale svolta in questa tesi. Il capitolo è stato suddiviso in due sezioni. La prima sezione è relativa alla caratterizzazione delle polveri, ed in essa sono esposti i risultati ottenuti dall'analisi morfologica e dimensionale, quelli relativi alla caratterizzazione termica e le analisi ai raggi X. La seconda sezione è relativa alla definizione della finestra di lavoro per l'ottimizzazione dei parametri di processo ed ai risultati della caratterizzazione dei provini stampati per SLS, ottenuti mediante analisi morfologiche (densità e porosità), meccaniche, dimensionali, microstrutturali (superfici di frattura ed orientazione delle fibre) e termiche.

2. Stato dell'arte

2.1 L'Additive Manufacturing

Il termine Additive Manufacturing (AM) si riferisce ad una vasta gamma di tecnologie di produzione in continuo sviluppo che stanno sempre più integrandosi nei processi produttivi ma anche nella vita di tutti i giorni [1].

Uno dei fattori trainanti di questo cambiamento è l'emergere di tecnologie avanzate che consentono una produzione su piccola scala più efficiente in termini di costi e di risorse [2].

Le richieste dei consumatori infatti si stanno spostando dai prodotti standardizzati a quelli personalizzati ed è per questo che l'evoluzione verso tecniche di produzione alternative ai metodi tradizionali è diventata un imperativo [3].

L'Additive Manufacturing è nato sotto il nome di Prototipazione Rapida ed è oggi comunemente conosciuta come Stampa 3D. Coniato a metà degli anni 80, il termine Prototipazione Rapida è stato inizialmente utilizzato per descrivere una vasta gamma di tecnologie che permettevano di creare, in modo molto rapido ed automatizzato, prototipi nelle prime fasi di sviluppo di un prodotto. Questo insieme di tecnologie diverse combina essenzialmente vari strati di materiale in sequenza, per formare un oggetto solido tridimensionale, partendo da dati digitali. Questa nuova modalità di realizzare l'oggetto e le innumerevoli applicazioni a cui poteva essere rivolta, hanno fatto sì che il termine prototipazione risultava non descrivere più in maniera appropriata l'evoluzione di queste tecniche produttive. Infatti, grazie ad un costante miglioramento tecnologico, le macchine usate per realizzare prototipi erano ora in grado di produrre oggetti in serie direttamente con la stessa macchina, rendendo obsoleto il concetto che questa tecnologia fosse di sola prototipazione. È in questo contesto che infatti si è arrivati oggi a parlare di Additive Manufacturing. Dal momento della loro introduzione, lo sviluppo delle tecnologie additive è stato continuamente crescente: le prime macchine includevano la fotopolimerizzazione (come la stereolitografia SLA, sviluppata da 3D System), la sinterizzazione di polveri (come la *Selective Laser Sintering*, o SLS, sviluppata da DTM), l'estrusione di filamenti (come *Fused Deposition Modelling*, o FDM sviluppata da Stratasys) e la produzione di laminati (come la *Manufacturing Object Laminated*, o LOM, sviluppata da Helisys). Tutte queste tecnologie esistono ancora oggi, con l'eccezione della LOM [4] che tra tutti i processi è quello che comporta maggior spreco di materiale. Dopo alcuni anni è stato introdotto il processo di deposizione a goccia (*3D Wax Printing* sviluppata da Solidscape, *Polyjet* prodotta da Objet e la *3D Printing* concessa in licenza tramite il MIT) [4].

Tutte le attuali tecnologie commerciali hanno visto negli anni miglioramenti nella velocità, precisione e realizzazione dei prodotti e nelle proprietà dei materiali e, allo stesso tempo, hanno portato alla riduzione dei costi macchina e dei costi operativi e ad un aumento della gamma di applicazioni.

Dagli inizi degli anni 80 ad oggi il mercato globale dell'Additive Manufacturing ha avuto un trend crescente e si prospetta un ulteriore incremento negli anni. In Figura 2.1 viene riportato l'andamento del mercato dell'AM dal 2014 incluse le previsioni fino al 2027, estratto da un'analisi svolta da SmarTech Publishing, la principale società di analisi del settore. Nello studio sono riportati i ricavi dell'intera catena di valore della produzione additiva, comprese le attività di hardware, software, materiali e servizi relative ai settori più influenti sul mercato, quali l'industria aerospaziale e automobilistica, l'industria biomedicale e settori emergenti quali beni di consumo, energia e industria [23].

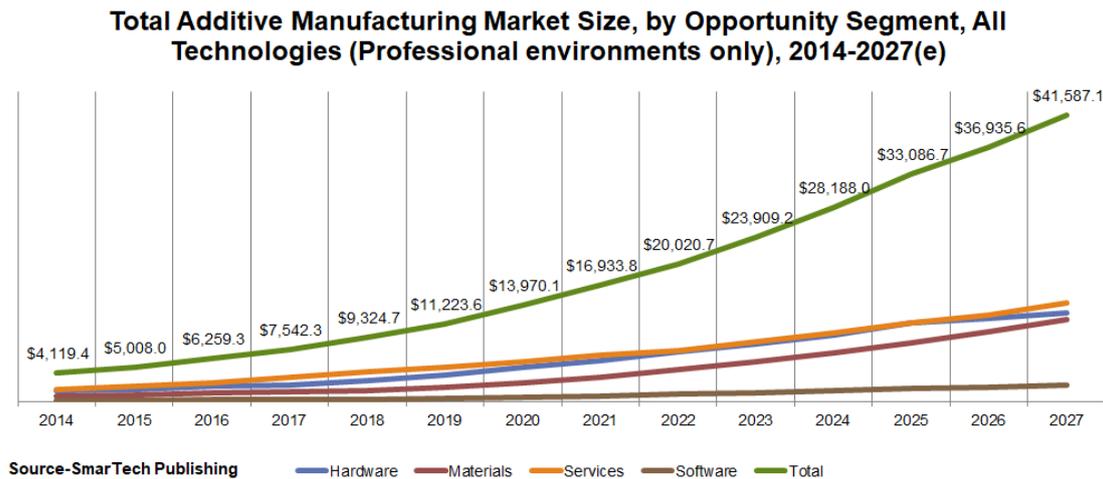


Figura 2.1. Trend di crescita dal 2014 ad oggi e previsione fino al 2027 [23].

Questo processo di produzione è stato legittimato dallo sviluppo di standard ASTM e ISO [4],[5]. Infatti, secondo un recente standard ASTM (ASTM F2792-12a), l’Additive Manufacturing è stato definito come “processo di unione di materiali per creare oggetti da modelli di dati 3D, solitamente strato dopo strato, in opposizione ai metodi di produzione sottrattiva” [6]. In altre parole, l’Additive Manufacturing si riferisce ad un insieme di tecnologie utilizzate per produrre direttamente oggetti partendo da un modello CAD (Computer Aided Design) tridimensionale, costruendoli strato su strato [7],[8]. Questo processo è quindi completamente differente rispetto alle tradizionali tecniche sottrattive, in cui il prodotto finale viene ottenuto rimuovendo materiale, attraverso lavorazioni come tornitura, fresatura o foratura. Inoltre è differente anche rispetto ai processi di formatura che utilizzano stampi per produrre l’oggetto, come l’Injection Moulding, il Die Casting e il Forging [8].

Principale vantaggio dei processi di produzione additiva rispetto ai metodi tradizionali è la possibilità di realizzare prodotti di forma molto complessa, senza dover utilizzare stampi o utensili [9],[10]. In questo modo si hanno meno vincoli in progettazione, nelle prestazioni e nella realizzazione dei prodotti [11]. Inoltre l’economia della produzione viene drasticamente modificata, consentendo la realizzazione di prodotti completamente personalizzati e bassi volumi produttivi [7][8]. I componenti ottenuti con la tecnologia AM sono più leggeri di quelli prodotti con i metodi tradizionali perché possono essere fabbricati in un unico pezzo eliminando elementi di giunzione per il montaggio, come dadi, viti, rivetti, ecc. [4].

Infine, l’uso delle tecniche additive nella progettazione e nello sviluppo del prodotto ha un effetto positivo, grazie alla riduzione dei costi di sviluppo del 40-70% e del tempo di commercializzazione fino al 90% [12],[8].

In Tabella 2.1 è riportato un elenco delle principali caratteristiche dell’AM, in cui vengono descritti sia i vantaggi della tecnologia additiva rispetto ai metodi sottrattivi e di formatura, sia le sfide per il suo sviluppo e la sua più ampia diffusione [2].

Tabella 2.1. Vantaggi e sfide dell'AM [2].

Vantaggi	Sfide
<ul style="list-style-type: none"> - Piccoli lotti di prodotti personalizzati sono economicamente competitivi rispetto ai metodi di produzione di massa tradizionali; - La produzione diretta da modelli CAD 3D implica che non sono richiesti utensili o stampi; - I file in formato digitale del progetto possono essere facilmente condivisi, facilitando la modifica e la personalizzazione di componenti e prodotti; - La natura additiva del processo permette di risparmiare materiale, oltre alla possibilità di riutilizzare gli scarti (per es. polvere, resina); - Sono realizzabili strutture complesse tra cui canali e reticoli; - Produzione di piccoli volumi atta a ridurre la giacenza in magazzino, in modo da non avere prodotti finiti invenduti; - La distribuzione permette la diretta interazione tra il cliente/committente locale e il produttore. 	<ul style="list-style-type: none"> - Costo e velocità di produzione; - Sfide sul modo con cui i progettisti pensano ed approcciano all'uso della produzione additiva; - Rimozione della percezione che l'AM sia solo per la prototipazione rapida e non per la produzione diretta del componente e del prodotto; - Sviluppo e standardizzazione di nuovi materiali; - Validazione di proprietà meccaniche e termiche dei materiali prodotti con tecnologie AM; - Sviluppo di sistemi multi-colori e multi-materiale - Automazione dei sistemi AM e dei processi di pianificazione per migliorare la produttività; - Spesso sono richiesti trattamenti di post-processing per migliorare la finitura dell'oggetto finale; - I materiali delle strutture di supporto non possono essere riciclati e per questo si ha il bisogno che queste siano minimizzate attraverso una buona orientazione del pezzo in fase di costruzione; - Problemi di copyright; - Carenze nelle competenze specifiche dei progettisti ed ingegneri nell'AM; - Competitors in continuo cambiamento.

La tecnologia AM si è sviluppata principalmente nei seguenti settori [4]:

1. **Automotive:** Le aziende automobilistiche sfruttano la tecnologia perché permette di realizzare nuovi componenti in modo rapido, riducendo tempi e costi di sviluppo del prodotto, ottenendo un risparmio significativo sullo sviluppo dell'intero veicolo. I produttori di automobili di fascia alta usano l'AM come principale metodo di produzione per alcune componenti, essendo questo l'approccio più economico.

2. **Aerospace:** Le aziende aerospaziali sono interessate a queste tecnologie perché sono in grado di realizzare prodotti complessi e ad alte prestazioni. Integrando insieme funzionalità meccanica, eliminazione delle parti di assemblaggio e possibilità di creare strutture interne funzionali come canali di raffreddamento, strutture a nido d'ape, ecc., si riescono ad ottenere componenti leggeri con alta complessità geometrica e funzionale. La Boeing Company ha utilizzato l'AM per produrre piccoli volumi di componenti per jet da combattimento F18 e aerei di linea 787, oltre a sfruttare le opportunità di progettazione per il consolidamento dei pezzi [19]. Saab Avitronics sta utilizzando l'AM per produrre scatole per antenne RF per velivoli senza pilota che sono più compatte grazie ad una riduzione di massa del 45% e hanno caratteristiche geometriche complesse molto difficili da ottenere usando tecniche convenzionali [13].

3. Medical: L'industria biomedicale è particolarmente interessata all'AM per la facilità con cui i dati 3D di imaging medicale possono essere convertiti in oggetti solidi. In questo modo i dispositivi medici possono essere personalizzati per soddisfare i bisogni di ogni singolo paziente. Il più diffuso settore di applicazione è quello degli apparecchi acustici, in particolare intrauricolari, che sono comunemente realizzati con dati personalizzati dei pazienti che permettono una vestibilità più sicura e confortevole [14]. L'AM si sta diffondendo anche in settori quali ortodonzia, protesi ortopediche e plantari, per abbinare i vantaggi di personalizzazione ai requisiti anatomici unici di un individuo [15], [16].

2.1.1 Le fasi del processo

L'AM comprende una serie di metodi e macchine che lavorano tutte basandosi sul medesimo principio. Inizialmente viene realizzato il modello CAD dell'oggetto, il CAD viene poi convertito in un file STL, ossia un tipo di file standard per tutte le macchine di AM che va ad approssimare le superfici esterne ed interne dell'oggetto in facce triangolari piane, che permettono di eliminare eventuali errori commessi nel disegno. Il file STL viene poi elaborato tramite software specifici grazie ai quali è possibile generare eventuali supporti all'oggetto, ottimizzare la sua orientazione ed impostare tutti i parametri necessari per la sua realizzazione. A questo punto si effettua lo *slicing*, ossia un'operazione che consiste nel suddividere l'oggetto in sezioni aventi lo stesso spessore, che corrisponderanno poi agli strati reali dell'oggetto prodotti dalla macchina (Figura 2.2).

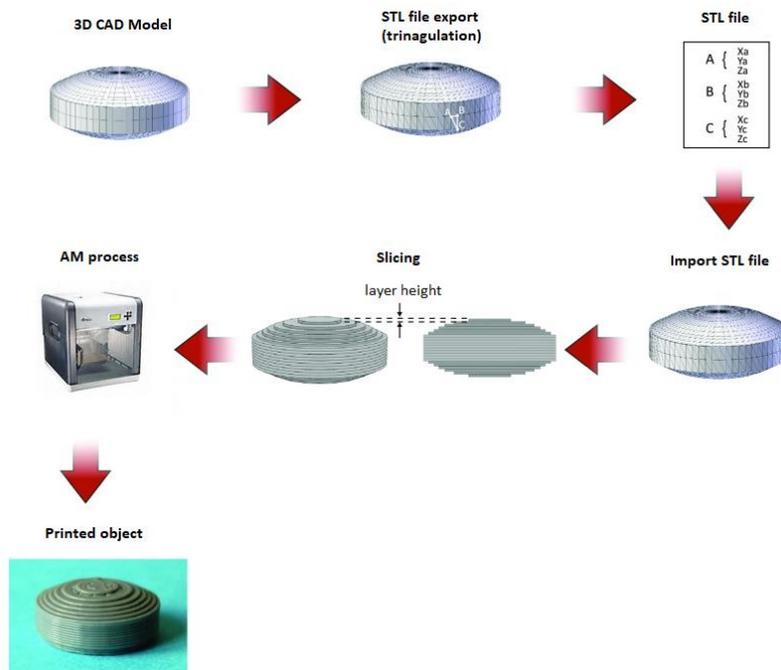


Figura 2.2. Sequenza di realizzazione di un oggetto con l'AM, figura tratta da [24] con modifiche.

Lo slicing permette poi di generare un GCode, ossia la sequenza di istruzioni che contiene i movimenti che seguirà la macchina nella costruzione dell'oggetto. Questo verrà quindi realizzato strato dopo strato e una volta completato, se necessario, sarà sottoposto ad eventuali trattamenti di post-processing per migliorarne le proprietà meccaniche o la finitura superficiale.

2.1.2 Classificazione delle tecniche di AM

Lo standard ASTM F2792 ha classificato le tecniche di AM in sette differenti categorie [25]; tra queste, quelle relative alla produzione di materiali polimerici e compositi di cui è oggetto la presente tesi, sono le tecniche a [1]:

- Getto di legante: *(Binder Jetting)* dove un agente legante liquido viene depositato selettivamente per legare il materiale in polvere, come la tecnica *3D Printing*;
- Estrusione di materiale: *(Material Extrusion)* dove un filamento di materiale termoplastico viene depositato attraverso un ugello o orifizio, come avviene nella *FDM (Fused Deposition Modeling)*;
- Getto di materiale: *(Material Jetting)* dove vengono depositate delle gocce di materiale fotopolimerico in modo selettivo, seguita da reticolazione fotoattivata, come ad esempio nella *IJP (Ink-Jet Printing)*;
- Fusione su letto di polvere: *(Power Bed Fusion)* dove il materiale in forma di polvere viene legato insieme termicamente, come avviene nella *SLS (Selective Laser Sintering)*;
- Fotopolimerizzazione in vasca: *(Vat Photopolymerization)* dove un fotopolimero liquido viene polimerizzato selettivamente attraverso una fonte luminosa, come ad esempio nella *SLA (Stereolithography)*.

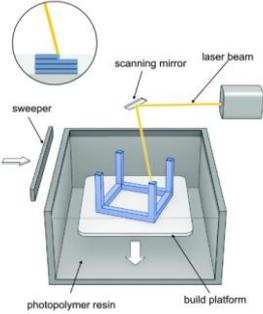
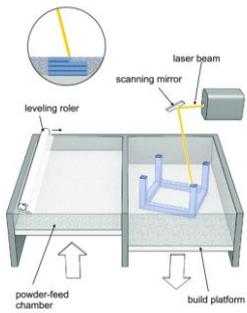
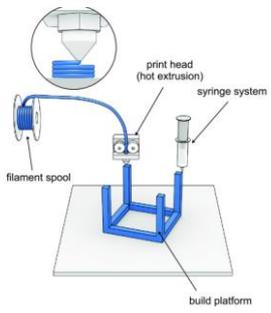
In Tabella 2.2 sono riportati i vari materiali utilizzati nelle tecnologie di AM relative a polimeri e compositi ed i produttori di macchine che utilizzano i processi di produzione sopra menzionati.

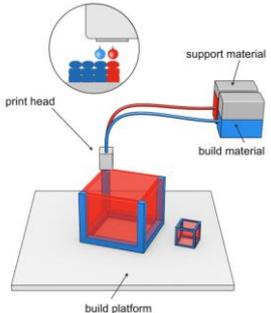
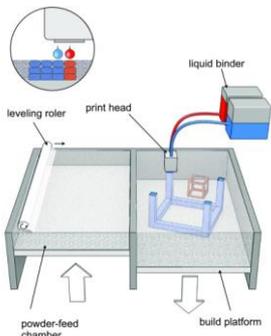
Tabella 2.2. Materiali e produttori di macchine AM per polimeri e compositi [1].

Classificazione ASTM F2792	Materiali usati per la Tecnologia AM di polimeri e compositi	Produttori di macchine AM
Getto di inchiostro	Polimeri termoplastici, Polveri, Elastomeri	3D Systems, ExOne, Z-Corp
Estrusione di materiale	Polimeri termoplastici, Polimeri termoplastici rinforzati con fibre corte, Polimeri termoplastici rinforzati con fibre continue, Ceramiche	Stratasys, MakerBot, Fab at Home, MarkForged ABB
Getto di materiale	Fotopolimeri, Cere	3D Systems, SolidScape, Object
Fusione su letto di polvere	Polimeri termoplastici	EOS, 3D Systems
Fotopolimerizzazione in vasca	Fotopolimeri	3D Systems, Envisiontec

La Tabella 2.3 invece fornisce informazioni complete sulle tecnologie di AM citate sopra, riportando le tecnologie coinvolte, i corrispondenti vantaggi, svantaggi e le aree di applicazione [3], [20-22].

Tabella 2.3. Vantaggi, svantaggi e campi di applicazione delle tecnologie di AM per polimeri e compositi, tratta da [3] con modifiche.

Tecnologia	Vantaggi / Svantaggi		Applicazioni
<p>Stereolithography (SLA)</p> 	<p>Vantaggi</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Buona finitura superficiale, - Completamente automatizzato, - Alta risoluzione, - Ampiamente utilizzato. 	<ul style="list-style-type: none"> - Prototipi; - Modelli per casting; - Medicina. 
<p>Selective Laser Sintering (SLS)</p> 	<p>Vantaggi</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Ampio range di materiali, - Non sono richiesti supporti, - Non è richiesto post-curing, - È possibile costruire oggetti uno sopra l’altro. 	<ul style="list-style-type: none"> - Prototipi; - Stampi per iniezione; - Aeronautica; - Automobile; - Medicina. 
<p>Fused Deposition Modelling (FDM)</p> 	<p>Vantaggi</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Ampio range di materiali e colori; - Facilità di uso; - Velocità di costruzione elevate; - Non richiede pulizia. 	<ul style="list-style-type: none"> - Modelli; - Test di assemblaggio; - Investment Casting; - Injection Moulding. 
	<p>Svantaggi</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Problemi di “curling” e “warping”; - Richiesto post-curing; - Materiali limitati; - Alti costi; - Materiali altamente tossici. 	
	<p>Svantaggi</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Richiesto molto tempo per riscaldare il materiale al di sotto della temperatura di fusione e per raffreddare successivamente; - Finitura superficiale dipende dalla dimensione delle polveri; - Alto costo a causa dell’uso di azoto, generazione di gas tossici 	
	<p>Svantaggi</p>	<ul style="list-style-type: none"> - L’accuratezza dipende dal sistema di estrusione; - Richiede supporti; - Componenti deboli lungo l’asse di costruzione dei pezzi; - Problemi di delaminazione. 	

Tecnologia	Vantaggi / Svantaggi		Applicazioni
<p><u>Ink-Jet Printing (IJP)</u></p> 	Vantaggi	<ul style="list-style-type: none"> - Risoluzione fine; - Buona finitura superficiale. 	<ul style="list-style-type: none"> - Prototipi; - Modelli; - Modelli per casting. 
	Svantaggi	<ul style="list-style-type: none"> - Oggetti fragili; - Bassa velocità di costruzione. 	
<p><u>3D Printing</u></p> 	Vantaggi	<ul style="list-style-type: none"> - No supporti, no tensioni residue; - Basso costo; - Velocità di costruzione elevate; - È possibile aggiungere testine di stampa per aumentare i tempi di produzione; - Varietà di colori e materiali. 	<ul style="list-style-type: none"> - Prototipi; - Modelli; - Investment casting. 
	Svantaggi	<ul style="list-style-type: none"> - Porosità dei prodotti; - Proprietà meccaniche non elevate. 	

Nel paragrafo successivo si tratterà nello specifico la tecnologia di AM riguardante la fusione su letto di polveri (Power bed fusion), con particolare riferimento alla tecnica **Selective Laser Sintering (SLS)**.

2.2 Selective Laser Sintering

La tecnologia *Selective Laser Sintering (SLS)* è una delle tecniche più consolidata tra quelle che processano polimeri e compositi a matrice polimerica e ricade all’interno della famiglia *Power Bed Fusion (PBF)*, ossia una delle sette diverse classi di tecnologie di Additive Manufacturing identificate dalle normative ASTM e ISO.

Sebbene la gamma di tecnologie PBF adatte alla produzione di polimeri includa varianti quali *Sinterizzazione ad alta velocità (HSS)* e *HP Multi-Jet Fusion (MJF)* [26], in questo lavoro di tesi viene utilizzata la tecnologia *Selective Laser Sintering (SLS)* e pertanto ci si focalizzerà esclusivamente su tale tecnica di produzione additiva.

2.2.1 Principi di funzionamento

Il processo SLS, rappresentato in figura 2.3, consente di costruire oggetti 3D di forma complessa fondendo in modo selettivo strati successivi di materiale in polvere [8], utilizzando un laser.

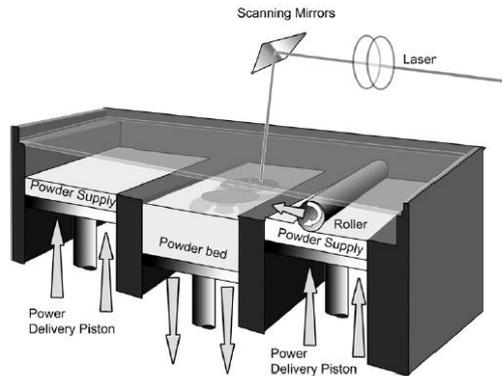


Figura 2.3 Schema di un processo di Selective Laser Sintering [7]

Il componente da produrre è modellizzato tramite un file CAD 3D, nel formato STL; esso è suddiviso in strati successivi, di spessore tipicamente compreso tra 100 e 150 μm . Un sottile strato di polvere, contenuta all'interno dei contenitori di overflow, è distribuito sulla piattaforma di costruzione e livellato attraverso un rullo, lama o altro dispositivo. Prima di iniziare la fabbricazione di un componente o di una serie di componenti, il letto di polvere viene normalmente riscaldato in maniera graduale tramite lampade ad infrarossi, dalla temperatura ambiente alla temperatura desiderata, in genere per un periodo di 1-2 ore, a seconda della temperatura finale che si deve raggiungere. Questa fase è denominata fase di "riscaldamento". Il letto di polvere viene poi mantenuto alla temperatura desiderata durante la costruzione dei pezzi. Il processo di produzione del componente inizia con la piattaforma di costruzione che si abbassa in direzione z, in misura pari allo spessore di uno strato di polvere. Questo layer viene quindi distribuito sull'area di costruzione ed un laser, generalmente a CO_2 , controllato da computer, riscalda e consolida le polveri in specifiche aree del piano corrispondenti ai dati riportati dal file STL. La piattaforma su cui viene costruito il componente si abbassa nuovamente nella stessa misura e un nuovo strato di polvere viene distribuito sul precedente. Il laser scansiona la sezione, permettendo alle particelle di fondersi l'una con l'altra sia all'interno dello stesso strato sia con lo strato sottostante. Il processo si ripete per tutti i layer di cui è composto il componente 3D [27].

Nella costruzione dell'oggetto non sono necessarie strutture di supporto, in quanto è la polvere non fusa che fa da supporto agli strati di materiale fuso [27].

Una volta terminato il processo di stampa, l'oggetto ottenuto viene rimosso dalla camera di costruzione quando il letto di polvere (spesso indicato come "*part cake*") si è raffreddato. L'oggetto è poi spazzolato per rimuovere la polvere in eccesso, che viene setacciata e riutilizzata per le successive stampe [8],[27].

In linea teorica la tecnologia SLS potrebbe processare quasi tutti i materiali in polvere ottenendo oggetti finali con proprietà pari a quelle di un materiale massivo. Nella pratica però non è propriamente così; infatti a seconda del tipo di consolidamento che viene effettuato dal laser, la polvere potrebbe non sinterizzarsi completamente, producendo oggetti porosi oppure potrebbe non essere processabile. In generale, esistono diversi *meccanismi di consolidamento* delle polveri indotti dal riscaldamento del laser: sinterizzazione allo stato solido, sinterizzazione in fase liquida, fusione parziale, fusione completa e consolidamento chimicamente indotto. I polimeri sinterizzati tramite laser non sono soggetti al consolidamento mediante sinterizzazione allo stato solido a causa dell'elevata velocità con cui il laser esegue la scansione che non consente alle particelle di polvere di mantenersi ad alta temperatura per un tempo sufficientemente lungo da garantire la diffusione degli atomi allo stato solido. Anche il consolidamento chimicamente indotto non si realizza per i materiali polimerici, pertanto essi sono generalmente consolidati mediante sinterizzazione di fase liquida e/o fusione parziale, anche se in alcune circostanze può verificarsi la fusione completa, che però può causare problemi di distorsione del materiale che si riflettono sull'accuratezza dimensionale dell'oggetto finale [16]. Quando invece si verifica la fusione parziale, il nucleo rimane solido, ma la superficie esterna dei grani di polvere fonde, consentendo al polimero fuso di formare colli tra le particelle adiacenti. A differenza di altri processi, come lo stampaggio a iniezione, nella tecnologia SLS non vi è l'applicazione di alcun sforzo meccanico e pertanto la driving force per il consolidamento è data esclusivamente dalla temperatura, dalla gravità e dalle forze capillari [8], [30].

2.2.2 Materiali per SLS

La tecnologia SLS ha il vantaggio di poter processare una grande varietà di materiali tra cui polimeri, metalli e ceramici, ma per questi ultimi la tecnologia è generalmente denominata Selective Laser Melting. Tra questi materiali, i polimeri sono stati i primi e sono ancora i meno costosi grazie alle loro basse temperature di processo, bassa potenza richiesta al laser per la sinterizzazione delle polveri e una buona precisione dei componenti ottenuti. In generale, esistono tre tipologie di polimeri: termoplastici, termoindurenti ed elastomeri. Tra questi, nel processo SLS vengono maggiormente utilizzati i polimeri termoplastici in quanto è possibile riutilizzare gli scarti per successive produzioni, risparmiando così materiale. I polimeri termoplastici utilizzati nella tecnologia SLS possono essere classificati in due categorie: amorfi e semi-cristallini. I polimeri *amorfi* sono caratterizzati da catene polimeriche disposte in modo casuale, non hanno una temperatura di fusione ma hanno una precisa temperatura di transizione vetrosa; i polimeri *semi-cristallini* sono costituiti in genere dal 30-60% di catene polimeriche disposte in una struttura ordinata mentre la restante parte rimane in uno stato disordinato o amorfo ed hanno una precisa temperatura di fusione. Queste peculiarità nella loro struttura si traducono in proprietà termiche significativamente diverse, che causano grandi differenze nei parametri di processo e nelle proprietà dei prodotti finali [28].

Tra i polimeri termoplastici, i più comunemente utilizzati nella SLS sono quelli semi-cristallini, tipicamente poliammidi (PA12 e PA11), che costituiscono oltre il 95% del mercato attuale [27]. Oltre alla poliammide, tra i polimeri semicristallini sono stati anche ampiamente utilizzati e studiati il polipropilene (PP) e il polietilene ad alta densità (HDPE) [28].

Anche i polimeri amorfi sono stati utilizzati con successo come materiali per SLS come il policarbonato (PC), il polistirene (PS), polistirene ad alto impatto (HIPS) [28] e poli (acrilonitrile-co-butadiene-co-stirene) (ABS) [26]. Tuttavia, a causa del loro ampio intervallo di rammollimento, i materiali termoplastici amorfi portano a componenti meno densi e con proprietà meccaniche inferiori e sono pertanto meno utilizzati nei processi di sinterizzazione laser. Oltre ai polimeri semicristallini ed amorfi, sono stati studiati anche un piccolo numero di elastomeri, come gli elastomeri termoplastici (TPE) [27].

Molti sforzi sono stati fatti anche nella processabilità per SLS di materiali polimerici contenenti additivi funzionali, per incrementare le proprietà meccaniche, termiche o elettriche e soddisfare quindi le richieste di un mercato sempre più esigente. In particolare, sono state utilizzate poliammidi contenenti filler di dimensioni micrometriche come sfere di vetro, polvere di alluminio, carburo di silicio, fibre di carbonio, whiskers di titanio e potassio oppure di dimensioni nanometriche come argilla, nanosilice, nanofibre di carbonio e nerofumo. Così come avviene per la produzione di polveri destinate a processi tradizionali, anche per la SLS risulta di fondamentale importanza che gli additivi vengano dispersi in modo uniforme all'interno della matrice polimerica e, per garantire buone prestazioni meccaniche, è inoltre necessaria una buona adesione interfacciale tra matrice e rinforzo, ottenibile attraverso dei trattamenti superficiali [31].

In Figura 2.4 sono riportati i materiali polimerici termoplastici utilizzati nell'AM, suddivisi tra polimeri semi-cristallini ed amorfi, dove sono evidenziati quelli tipici della tecnologia SLS.

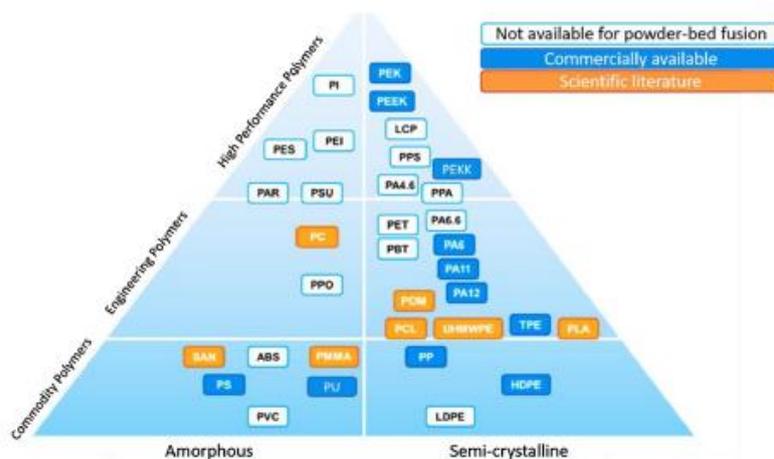


Figura 2.4 Rappresentazione dei materiali termoplastici per SLS [30]

Un importante problema della tecnologia SLS è il limitato numero di polveri polimeriche disponibili. Mentre le tecniche convenzionali di produzione di componenti polimerici, come lo stampaggio a iniezione o l'estrusione, hanno la possibilità di avere migliaia di formulazioni costituite da dozzine di polimeri di base, per la tecnologia SLS si hanno ancora poche formulazioni, quasi tutte basate sulla poliammide 12. Spesso vengono introdotti nuovi materiali per SLS, ma nessuno di questi ha ottenuto lo stesso successo della PA12 e alcuni sono scomparsi dal mercato a causa delle loro scarse prestazioni o del loro comportamento inadeguato in fase di processo [46]. Il maggiore ostacolo per lo sviluppo di nuove polveri polimeriche per SLS è riuscire ad ottenere una combinazione di proprietà intrinseche ed estrinseche che devono essere soddisfatte contemporaneamente per far sì che queste siano facilmente processabili. Nel paragrafo 2.2.3 vengono analizzate in dettaglio le proprietà (intrinseche ed estrinseche) che devono possedere i materiali per SLS.

Nel presente lavoro di tesi si focalizza l'attenzione sulla processabilità per SLS di alcuni materiali termoplastici e sui loro compositi, in particolare poliammide 12 rinforzata con fibre di carbonio (PA12/CF) e polipropilene (PP). In seguito, si riportano le principali proprietà che questi materiali devono avere per essere processati tramite SLS, insieme ad una panoramica degli studi presenti nella letteratura scientifica.

2.2.2.1 PA12/CF per SLS

La PA12 rimane di gran lunga il polimero più utilizzato nel processo SLS grazie alle sue proprietà, la sua disponibilità come materiale in polvere e il suo basso costo rispetto ad altri polimeri. La PA12 ha una Tg di 40°C, mentre ha un intervallo di fusione compreso tra 176 - 188°C [29]. Le caratteristiche che la rendono particolarmente adatta alla tecnologia SLS sono buona scorrevolezza, bassa viscosità senza l'applicazione di stress di taglio, basso ritiro in fase di raffreddamento, ampio range di super raffreddamento ed una finestra di processo molto estesa. La combinazione di queste proprietà porta la PA12 ad avere una bassa tendenza alla distorsione ma al tempo stesso ha un effetto negativo sulla riciclabilità della polvere e sulle conseguenti proprietà dei pezzi prodotti [29]. Infatti, come tutte le poliammidi, le polveri di PA12 sono sensibili agli stress residui indotti dalla storia termica del materiale e al cambiamento della struttura cristallina. In particolare, per via dei cicli termici a cui sono soggette le polveri di PA12 durante il processo SLS, si verifica la condensazione di ammine attive e gruppi carbossilici, che provoca la crescita delle catene macromolecolari, con aumento del punto di fusione, della viscosità del fuso e conseguente degradazione delle proprietà della polvere [29]. D'altro canto, le proprietà meccaniche della PA12 come la resistenza a trazione e il modulo elastico risultano paragonabili a quelle dello stesso materiale stampato ad iniezione, mentre l'allungamento a rottura è inferiore [8].

La letteratura presenta diversi studi sulla PA12 per SLS, tra i quali quello di Schmid et al [46], che hanno evidenziato la combinazione di proprietà intrinseche ed estrinseche necessaria ad avere una polvere processabile con successo tramite SLS, dimostrando le ottime prestazioni della PA12 per questa tecnologia. Secondo gli autori le motivazioni del successo della PA12 sono dovute alla loro ampia finestra di sinterizzazione e alla struttura aperta delle catene polimeriche che portano i componenti sinterizzati ad avere elevate proprietà meccaniche e introducono legami tra i vari strati sinterizzati riducendo l'anisotropia dei componenti [46]. In un successivo studio, Schmid et al. [47] hanno dimostrato come due diverse polveri di PA12 disponibili in commercio (Duraform® PA prodotte per precipitazione e Orgasol® Invent Smooth prodotte per polimerizzazione anionica), pur essendo costituite dallo stesso materiale, presentano comportamento diverso nel processo SLS per via delle peculiarità dei metodi con cui le polveri sono prodotte. Infatti, questa differenza incide sulla forma e distribuzione granulometrica delle particelle, sulle loro proprietà termiche e sulla struttura cristallina e molecolare. Nonostante con entrambe queste polveri sia possibile produrre campioni per SLS ad alta risoluzione, i parametri di processo usati sono molto differenti, proprio perché la diversa tecnica di produzione influisce sul comportamento termico della polvere e sulla struttura cristallina risultante [47].

Per applicazioni che richiedono migliori proprietà meccaniche dei componenti prodotti per SLS si utilizza la PA12 rinforzata con fibre di carbonio (PA12/CF), spesso usata nello stampaggio a iniezione per la produzione di oggetti complessi e leggeri. Il materiale si presenta in forma di polvere con particelle sferiche di PA12 alla quale vengono miscelate fibre di carbonio precedentemente trattate chimicamente per ottenere una buona adesione con la matrice polimerica. Yan et. al ha osservato che la presenza di fibre in percentuale non superiore al 40% rende la PA12/CF adatta al processo SLS, con proprietà meccaniche migliori grazie alla presenza delle fibre, che rendono l'oggetto finale più rigido, resistente e con un migliore rapporto tra resistenza e peso.

Tuttavia, le proprietà meccaniche di un composito di questo tipo sono influenzate dall’orientazione delle fibre. Infatti, nel caso dello stampaggio a iniezione le fibre si orientano nella direzione del flusso di materiale, aumentando la resistenza in questa direzione ma limitando la progettazione dell’oggetto. Il processo SLS può essere un’ottima alternativa allo stampaggio a iniezione, poiché si pensa sia possibile controllare l’orientazione delle fibre in modo più efficace. Al contrario, Van Hooreweder et al. ha riscontrato che, rispetto agli oggetti realizzati con lo stampaggio a iniezione in PA12/CF, quelli prodotti per SLS risultano più porosi e di conseguenza meno resistenti [32].

In letteratura sono presenti diversi studi sulla PA12/CF processata con la tecnica SLS. Ad esempio, Jansson et al. [32] hanno costruito e testato meccanicamente diversi campioni stampati con varie direzioni di crescita all’interno della camera di costruzione della macchina, ognuno dei quali realizzato usando una strategia di scansione del laser a croce, ossia costruendo il layer successivo del provino nel piano in direzione perpendicolare a quella del layer precedente e, per ogni layer, prima il contorno e poi il riempimento del campione. I provini sono stati studiati utilizzando la tomografia computerizzata per analizzare la quantità e la morfologia delle porosità interna e si è riscontrato che il materiale era poroso. Inoltre, è stato possibile vedere che i provini presentavano una microstruttura a strati che ha dimostrato poi avere un grande effetto sulle proprietà meccaniche del materiale: infatti, la porosità si concentrava tra un layer e l’altro e indeboliva significativamente il materiale nella direzione z della camera di costruzione. La resistenza a trazione dei provini si è rivelata quindi differente a seconda della direzione con cui erano stati costruiti: in particolare, le diverse proprietà nel piano erano dovute all’orientazione delle fibre durante la deposizione del layer di polvere, mentre quelle in direzione z dipendevano dalla porosità tra gli strati di costruzione [32].

Nello studio di Yan et al. [38] sono state preparate e caratterizzate polveri composite di PA12 e fibre di carbonio, successivamente processate attraverso la tecnica SLS per studiare le proprietà meccaniche dei componenti sinterizzati. Le superfici delle fibre di carbonio sono state modificate attraverso il metodo di ossidazione e rivestite con PA12 attraverso il processo di dissoluzione e precipitazione in modo da favorire una buona adesione interfacciale tra fibra e matrice ed ottenere una dispersione omogenea delle fibre all’interno della matrice. Sono state preparate 3 formulazioni di polveri composite PA12/CF, con contenuto di fibre di carbonio rispettivamente del 30%, 40% e 50% in peso. Per ciascuna tipologia di polvere sono state analizzate le dimensioni delle particelle e la loro morfologia, mostrando che queste possedevano caratteristiche granulometriche e morfologiche adatte per il processo SLS. Inoltre, rispetto alla PA12 non rinforzata, le polveri composite PA12/CF avevano una temperatura di fusione più bassa e di conseguenza anche la temperatura del letto di polvere nel processo SLS è risultata inferiore: è stato quindi possibile ridurre la quantità di energia necessaria alla sinterizzazione e l’invecchiamento della polvere per degradazione termica, migliorandone quindi la riciclabilità. Inoltre, le polveri composite avevano temperature di decomposizione massime maggiori rispetto alla PA12 pura, rendendole molto più stabili termicamente. Dal punto di vista delle proprietà meccaniche, l’aggiunta di fibre di carbonio all’interno della matrice migliorava notevolmente la resistenza a flessione e il modulo di flessione dei componenti sinterizzati. Analizzando la superficie di frattura si è riscontrato che le fibre di carbonio sono ben legate alla matrice polimerica. Inoltre sono stati prodotti campioni di forma complessa aventi pareti sottili e valori di densità elevati utilizzando la polvere composita di PA12 con il 30% in peso di fibre di carbonio. Da questo studio quindi si dimostra che le polveri composite PA12/CF preparate attraverso un trattamento superficiale di ossidazione e rivestite di PA12 con il metodo di dissoluzione e precipitazione, possiedono una buona adesione interfacciale, una buona dispersione del filler, un’adeguata dimensione delle particelle e un buon comportamento nel processo di sinterizzazione SLS, caratteristiche tali da poter essere utilizzate nella produzione di componenti complessi ad alte prestazioni [38].

Jing et al. [31] hanno invece studiato la funzionalizzazione della superficie delle fibre di carbonio e il loro effetto di rinforzo nella PA12, concentrandosi poi sulla risoluzione di problemi che si verificano nel processo SLS di questa polvere composita. Inizialmente le fibre di carbonio sono state modificate superficialmente con acido nitrico HNO_3 , un acido ampiamente utilizzato in quanto introduce gruppi funzionali di ossigeno sulla superficie delle fibre, causandone la corrosione e migliorando il legame chimico tra fibre e matrice. Le fibre di carbonio dopo la funzionalizzazione superficiale sono state caratterizzate attraverso SEM, FT-IR e XPS, analizzando l’effetto della temperatura e del tempo di trattamento. In seguito sono stati realizzati provini con la tecnica SLS e sono stati studiati sia il comportamento mostrato dalle polveri composite nel processo di sinterizzazione che la relazione tra le proprietà meccaniche e la porosità riscontrata nei provini. I risultati hanno mostrato che i gruppi funzionali introdotti sulla superficie delle fibre di carbonio tramite il trattamento con HNO_3 si decompongono termicamente in modo parziale e vengono rilasciati come gas durante il processo SLS,

producendo porosità e scarse proprietà meccaniche nei provini. Per risolvere questo problema è stato effettuato un riscaldamento a 400°C delle fibre di carbonio dopo la loro funzionalizzazione con HNO₃, riuscendo ad ottimizzare le proprietà delle polveri e riducendo quindi la porosità dei provini stampati. Inoltre, le proprietà meccaniche sono risultate migliori rispetto ai campioni realizzati per SLS con PA12/CF non funzionalizzate [31].

Zhu et al. [39] invece hanno proposto per la prima volta una metodologia innovativa per produrre compositi di PA12 e resina epossidica rinforzati con fibre di carbonio utilizzando sia il processo SLS sia tecniche tradizionali per realizzare componenti dalla geometria complessa e ad alte prestazioni. Inizialmente è stata prodotta la polvere composita di PA12 con fibre di carbonio e sono stati costruiti tramite SLS dei campioni porosi (“verde”). Questi sono stati poi infiltrati con una resina epossidica termoindurente ad alte prestazioni, che è stata reticolata ad alta temperatura. Dalle analisi al SEM è risultato che il materiale composito presentava una struttura tridimensionale interna continua ed il rinforzo in quantità del 31% era ben disperso nella matrice. Le prove meccaniche hanno mostrato che questi compositi hanno proprietà meccaniche superiori a quelle della maggior parte dei materiali prodotti per SLS, dimostrando che il processo è sicuramente molto vantaggioso per poter produrre componenti destinati ai settori aerospaziale e automobilistico, in cui sono richieste geometrie complesse, basso peso e elevate prestazioni.

2.2.2.2 PP per SLS

Il PP è uno dei materiali termoplastici più usati in molteplici campi, grazie alla sua versatilità, alle sue buone proprietà meccaniche e di stabilità chimica e al suo basso costo [33]. Il PP presenta una grande resistenza chimica agli acidi diluiti o concentrati, alcoli, basi e oli minerali, e quindi i suoi componenti stampati sono idonei per applicazioni in cui è richiesta una buona resistenza alla corrosione. Inoltre, il PP è biocompatibile e potrebbe trovare applicazione in impianti chirurgici permanenti [29]. Diversi sono stati i tentativi per studiare la possibilità di poter processare il PP commercialmente disponibile tramite SLS. Il PP commerciale ha un'alta isotatticità della catena molecolare che garantisce buone proprietà meccaniche ed un elevato grado di cristallinità. Questa caratteristica microstrutturale è però responsabile del considerevole ritiro e conseguente deformazione degli oggetti prodotti per SLS e questo suggerisce che per migliorare la processabilità di questi polimeri è conveniente modificare la struttura chimica per ridurre la cristallinità. Infatti, i PP a bassa isotatticità risultano avere temperature di fusione e grado di cristallinità minori, con un duplice effetto positivo per via della riduzione della temperatura di processo e dei problemi di ritiro e deformazione dell'oggetto [33].

See Tan et al. [40] hanno condotto studi sulla possibilità di produrre tramite SLS oggetti di forma complessa in polipropilene (PP), per realizzare distanziatori di alimentazione, ossia delle strutture reticolare presenti nella membrane a spirale utilizzate nel trattamento delle acque e delle acque reflue. Il materiale utilizzato commercialmente per i distanziatori di alimentazione è infatti il PP, per la sua flessibilità e per le sue eccellenti proprietà di resistenza chimica. In questo lavoro gli autori hanno ottimizzato la temperatura del letto di polvere e i parametri di processo per realizzare strutture reticolari in PP per SLS. Sono stati realizzati provini solidi e provini con struttura reticolare che sono stati sottoposti a prove meccaniche di trazione per valutarne la massima resistenza a trazione e il modulo di Young, mentre la precisione dimensionale è stata ottenuta misurando altezza e diametro dei filamenti della struttura reticolare dei provini. In questo tipo di strutture si desidera avere una minima variazione dimensionale, elevata resistenza e modulo di Young. Dai risultati si è riscontrato che maggiore è la densità di energia fornita per la realizzazione dei provini e maggiore è il modulo di Young e la resistenza a trazione e minore la precisione dimensionale della struttura reticolare. Questo ha permesso di dedurre che la polvere di PP non può essere utilizzata per produrre componenti di geometria complessa con i parametri di processo impostati in questo lavoro ed è quindi necessario in futuro eseguire trattamenti preliminari sulle polveri o modificare le impostazioni di stampa per migliorarne le proprietà [40].

Fang et al. [41] hanno provato a produrre polveri di PP adatte ad applicazioni SLS utilizzando come metodo di produzione la dissoluzione e precipitazione di pellets in un solvente. Per produrre le polveri viene utilizzato un PP con differente Melt Flow Index ed è stata studiata l'influenza della temperatura di processo, della concentrazione del solvente e della pressione di impaccamento della polvere. I risultati sperimentali mostrano che il metodo di dissoluzione e precipitazione in solvente è particolarmente adatto alla produzione di polveri di PP ed inoltre le condizioni di processo sono ottimali per poter preparare polveri di elevata sfericità, con distribuzione granulometrica stretta, buona morfologia superficiale e poche cricche e pori, requisiti fondamentali per un processo di sinterizzazione laser [41].

Esistono inoltre studi sulla processabilità di polveri di PP a bassa isotatticità, che sono più adatte al processo SLS, tra i quali spicca il lavoro di Zhu et al. [33] sulla processabilità tramite SLS di un nuovo tipo di PP semicristallino a bassa isotatticità. In questo lavoro è stata studiata la forma e la dimensione delle particelle, la finestra di sinterizzazione, il grado di cristallinità e la temperatura di degradazione. Inoltre sono stati studiati gli effetti della densità di energia del laser sulla morfologia superficiale, sulla densità, sulla resistenza a trazione e sulle proprietà termiche dei campioni di PP prodotti tramite SLS. La morfologia delle polveri, che presentano forma sferica e superficie prive di difetti, e le loro ottime caratteristiche termiche rendono questa polvere facilmente processabile per SLS; la densità dei campioni stampati e la loro resistenza a trazione migliora all'aumentare della densità di energia applicata fino ad un valore massimo oltre il quale le proprietà iniziavano a diminuire per via della degradazione termica del polimero. Sono state inoltre ottenute con successo strutture complesse, realizzate con i parametri di processo ottimizzati, aventi resistenze tali da poter essere utilizzate direttamente in applicazioni funzionali [33]. In uno studio successivo di Zhu et al. [42] è stata esaminata la processabilità di un PP a bassa isotatticità tramite SLS, confrontandone caratteristiche e proprietà dei provini prodotti con campioni realizzati per stampaggio ad iniezione (IM). Dai risultati ottenuti sulle caratteristiche fisiche e termiche della polvere si è riscontrata una buona processabilità per SLS, mentre i campioni prodotti presentavano una microstruttura con due fasi cristalline per via della bassa velocità di raffreddamento tipica della tecnologia. Al contrario, la stessa polvere processata per IM aveva subito un raffreddamento più veloce e una rapida cristallizzazione che hanno portato a valori di resistenza a trazione, modulo elastico e viscoso inferiori, ma maggiore allungamento a rottura, tenacità e temperatura di transizione vetrosa rispetto ai campioni costruiti per SLS [42].

Ituarte et al. [44] hanno condotto uno studio sulle relazioni esistenti tra processo e proprietà del PP prodotto per SLS. Nella ricerca vengono presentate le caratteristiche intrinseche ed estrinseche di una polvere commerciale di PP e vengono prodotti provini variando i parametri di processo, come potenza del laser e velocità di scansione. Sui provini sono state eseguite prove meccaniche per caratterizzare le loro proprietà di trazione, allungamento a rottura e porosità. Studiando l'effetto della densità di energia gli autori hanno definito una finestra ottimale di parametri di processo per il PP con cui si ottengono campioni con adeguata densità e buone proprietà meccaniche. Utilizzando la tomografia computerizzata (CT) si è riscontrata una struttura molto porosa, in cui i pori erano concentrati tra i vari strati lungo la direzione di costruzione del campione. La porosità risultava diminuire all'aumentare della densità di energia con un conseguente modesto incremento della resistenza a trazione, ma non dell'allungamento a rottura. Per poter produrre campioni dimensionalmente stabili è stato però necessario ridurre la finestra di lavoro: valori molto alti di densità di energia causavano la deformazione, distorsione e arricciamento del campione, invece densità di energie più basse non permettevano la fusione tra gli strati [44].

Infine, in un lavoro di Wegner [45] sulla processabilità di diversi polimeri come PE, PP, PA6 e POM con la tecnica SLS si è studiata la scorrevolezza delle polveri e la finestra di processabilità dei diversi materiali, con un'approfondita analisi sulle polveri di PP al fine di studiare l'effetto delle condizioni di processo sulle proprietà dei campioni prodotti per SLS. In particolare Wegner ha confrontato densità e proprietà meccaniche di provini di PP realizzati con due macchine SLS ampiamente diffuse in ambito industriale (DTM Sinterstation 2500 e EOS Formiga P100), differenti tra loro per il tipo di recoater che distribuisce la polvere sulla piattaforma di lavoro (rullo e lama). L'autore ha riscontrato che in entrambi i casi i campioni prodotti risultano avere elevata densità e buone proprietà meccaniche, soprattutto l'allungamento a rottura, ma non era possibile generalizzare l'effetto dei parametri di processo.

2.2.3 Proprietà dei materiali per SLS

La processabilità di un materiale con la tecnologia SLS e le risultanti proprietà dell'oggetto ottenuto, dipendono da diversi aspetti [27]:

- *Proprietà fisiche*
- *Proprietà termiche*
- *Proprietà ottiche*
- *Proprietà reologiche*
- *Riutilizzo del materiale*

- *Parametri di processo*

Molte teorie attuali sulla processabilità dei polimeri per SLS si basano sull'esperienza maturata sulle poliammidi e su pochi altri materiali. Pertanto è necessaria una certa cautela nell'assumere che tutti i polimeri possano essere trattati allo stesso modo nella sinterizzazione laser [27].

2.2.3.1 Proprietà Fisiche

Il materiale che viene utilizzato nei processi di sinterizzazione laser deve essere sotto forma di polvere. Il primo criterio nella scelta di materiali adatti a questa tecnologia è quindi quello di utilizzare una polvere polimerica che abbia un'adeguata dimensione, distribuzione granulometrica, forma e morfologia delle particelle. La maggior parte dei polimeri viene prodotta in pellets, i quali devono pertanto essere ulteriormente processati per ottenere polveri di dimensione adeguata, in quanto le loro proprietà morfologiche influenzano la deposizione dei layer, la cinetica della sinterizzazione delle polveri e le caratteristiche finali dell'oggetto (rugosità superficiale, dimensione minima di un dettaglio geometrico e porosità) [8].

Per quanto riguarda la *dimensione e la distribuzione granulometrica delle particelle*, è preferibile una dimensione compresa tra 45 e 90 μm ed una distribuzione granulometrica stretta. È stato riscontrato che più è piccola la dimensione delle particelle, migliore sarà la densità, la qualità superficiale e la precisione del componente sinterizzato, a scapito di un peggioramento della scorrevolezza delle polveri che rende difficoltosa la deposizione dei layer [27]. Poiché particelle piccole coalescono più velocemente a parità di tempo e di temperatura rispetto alle particelle grandi, le polveri di dimensioni inferiori sono soggette al rischio di sinterizzazione indesiderata nell'area immediatamente adiacente al passaggio del laser, compromettendo così la precisione del componente. Un altro problema dovuto alla presenza di polveri troppo fini è che queste possono anche "evaporare", annebbiando potenzialmente gli elementi ottici e riscaldanti e compromettendo in tal modo l'efficienza del processo [8]. Le polveri che presentano una distribuzione granulometrica multimodale possono rappresentare un compromesso tra le proprietà descritte poiché le particelle più piccole riempiranno gli spazi tra le particelle più grandi aumentando la densità di impaccamento delle polveri senza comprometterne la scorrevolezza.

La *forma e morfologia* delle particelle, che dipendono dal metodo di produzione delle stesse, influenzano anch'esse la capacità di scorrimento della polvere durante la deposizione dei layer così come la densità di impaccamento, caratteristiche importanti per ottenere un incremento significativo delle proprietà meccaniche del componente finale. La forma preferibile delle polveri è quella sferica o quasi sferica, generalmente ottenuta attraverso processi di co-estrazione con miscele di materiali solubili/insolubili, come goccioline d'olio in acqua. Le particelle a "forma di patata" sono invece tipiche della polvere di PA12 commerciale, ottenuta da processi di dissoluzione - precipitazione. Quelle di forma irregolare, comunemente ottenute per macinazione criogenica, tendono ad avere un'alta percentuale di particelle fini e allungate: sono quindi meno adatte per il processo di sinterizzazione laser poiché scorrono con difficoltà, cosa che comporta una diminuzione della densità di impaccamento e di conseguenza la realizzazione di provini contenenti vuoti e porosità [6]. In Figura 2.5 sono riportate le principali tipologie di polveri polimeriche ottenute con diversi processi di produzione.

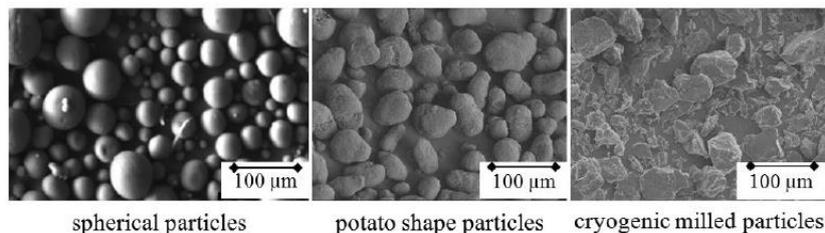


Figura 2.5 Possibili forme di particelle ottenibili con differenti tecniche di produzione [6]

La *scorrevolezza (flowability)* delle polveri è un fattore particolarmente importante nel processo di sinterizzazione laser, poiché la capacità di depositare uniformemente uno strato di polvere sottile, compatto e regolare sull'area di costruzione è essenziale per ottenere campioni privi di difettosità [8]. Per migliorare la

scorrevolezza delle polveri è possibile ricorrere all'aggiunta di additivi inorganici in polvere, come silicati idrati e stearati metallici, ma questi devono essere aggiunti in quantità ridotte per evitare che compromettano le proprietà meccaniche del materiale [27]. La flowability può inoltre essere influenzata dalla carica elettrostatica che si può generare durante la setacciatura e la manipolazione delle polveri e dall'umidità che può essere eliminata con un trattamento di essiccazione prima del processo [8].

Lo *spessore* dello strato di polvere tipicamente utilizzato è di 100-150 μm , equivalente a due o tre volte la dimensione media consigliata delle particelle e questo assicura il contatto diretto tra laser e polveri. È sconsigliabile utilizzare uno strato più sottile, ossia pari a una volta la dimensione media delle particelle, in quanto si avrebbero difficoltà nella deposizione dei layer [27].

Infine, le caratteristiche del letto di polvere sono influenzate anche dal sistema di deposizione che può essere a rullo o a lama [27]. I sistemi a rullo compattano la polvere e creano meno imperfezioni durante la deposizione dei layer rispetto ai sistemi a lama che, invece, tendono a tollerare meno condizioni di processo non ottimali (ad esempio l'oggetto può essere portato via dal recoater quando i bordi si alzano per la cristallizzazione e il ritiro del materiale) e a provocare l'agglomerazione delle polveri fini [8].

2.2.3.2 Proprietà Termiche

La capacità di un polimero di poter essere processato con successo tramite SLS, ottenendo prodotti con buone proprietà strutturali e funzionali, dipende dalle sue proprietà termiche. Infatti nel processo SLS le polveri polimeriche vengono riscaldate rapidamente, tramite un laser, fino a temperature elevate e poi raffreddate lentamente per ottenere l'oggetto finale. Nel momento in cui vengono riscaldate, le polveri subiscono transizioni di stato che dipendono dal tipo di polimero. Le temperature alle quali si verificano queste transizioni saranno differenti tra i vari polimeri termoplastici ed in particolare tra quelli amorfi e semicristallini [28].

I polimeri amorfi non hanno un punto di fusione ben definito ma sono caratterizzati da una temperatura di transizione vetrosa (T_g) al di sopra della quale il polimero rammolisce gradualmente fino a diventare un liquido viscoso (Figura 2.6). Tuttavia, rispetto ai polimeri semicristallini, quelli amorfi risultano più viscosi a parità di temperatura con conseguente riduzione della velocità di sinterizzazione e coalescenza tra polveri adiacenti. Questo implica che campioni prodotti per SLS con polimeri amorfi hanno maggiore porosità e quindi minore resistenza rispetto a quelli realizzati con tecniche tradizionali. D'altro canto, i polimeri amorfi presentano un minor ritiro volumetrico durante la fase di raffreddamento quando sono processati con la tecnologia SLS, motivo per cui ad oggi sono stati utilizzati principalmente per produrre modelli sacrificali per microfusione [8].

I polimeri semicristallini hanno invece una temperatura di transizione vetrosa intorno alla temperatura ambiente o inferiore (-100°C to 50°C) [30] e una precisa temperatura di fusione (T_m), solitamente superiore a 100°C (Figura 2.6). A differenza dei materiali amorfi, non rammoliscono gradualmente con l'aumentare della temperatura, ma nel momento in cui assorbono una sufficiente quantità di calore cambiano rapidamente stato passando da solidi a liquidi viscosi. A parità di temperatura, sopra al loro punto di fusione, hanno una viscosità inferiore rispetto ai materiali amorfi e per questo si ottengono componenti con densità maggiore e proprietà meccaniche migliori. Contrariamente ai materiali amorfi, tuttavia, il raffreddamento dei polimeri semicristallini determina un significativo ritiro del materiale, provocando distorsione dell'oggetto. Quando i polimeri semicristallini vengono lavorati per SLS questo ritiro può essere ridotto *preriscaldando* la polvere ad una temperatura leggermente inferiore alla sua temperatura di fusione (detta "temperatura del letto di polvere" T_B) e mantenendola a questa temperatura durante tutto il processo [8].

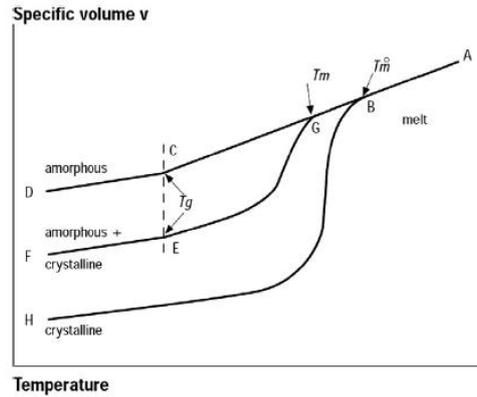


Figura 2.6 Variazione del volume specifico in funzione della temperatura per polimeri cristallini e amorfi [8].

Questo significa che, preriscaldando il letto di polvere, il laser dovrà fornire solo la quantità di energia residua necessaria per far avvenire la transizione di fase e quindi fondere selettivamente il materiale [27]. La temperatura del letto T_B dovrà essere compresa tra l'onset di fusione e quello di cristallizzazione del polimero: questo intervallo viene comunemente definito “finestra di sinterizzazione”. Questa finestra deve essere più ampia possibile, in modo da ritardare e minimizzare la cristallizzazione del polimero durante il processo che indurrebbe un accumulo di stress residui, causando ritiri localizzati e distorsioni dell'oggetto [8]. In Figura 2.7 è rappresentato un tipico termogramma DSC di una polvere commerciale di PA12, in cui si evidenzia un'ampia finestra di sinterizzazione che giustifica l'ottima processabilità di questo materiale [6].

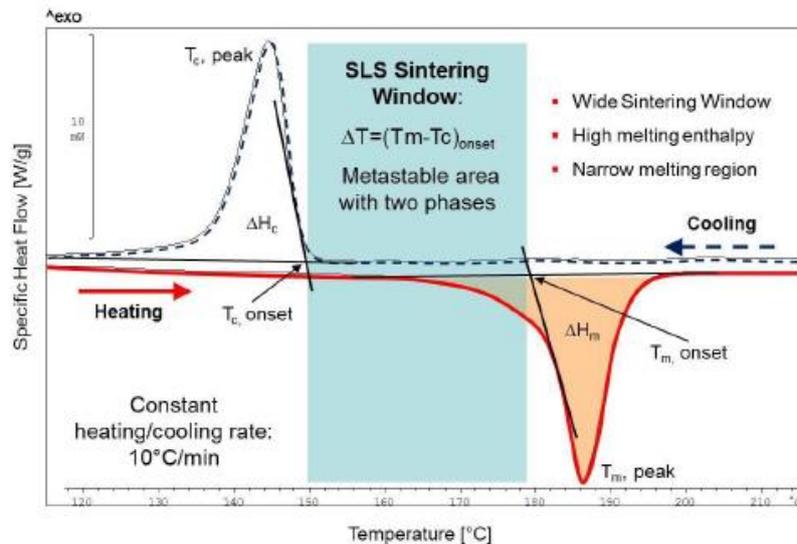


Figura 2.7 Tipico termogramma DSC con finestra di sinterizzazione per un processo SLS

Da notare che il diagramma di Figura 2.7 è solo una rappresentazione idealizzata dei cicli termici a cui è soggetto il materiale poiché viene eseguito con velocità di riscaldamento e raffreddamento costanti (tipicamente $10^\circ\text{C}/\text{min}$), condizione che non si verifica realmente durante il processo SLS [6].

In Figura 2.8 è mostrato un termogramma DSC in cui è riportato quello che può succedere con una finestra di sinterizzazione molto piccola. In questo caso se la temperatura del letto di polvere è troppo bassa e quindi troppo vicina alla cristallizzazione (a sinistra in Figura 2.8) si verifica un fenomeno di distorsione detto “curling”, ossia un arricciamento dei bordi dell'oggetto verso l'alto per via della cristallizzazione precoce del polimero durante il processo. Nella migliore delle ipotesi l'oggetto verrà completato ma risulterà distorto e deformato; nel peggiore dei casi questo arricciamento ostacolerà il movimento del recoater che a sua volta sposterà o porterà via l'oggetto in costruzione, impedendo quindi la sua corretta realizzazione [8]. Invece, se la temperatura è troppo elevata e troppo vicina a quella di fusione (a destra in Figura 2.8) si eviterà la

cristallizzazione precoce del polimero, ma si verificherà una parziale sinterizzazione della polvere adiacente all'oggetto in costruzione, che ne riduce la riciclabilità e rende più problematica la rimozione del componente finito al termine del processo. Inoltre, la polvere circostante potrebbe legarsi all'oggetto, portando ad una scarsa finitura e accuratezza dimensionale [6], [8].

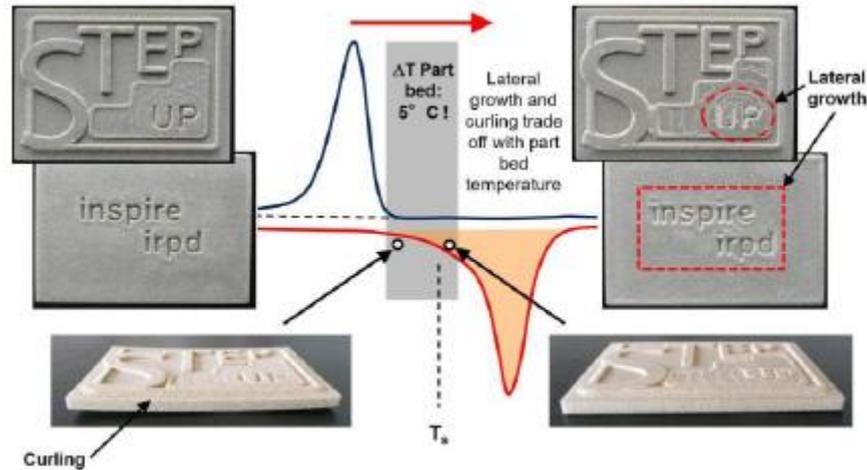


Figura 2.8 Problemi di processo per piccole finestre di sinterizzazione: arriccamento e crescita laterale.

A causa di questi vincoli, è tipicamente utilizzata una temperatura del letto di polvere T_B vicina all'onset di fusione e un materiale con un picco di fusione stretto in modo da ridurre al minimo la potenza del laser richiesta per la sinterizzazione ed ottenere in modo rapido e localizzato la completa fusione del polimero. Inoltre è preferibile un materiale con un'alta entalpia di fusione per impedire la conduzione del calore e quindi la fusione delle particelle di polvere adiacenti a quelle interessate dalla scansione del laser [8]. Gibson e Shi hanno riportato che per un polimero perfettamente cristallino, la temperatura del letto di polvere dovrebbe essere 3-4 °C al di sotto dell'onset di fusione [8].

2.2.3.3 Proprietà Ottiche

Quando un raggio laser colpisce un materiale polimerico possono verificarsi tre effetti: assorbimento, trasmissione e riflessione della radiazione elettromagnetica (Figura 2.9a). Tolochko, et al. identifica l'assorbimento del materiale come uno dei parametri chiave per il processo SLS. Ogni materiale è in grado di assorbire in modo più efficiente determinate lunghezze d'onda rispetto ad altre. I più comuni sistemi SLS che processano polimeri utilizzano come sorgente di radiazione un laser a CO₂ con una lunghezza d'onda di 10,6 μm, che risulta essere quella tipicamente assorbita dalla maggior parte dei materiali polimerici che sono costituiti da composti alifatici (C-H) aventi modi di vibrazione nella regione IR corrispondente a tale lunghezza d'onda. Il fatto che questi materiali presentino un elevato coefficiente di assorbimento in corrispondenze della lunghezza d'onda dei laser impiegati nel processo SLS, fa sì che richiedano meno energia per fondere [26].

Per quanto riguarda la trasmissione della radiazione laser, si desidera che questa raggiunga in parte il layer sinterizzato in precedenza in modo da garantire una buona adesione tra gli strati ed evitare la loro delaminazione. Nel caso in cui il materiale abbia scarsa capacità di assorbire e trasmettere la radiazione, si può aumentare la potenza del laser, che non dovrà essere comunque troppo elevata per non rischiare di degradare il polimero [6].

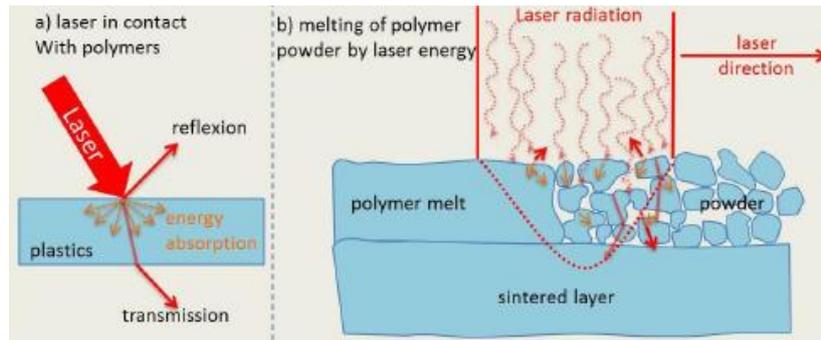


Figura 2.9 Effetto delle proprietà ottiche nel processo SLS.

Per quanto riguarda la riflessione, le proprietà ottiche sono influenzate dalla forma del materiale che riceve la radiazione. Le polveri sono in grado di riflettere una parte maggiore di radiazione rispetto al materiale massivo in quanto presentano un gran numero di bordi che implicano variazioni degli indici di rifrazione. Tuttavia, la maggior parte di questa radiazione viene continuamente riflessa negli spazi tra le particelle che formano il letto di polvere attraverso fenomeni di propagazione noti come “scattering multiplo”. In questo modo aumenta il percorso della radiazione, con conseguente maggior assorbimento di energia da parte delle polveri rispetto allo stesso materiale in forma massiva [26]. Questo fenomeno è rappresentato graficamente in Figura 2.10.

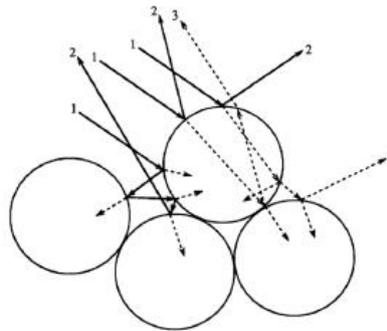


Figura 2.10 Rappresentazione grafica del fenomeno di scattering multiplo [26].

2.2.3.4 Proprietà Reologiche

Per avere un'adeguata coalescenza tra le particelle polimeriche ed ottenere oggetti completamente densi nel processo SLS, sono necessarie una bassa viscosità del polimero allo stato fuso e una tensione superficiale sufficientemente alta. La bassa viscosità senza l'applicazione di sforzi di taglio (“zero-shear rate viscosity”) è fondamentale in questo processo perché, a differenza dello stampaggio ad iniezione, non viene applicata pressione durante la realizzazione dell'oggetto. In Figura 2.11 è mostrato l'effetto della viscosità del polimero su un oggetto prodotto con polveri di PA12. Per alte viscosità (immagine a destra) si osservano molte imperfezioni ed una scarsa qualità dell'oggetto finale. Questo è quello che succede quando si processano polimeri amorfi con SLS perché la loro viscosità è troppo elevata e non consente una corretta coalescenza tra le particelle polimeriche: gli oggetti stampati sono quindi fragili e porosi. [6]. Per basse viscosità del fuso (immagine a sinistra), si osserva invece una qualità dell'oggetto molto più elevata.

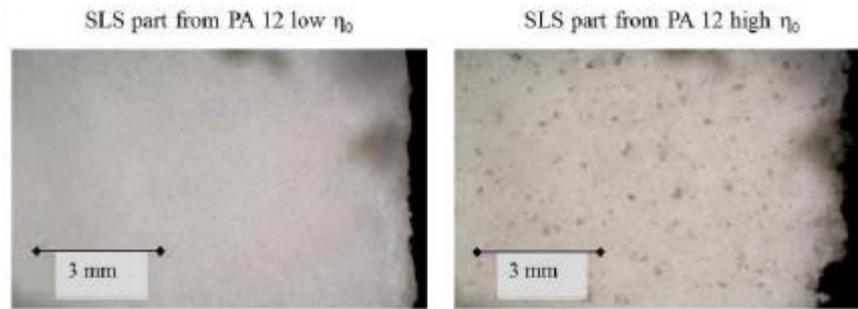


Figura 2.11 Sezione trasversale di un oggetto in PA12 stampato con bassa ed alta viscosità del fuso.

2.2.3.5 Riutilizzo della polvere

Teoricamente, la polvere polimerica che non viene consolidata durante il processo di sinterizzazione laser (ad es. polvere di supporto), potrebbe essere riutilizzata nei job successivi. In realtà, queste polveri durante il processo sono esposte per molte ore a carichi termici molto elevati (a temperature vicine alla fusione) e successivi raffreddamenti lenti fino a temperatura ambiente, che provocano l'invecchiamento della polvere polimerica, alterandone così le proprietà termiche e reologiche e influenzando in modo negativo la capacità del materiale di poter essere riprocessato nelle lavorazioni successive [27].

A causa degli elevati costi delle polveri per SLS e della necessità di ridurre al minimo gli sprechi, non è pensabile utilizzare per ogni job materiale “vergine”. È quindi consigliato riutilizzare la polvere non consolidata dal laser durante il processo, la quale è costituita dalla polvere di supporto (“powder cake”) e da quella in eccesso raccolta all'interno dei contenitori laterali di overflow. Tuttavia, per la maggior parte dei materiali, non è attualmente possibile riutilizzare il 100% di polvere già usata in quanto questo porterebbe a una finitura superficiale scadente, nota come “buccia di arancia”, a maggiori ritiri e al peggioramento delle proprietà meccaniche dei componenti prodotti con l'aumentare dei cicli di riutilizzo [8]. La percentuale di polvere che può essere riutilizzata è nota come *refresh rate*, è specifica per ogni polimero e rappresenta il rapporto tra la polvere “vergine”, la polvere di supporto e la polvere in eccesso contenuta nell'overflow. Spesso questo rapporto è di 1:1:1 [26].

Tra i materiali polimerici, le poliammidi risultano essere particolarmente suscettibili all'invecchiamento a causa della temperatura alla quale vengono processate che causa reazioni di post-condensazione e un aumento del peso molecolare [8]. La maggior parte degli studi sul deterioramento delle polveri durante la sinterizzazione laser sono stati quindi effettuati sulla PA12.

Ziegelmeier et al. [27] hanno invece studiato l'invecchiamento di polveri di poliuretano termoplastico (TPU), dimostrando che con l'aumentare dei cicli di lavorazione si hanno lievi variazioni del peso molecolare, dovute alla scissione della catena polimerica causata da stress termici. Il cambiamento nel peso molecolare ha portato a una riduzione della viscosità del fuso polimerico, consentendo di ottenere componenti meno porosi ma con un allungamento a rottura dopo prove di trazione inferiore. Inoltre è stata osservata una significativa riduzione della densità apparente delle polveri, dovuto al cambiamento della distribuzione granulometrica delle polveri, che potrebbe influire sulla processabilità del materiale. Dagli studi fatti si sono comunque evidenziate buone prestazioni complessive in termini di durata della polvere [27].

2.2.4 Parametri del processo SLS e loro effetto

I principali parametri coinvolti nel processo di sinterizzazione laser e la loro definizione sono riportati nella Tabella 2.4.

Tabella 2.4 Parametri del processo SLS [27].

Parametro	Descrizione
Potenza del laser	Potenza applicata dal laser per la scansione di ogni strato
Velocità di scansione	Velocità con cui si muove il fascio laser
Hatching distance	Distanza tra scansioni laser successive
Numero di scansioni	Numero di passaggi effettuati dal laser per ogni strato
Strategia di scansione	Percorso eseguito dal laser per la scansione di ogni strato
Spessore dello strato	Distanza con cui la piattaforma di costruzione si abbassa per distribuire un nuovo strato di polvere
Temperatura di costruzione	Temperatura della camera di processo e/o del letto di polveri

Il successo del processo di sinterizzazione laser è fortemente influenzato dalla qualità con cui avviene l'interazione tra il laser e la polvere; per questo risulta molto importante monitorare la quantità di energia che viene fornita dal fascio laser. Per quantificare questa energia, viene spesso utilizzata una relazione semplificata tra diversi parametri di processo, descritta dal cosiddetto numero di Andrew, indicata anche come *densità di energia per unità di area* (E_A), mostrata nell'equazione 1:

$$E_A = \frac{P_L}{v_s \cdot H} \quad (1)$$

dove E_A è la densità di energia per unità di area, P_L è la potenza del laser, v_s è la velocità di scansione e H è la hatching distance. Questa relazione rappresenta la potenza nominale introdotta sulla superficie del letto di polvere dal laser, indipendentemente dal materiale [27]. Modificando la potenza del laser, la velocità di scansione e la hatching distance cambierà la densità di energia per unità di area fornita alle polveri e di conseguenza la qualità e le proprietà degli oggetti stampati [8]. In particolare, un incremento dell'energia determina un aumento della densità e della resistenza a trazione dell'oggetto fino a un certo valore, oltre il quale queste proprietà peggiorano a causa della degradazione del polimero. Tuttavia, se la potenza del laser è troppo elevata, tra gli strati di materiale si formano sollecitazioni di taglio a causa dell'instabilità del fuso polimerico, che provocano la distorsione dell'oggetto [8].

La *hatching distance*, ossia la distanza tra una linea di scansione e quella successiva, influenza la qualità dell'oggetto sinterizzato. Si è riscontrato che, a parità di densità di energia, riducendo questo parametro si ottengono oggetti più densi perché, mentre il laser esegue la scansione, si sovrappone alla linea precedente, esponendo ciascun punto del letto di polvere a molteplici irradiazioni. Per consentire questo, solitamente si consiglia una hatching distance 3-4 volte più piccola del raggio laser [8].

Aumentando la *velocità di scansione* del laser, a parità di densità di energia, si ha una riduzione delle proprietà meccaniche perché le polveri polimeriche, a causa dei cicli termici più rapidi, non hanno il tempo sufficiente per coalescere, riducendo la densità finale dell’oggetto [26].

Un altro parametro fondamentale per il processo di sinterizzazione laser è la *temperatura del letto di polvere*. In particolare esiste una relazione lineare tra densità di energia del laser e temperatura del letto di polvere: più aumenta la temperatura del letto e più migliora la densificazione dell’oggetto [8]. Se però la temperatura del letto di polveri è troppo elevata si va incontro a fenomeni di invecchiamento del polimero, che influenza la riciclabilità della polvere [34]. In generale viene impostata una temperatura del letto di polveri vicina alla temperatura di fusione del polimero per ridurre la potenza del laser richiesta per il consolidamento della polvere e per ridurre i fenomeni di “curling”, come già descritto nei paragrafi precedenti [8].

2.3 Metodo di lavoro utilizzato

La sinterizzazione laser è un processo in cui è difficile determinare in maniera esatta la temperatura di produzione e i parametri di processo per un dato polimero o composito, in quanto i fenomeni fisici coinvolti (l’assorbimento e trasferimento di calore, i cambiamenti di fase e la sinterizzazione tra polveri adiacenti) sono molto complessi [36].

Quando si devono sperimentare nuovi materiali in un processo SLS, l’approccio generale per la scelta della temperatura di produzione si basa su criteri qualitativi come l’ispezione visiva del letto di polvere [37]. Per ottimizzare i parametri di produzione dell’oggetto, invece, si utilizza spesso un metodo empirico che consiste in tentativi iterativi, in cui viene modificato un parametro per volta, valutandone l’effetto sulle proprietà del pezzo attraverso test sperimentali meccanici e termici [37].

Entrambe le strategie, quella per la scelta della temperatura di lavorazione e quella per l’ottimizzazione dei parametri di processo per ottenere le migliori proprietà meccaniche, richiedono molto tempo e sono estremamente costose per via del costo dei materiali oggetto di studio, della loro capacità di poter essere riutilizzati solo in parte e delle piccole dimensioni delle macchine SLS disponibili sul mercato [36,37]. Per questi motivi risulta molto più utile definire un metodo teorico e non empirico per prevedere la temperatura di produzione e per identificare una finestra ottimale di parametri di processo da applicare nello studio di nuovi materiali per SLS, prima di passare alla fase di produzione in macchina. In questo modo viene ridotta la quantità di campioni da produrre e testare per ottimizzare le proprietà del materiale [37], riducendo conseguentemente tempi e costi del processo di sviluppo.

In letteratura sono presenti numerosi metodi di ottimizzazione dei parametri per il processo SLS. Quello attualmente più completo e pratico è stato introdotto da Vasquez et al. [35] nei suoi studi sulla PA12, il quale ha studiato un parametro introdotto precedentemente da Starr et al. [56] e chiamato *Energy Melt Ratio (EMR)*. Vasquez et al. [35] hanno messo in relazione questo parametro con l’identificazione di una “regione di sinterizzazione stabile” (SSR), ossia una finestra di temperature compresa tra la temperatura di fusione e quella di inizio degradazione del materiale, all’interno della quale è necessario processare il materiale. Prevedere questo intervallo di temperature permetterebbe di guidare l’operatore nella scelta della temperatura di lavorazione e dei parametri di processo ideali per ottenere una completa ed efficace sinterizzazione delle polveri, raggiungendo le massime proprietà meccaniche degli oggetti prodotti [35, 37]. Combinando quindi il parametro EMR con l’individuazione della SSR si andrebbero a ridurre in modo significativo il numero di prove sperimentali per lo sviluppo ed ottimizzazione di nuovi materiali.

Nel seguito vengono introdotti i parametri necessari per implementare il metodo con le loro formulazioni matematiche e i processi fisici che descrivono.

Durante il processo SLS, il laser colpisce aree ben definite del letto di polvere, provocando la fusione selettiva del materiale. Durante questa fase, il laser trasferisce alla polvere una certa quantità di energia rappresentata dal parametro *densità di energia per unità di volume* (E_V), descritto nell’equazione 2:

$$E_V = \frac{P \cdot S}{y \cdot v_B \cdot z} \left[\frac{J}{mm^3} \right] \quad (2)$$

dove:

- P = Potenza del laser [W];
- S = Numero di scansioni dello stesso strato;
- y = Hatching distance [mm];
- v_B = Velocità di scansione [mm/s];
- z = Spessore dello strato [mm];

Dal punto di vista del materiale, l'energia teorica necessaria per fondere un singolo strato di polvere (E_m) è descritta nell'equazione 3:

$$E_m = [C_p(T_m - T_b) + h_f] \cdot (Q) \cdot (\varphi) \left[\frac{J}{mm^3} \right] \quad (3)$$

dove:

- C_p = Calore specifico [J/g·K];
- T_m = Temperatura di fusione [°C];
- T_b = Temperatura del letto di polvere [°C];
- h_f = Entalpia di fusione [J/g];
- Q = Densità del materiale [g/cm³];
- φ = Densità di impaccamento (o *tap density*).

Il parametro EMR è dato dal rapporto tra l'energia applicata dal laser (E_v) e l'energia teoricamente richiesta per fondere un'unità di volume di polvere (E_m) ed è riportato nell'equazione 4:

$$EMR = \frac{E_v}{E_m} = \frac{\frac{P \cdot S}{y \cdot v_B \cdot z}}{[C_p(T_m - T_b) + h_f] \cdot (Q) \cdot (\varphi)} \quad (4)$$

Questo rapporto è al momento il parametro più completo che mette in relazione i parametri di processo, presenti nel termine al numeratore, con le proprietà del materiale presenti nel termine al denominatore.

Un alto valore di EMR indica che viene fornita molta più energia di quanta teoricamente richiesta per fondere il materiale [35], ma non necessariamente che i parametri di processo usati siano ideali perché potrebbero causare la degradazione del polimero e/o la deformazione dei pezzi.

Il metodo utilizzato da Vasquez et al. [35] per ottimizzare i parametri di processo per polveri di PA12, e riprodotto anche in questo lavoro di tesi, consiste nel determinare il **limite inferiore** della finestra di lavoro in termini di densità di energia fornita dal laser per unità di volume (E_v): questo valore, ottenuto ponendo il parametro EMR=1, è pari all'energia teorica necessaria alla fusione del singolo strato (E_m), descritta dall'equazione 3:

$$E_m = C_p(T_m - T_b) + h_f \cdot (Q) \cdot (\varphi) \quad (3)$$

I termini che costituiscono l'equazione 3 descrivono il processo di fusione del materiale e vengono ottenuti sperimentalmente attraverso una serie di analisi termiche e fisiche sulla polvere. In particolare, C_p è il calore specifico del materiale allo stato solido ossia della polvere, ricavabile da una prova DSC in modalità step-scan; T_m è la temperatura di fusione ricavabile anch'essa dall'analisi DSC; T_b è la temperatura del letto di polvere che viene ricavata attraverso test preliminari in macchina; h_f è l'entalpia di fusione (area sottesa al picco di

fusione) ricavabile dalla curva DSC; Q è la densità della polvere determinabile con la picnometria ed infine ϕ è la densità di impaccamento della polvere, ottenibile da prove di tap density.

In seguito si ricava il **limite superiore** della finestra di lavoro, rappresentato dalla densità di energia fornita dal laser per unità di volume che induce la degradazione delle polveri polimeriche come descritto dall'equazione 5:

$$E_{Deg} = \left[(T_{DegOnset} - T_m) C_p + \frac{E_A}{M_w} \right] Q \quad (5)$$

I termini che costituiscono l'equazione 5 descrivono il processo di degradazione termica del materiale e vengono ottenuti attraverso una serie di analisi termiche e fisiche sulla polvere. In particolare, $T_{DegOnset}$ è la temperatura di inizio degradazione, ricavabile da un'analisi TGA in corrispondenza di una perdita di peso dell'1%; T_m è la temperatura di fusione ricavata dal picco di fusione della curva DSC; C_p è il calore specifico del materiale allo stato liquido ricavabile da un'analisi DSC in modalità step-scan; E_A è l'energia di attivazione per la degradazione termica del materiale che viene determinata con il metodo Kissinger a partire da analisi TGA a diverse velocità di riscaldamento; M_w è il peso molecolare del polimero ed infine Q è la densità della polvere ricavabile con la picnometria.

Una volta definiti il limite inferiore (E_m) e superiore (E_{Deg}), si ottiene una finestra di lavoro all'interno della quale potrà essere condotto il processo di sinterizzazione del materiale e dalla quale non si dovrà uscire; infatti, per valori di densità di energia al di sotto del limite inferiore, il materiale non sarebbe in grado di fondere, mentre sopra il limite superiore, il materiale degraderebbe. Definita quindi la finestra di lavoro si realizzano provini di trazione con differenti densità di energia del laser, variando i parametri di processo [35].

Per ottenere migliori proprietà meccaniche, i parametri vengono variati in modo da mantenersi sempre nella seconda metà della finestra di lavoro, ossia verso densità di energia più alte. Infatti, il successo di un processo SLS sembra essere influenzato dalle proprietà ottiche e reologiche delle polveri. Le polveri non assorbono tutta la radiazione laser e il coefficiente di assorbimento cambia a seconda del polimero usato. Ad esempio, in uno studio di Laumer et al. [51] si è verificato che la polvere di PA12 ha un assorbimento della radiazione laser del 90%, mentre il polietilene non arriva al 70%. Inoltre, per basse densità di energia del laser, le particelle fondono ma la viscosità del polimero è troppo alta e la cinetica di sinterizzazione è troppo lenta per far in modo che le particelle si uniscano. Per garantire la coalescenza delle polveri e ottenere provini completamente densi è necessario quindi aumentare la densità di energia spingendosi verso la parte più alta della finestra [52].

In letteratura esistono diversi studi in cui è stato utilizzato questo metodo con successo. Vasquez et al. [35] lo ha applicato alla PA12, determinando i limiti superiore (E_{Deg}) ed inferiore (E_m) della finestra di lavoro e l'*Energy Melt Ratio* richiesto per la degradazione EMR_D , dato dal rapporto tra l'energia utilizzata nel processo e E_m .

Per esplorare i possibili effetti della degradazione termica del materiale indotta dal processo, sono stati realizzati diversi provini di trazione variando la potenza del laser in un certo range fino ad un valore tale da indurre la degradazione del polimero, riportando poi su grafici i dati sulle proprietà di trazione quali modulo di Young, resistenza alla trazione e allungamento a rottura, in funzione dell'EMR come mostrato nelle figure 2.12, 2.13 e 2.14. Per ogni grafico inoltre si è riportato il valore di EMR_D oltre il quale il polimero inizia a degradare.

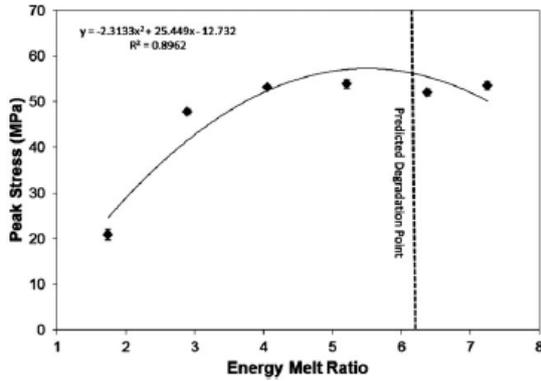


Figura 2.12. Resistenza a trazione per PA12 [35]

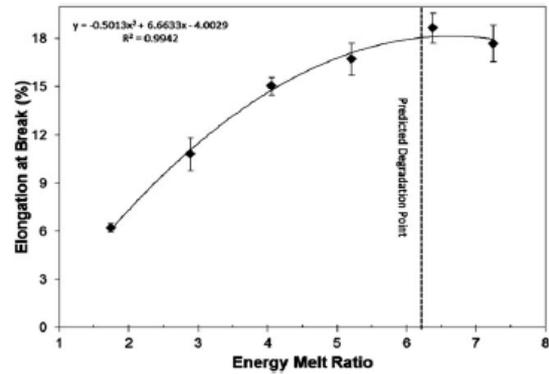


Figura 2.13. Allungamento a rottura per PA12 [35]

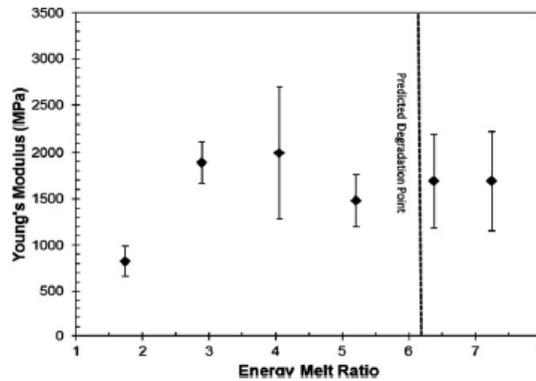


Figura 2.14. Modulo di Young per PA12 [35]

Dai grafici delle figure 2.12 e 2.13, si vede che all’aumentare del parametro EMR, inizialmente si ha un incremento delle proprietà meccaniche fino a raggiungere valori ottimali, dovuto alla maggiore energia termica trasferita alla PA12 che si traduce in un aumento della temperatura e dell’efficienze del processo di sinterizzazione della polvere. Nella parte alta della finestra di lavoro si osservano delle riduzioni delle proprietà meccaniche in prossimità o in corrispondenza del valore EMR_D che causa l’inizio della degradazione del materiale. Nel grafico 2.14 invece è possibile notare come i valori massimi di modulo di Young siano raggiunti nella parte centrale della finestra di lavoro, anche se la dispersione dei dati sperimentali è significativa. In ogni caso le migliori proprietà meccaniche si ottengono quando la densità di energia è inferiore a E_{Deg} , confermando l’esistenza di una "regione di sinterizzazione stabile" compresa tra la fine della fusione e l’inizio della decomposizione del materiale e dimostrando quindi nella pratica la validità del metodo. Si ritiene che i materiali con una finestra di processo più ampia siano i candidati migliori per la tecnologia SLS [35].

Yuan et al. [36] hanno invece sperimentato questo approccio teorico per valutare la processabilità e prevedere i parametri di processo di polveri di PA12 rivestite con 0,5% in peso di nanotubi di carbonio (CNT) e facendo un confronto con le polveri di PA12 pure [36].

Al fine di sinterizzare efficacemente le polveri polimeriche e prevenire la degradazione termica del polimero, l'energia fornita dal laser deve soddisfare la relazione:

$$E_m < E_{vol} \cdot \alpha_{critico} < E_{Deg} \quad (6)$$

dove E_{vol} è la densità di energia del laser per unità di volume; $\alpha_{critico}$ è il coefficiente di assorbimento termico critico delle polveri polimeriche esposte al calore del laser. Il parametro $E_{vol} \alpha_{critico}$ è invece il valore minimo di densità di energia necessaria a fondere e sinterizzare efficacemente le polveri polimeriche nel processo SLS.

È stato quindi valutato α_{critico} sia per le polveri di PA12 sia per il composito PA12/CNT secondo il rapporto $\alpha_{\text{critico}} = E_m/E_{\text{vol}}$. Grewell et al. [57] hanno evidenziato, in uno studio sulla saldatura laser delle poliammidi, che campioni massivi di PA assorbivano il 20% di energia del laser; Yuan et al. [36] hanno trovato valori di assorbimento α_{critico} simili per le polveri di PA12 (19,4%). Inoltre, dall’analisi della microstruttura dei provini di PA12/CNT, gli autori hanno riscontrato che superato un certo valore critico di energia del laser ($E_{\text{area critical}}$) i provini risultavano completamente densi e, grazie alla presenza dei nanotubi di carbonio, l’energia del laser assorbita dalle polveri arrivava al 22% [36].

Riportando le proprietà meccaniche, quali resistenza a trazione e allungamento a rottura in funzione dei valori di densità di energia del laser (Figura 2.15) ed indicando il valore critico oltre il quale si ha la completa sinterizzazione del materiale ($E_{\text{area critical}}$), si vede che queste proprietà tendono a stabilizzarsi per energie superiori perché le polveri polimeriche sono state completamente fuse e consolidate senza raggiungere il punto di degradazione. Tuttavia, se l’energia del laser è inferiore al valore critico, le prestazioni meccaniche diminuiscono significativamente a causa dell’insufficiente fusione e coalescenza delle particelle [36].

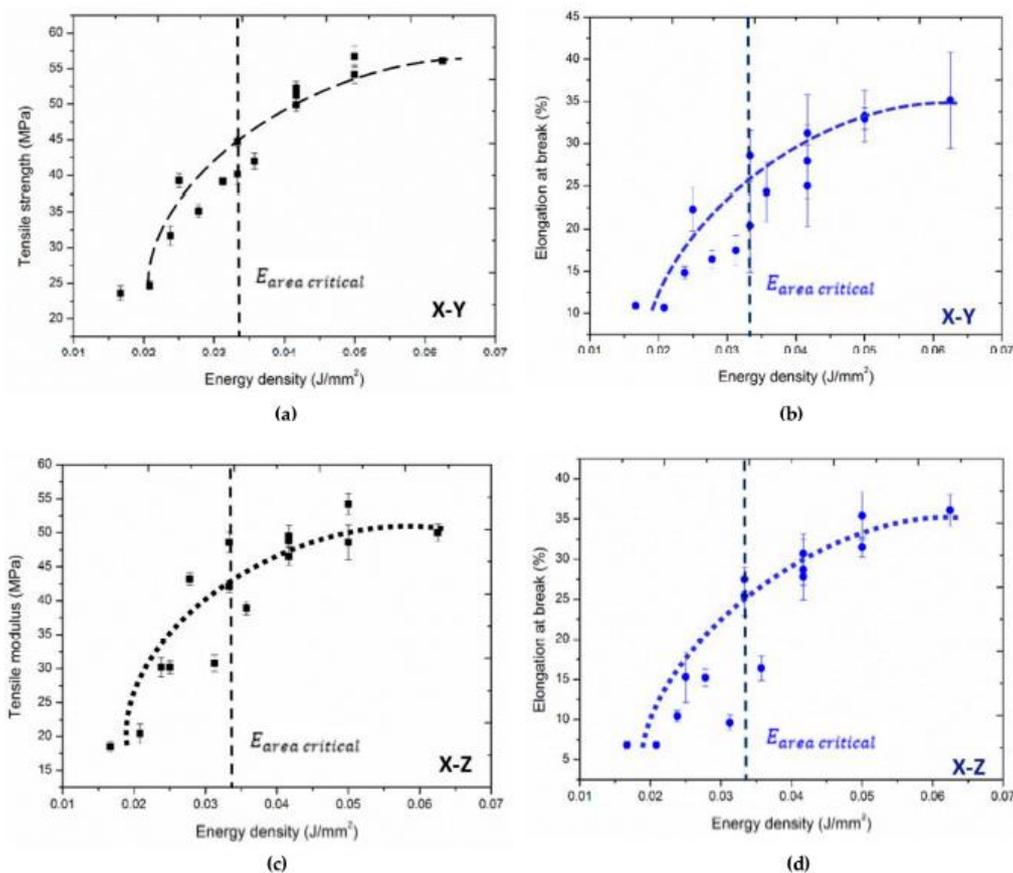


Figura 2.15. Effetto della densità di energia su (a) resistenza a trazione e (b) allungamento a rottura di campioni di PA12/CNT lungo il piano X-Y; (c) resistenza a trazione e (d) allungamento a rottura lungo il piano X-Z [35].

Infine, Beretta et al. [37] hanno utilizzato questo metodo teorico su polimeri ad alta temperatura come il poli-etero-chetone (PEK) e poli-etero-etero-chetone (PEEK) per prevedere la temperatura del letto di polveri e l’insieme di parametri di processo ottimali per questi nuovi materiali, riducendo in questo modo la fase sperimentale (“trial & error approach”). Questo è un vantaggio significativo soprattutto nella riduzione dei costi di sviluppo del materiale poiché PEK e PEEK sono polimeri aventi un costo unitario molto elevato [37]. I materiali usati per verificare la validità del metodo nella previsione della temperatura del letto di polvere sono stati: due tipi di PEEK (PEEK 150PF e PEEK 450PF), un PEK (PEK HP3), una PA12 (2200) e una PA11 (PA1101). La previsione dei parametri di processo ottimali è stata effettuata invece solo sul PEEK 450PF valutando la regione di sinterizzazione stabile e calcolando i valori ottimali del rapporto EMR. Il range di temperature corrispondenti alla regione di sinterizzazione stabile è risultato pari a 250°C e rappresenta l’intervallo di temperature all’interno del quale avviene la fusione e il consolidamento del polimero senza

arrivare alla sua degradazione. Il valore di EMR che causa la degradazione del materiale (EMR_D), calcolato per una perdita di peso dell'1% secondo l'equazione 5, corrisponde ai parametri di processo del campione 3 (Build 3) il quale però ha valori di resistenza a trazione inferiori rispetto a quelli dei provini prodotti con energie più elevate. Non c'è quindi una buona correlazione tra l'energia prevista per la degradazione del materiale e le sue proprietà meccaniche (Fig. 2.16). Probabilmente questo significa che il limite di degradazione calcolato per una perdita di peso dell'1% è una soglia troppo rigorosa per la sinterizzazione di materiali polimerici ad alta temperatura e, come si vede in Fig. 2.16, la finestra di lavoro è troppo piccola per avere un impatto significativo sulle prestazioni meccaniche dei componenti [37].

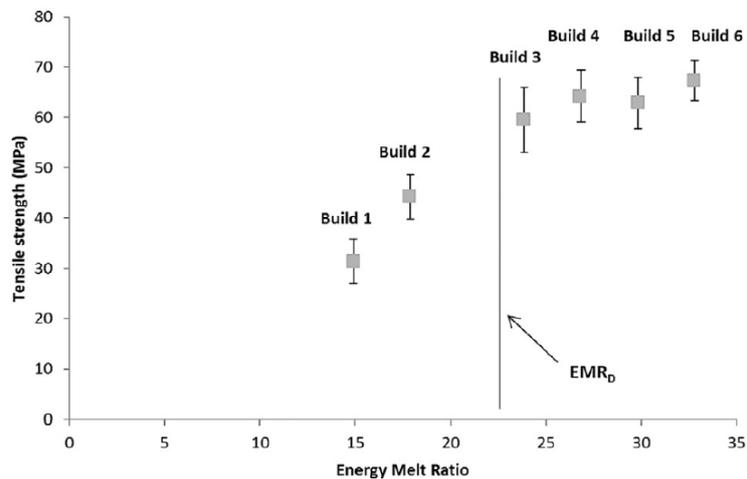


Figura 2.16. Influenza della densità di energia sulla resistenza a trazione di campioni di PEEK 450 PF realizzati per sinterizzazione ad alta temperatura [37]

Da questo lavoro si è quindi riscontrato che il parametro EMR ha una validità parziale per la previsione di parametri di processo ottimali nella sinterizzazione laser di polimeri ad alta temperatura in quanto non è possibile prevedere con accuratezza la degradazione termica del polimero e la sua influenza sulle prestazioni meccaniche dei campioni sinterizzati [37].

Il metodo teorico descritto nel presente paragrafo è stato utilizzato in questa tesi, applicandolo a due diversi materiali: una poliammide 12 con fibre di carbonio (PA12/CF) ed un polipropilene (PP).

3. Materiali e Metodi

L'attività di ricerca sviluppata in questo lavoro di tesi è finalizzata alla sperimentazione di un metodo di lavoro, adottato per i due materiali polimerici oggetto di questo studio, che permette di stabilire a priori (ovvero in alternativa alla conduzione di prove sperimentali) le modalità con cui essi possono essere processati con successo tramite la tecnologia SLS. In particolare, nel presente capitolo sono descritti i materiali utilizzati, le modalità di realizzazione dei campioni e le tecniche di analisi utilizzate per la loro caratterizzazione.

3.1 Materiali utilizzati

I materiali oggetto della presente attività di ricerca, adottati nel processo SLS sono stati:

- Poliammide 12 rinforzata con fibre di carbonio (PA12/CF) in polvere;
- Polipropilene (PP) in polvere.

3.1.1 Poliammide 12 rinforzata con fibre di carbonio (PA12/CF) in polvere

La Poliammide 12, o Nylon 12, fa parte della famiglia delle poliammidi ed è un materiale polimerico semicristallino con formula chimica descritta in Fig. 3.1:

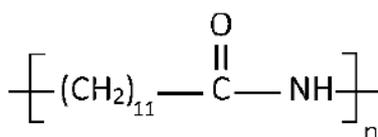


Figura 3.1. Formula chimica della poliammide 12

Questo polimero è composto da monomeri di acido ω-aminolaurico o laurilattame, ognuno dei quali composto da 12 atomi di carbonio, da cui il nome poliammide 12. Può essere prodotta in due modi: per policondensazione dell'acido ω-aminolaurico avente due gruppi funzionali, un'ammina e un gruppo carbossilico; oppure tramite polimerizzazione per apertura di anello del laurilattame e quest'ultima modalità è quella più utilizzata per la produzione commerciale.

Nel presente lavoro di tesi è stata utilizzata una Poliammide 12 rinforzata con fibre di carbonio *AdSint® PA12 CF* [54], venduta dall'azienda Advanc3D. L'azienda ha comprato la polvere di PA12 dall'azienda Arkema e l'ha miscelata con fibre di C. La PA12 è stata prodotta da Arkema secondo il brevetto US 2005/0197446 A1 [48], che descrive un metodo di preparazione di polveri di poliammide mediante polimerizzazione anionica del laurilattame in soluzione, in un solvente del lattame, dove la polimerizzazione avviene per apertura dell'anello del lattame [49].

Il produttore garantisce che gli oggetti finali prodotti tramite SLS con la polvere *AdSint® PA12 CF* hanno un'eccellente rigidità, elevata resistenza a trazione e agli urti, rendendoli adatti per applicazioni che richiedono leggerezza, conduttività e come alternativa ai materiali metallici. Secondo l'azienda, le sue eccellenti proprietà meccaniche sono dovute all'orientamento delle fibre e rendono la polvere adatta per applicazioni automobilistiche e aerospaziali. In Tab. 3.1 sono riassunte le specifiche tecniche della polvere.

Tabella 3.1. Specifiche tecniche della polvere *AdSint® PA12 CF*

PROPRIETÀ GENERALI	Diametro medio particelle	38 μm
	Dimensione massima particelle	100 μm
	Densità del pezzo a 23°C	1,06 ± 0,05 g/cm ³
	Peso molecolare [53]	129196 g/mol

PROPRIETÀ TERMICHE	Temperatura di fusione	182 ± 2 °C
	Temperatura di transizione vetrosa	40 ± 2 °C
PROPRIETÀ MECCANICHE	Resistenza a trazione	58 ± 1 MPa
	Modulo elastico a trazione	3360 ± 100 MPa
	Allungamento a rottura	11 ± 2 %

3.1.2 Polipropilene (PP) in polvere

Il polipropilene (PP) è tra le poliolefine più importanti per quanto riguarda le applicazioni. È un polimero termoplastico che, a seconda delle condizioni adottate durante la polimerizzazione, può avere diverse tatticità, ossia le unità monomeriche di cui è costituito possono assumere configurazioni spaziali diverse. Le singole unità monomeriche infatti possono essere orientate tutte nello stesso modo (polipropilene isotattico), in modo disordinato e casuale (polipropilene atattico) oppure in modo ordinato con i gruppi metilici disposti alternativamente da un lato e dall'altro della catena polimerica principale (polipropilene sindiotattico). Il materiale più interessante dal punto di vista commerciale è quello isotattico, un polimero semicristallino che presenta una densità di 0,9 g/cm³ e temperatura di fusione superiore a 165°C. La sua configurazione regolare permette al polimero di avere un'elevata cristallinità alla quale corrispondono migliori caratteristiche chimiche, fisiche e meccaniche. Esso viene ottenuto partendo dal propilene tramite polimerizzazione stereospecifica, attraverso processi di catalisi eterogenea in presenza di catalizzatori specifici. La polimerizzazione può avvenire in sospensione, in soluzione o in fase vapore. La formula chimica del polipropilene è rappresentata in Fig. 3.2.

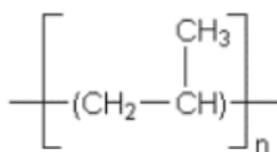


Figura 3.2. Formula chimica del polipropilene.

Il polipropilene utilizzato in questo lavoro di tesi è la polvere *AdSint® PP flex*, venduta dall'azienda Advanc3D [55]. L'azienda lo ha sviluppato in alternativa alla poliammide per il processo SLS ed è caratterizzato da un'eccellente plasticità, un maggiore allungamento a rottura, basso assorbimento di umidità e buona durabilità, caratteristiche che consentono di utilizzarlo in diversi settori quali industria automobilistica, elettrica e sportiva, nella sanità e per prodotti ortopedici. In Tab. 3.2 sono riassunte le principali caratteristiche tecniche della polvere.

Tabella 3.2. Specifiche tecniche della polvere AdSint® PP flex

PROPRIETÀ GENERALI	Dimensione media delle particelle	67-77 μm
	Densità di impaccamento della polvere	0,33 ± 0,05 g/cm ³
	Densità del pezzo a 23°C	0,89 ± 0,05 g/cm ³
	Peso molecolare [60]	7000 – 8000 g/mol
PROPRIETÀ TERMICHE	Temperatura di fusione	139 ± 2 °C
	Temperatura di cristallizzazione	104 ± 2 °C
PROPRIETÀ MECCANICHE	Modulo elastico a trazione	1400 ± 100 MPa
	Resistenza a trazione a snervamento	29 ± 1 MPa
	Resistenza a trazione a rottura	25 ± 1 MPa
	Allungamento a rottura	50 ± 10 %

3.2 Caratterizzazione termica

3.2.1. Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC) è una tecnica di analisi che misura la differenza di flusso termico necessario per mantenere un campione ed un riferimento alla stessa temperatura quando entrambi sono riscaldati a velocità controllata, nel caso di prove dinamiche, o mantenuti a temperatura costante, nel caso di prove isoterme [50]. Il campione ed il riferimento sono posizionati all'interno di una camera in atmosfera di gas inerte, generalmente azoto, che garantisce uno scambio termico costante ed evita fenomeni ossidativi. Le analisi, in alcuni casi, possono anche essere condotte in aria. Il flusso di calore che interessa campione e riferimento può essere fornito in due modi: una modalità è quella a *compensazione di potenza*, in cui campione e riferimento vengono riscaldati da due forni separati e la differenza di temperatura è nulla. Nel momento in cui si verificano fenomeni esotermici o endotermici nel campione, un circuito di controllo modifica la potenza elettrica in modo da mantenere le due temperature uguali. Un'altra modalità è quella a *flusso termico*, in cui un unico forno riscalda campione e riferimento e la differenza di temperatura tra i due viene convertita successivamente in differenza di potenza [50].

Le misure DSC effettuate in questo lavoro di tesi sono state eseguite con la strumentazione *Pyris 1* dell'azienda *Perkin Elmer* (Fig 3.3) che si presenta con l'interfaccia software *Pyris Manager*. Lo strumento fornisce il flusso termico a campione e riferimento nella modalità a compensazione di potenza ed effettua rampe di riscaldamento e raffreddamento registrando dei termogrammi in cui si riporta il flusso di calore in funzione della temperatura.



Figura 3.3 Strumentazione DSC, Paris 1 della Perkin Elmer

L'analisi DSC è stata effettuata per entrambi i materiali oggetto di studio, in modo da ottenere informazioni sulla temperatura di fusione (al riscaldamento), di cristallizzazione (al raffreddamento), sul calore specifico e sul grado di cristallinità del materiale.

La quantità di polvere che viene analizzata deve essere di circa 10 mg. Questa viene posta all'interno di un crogiolo in alluminio, chiuso da un coperchio dello stesso materiale. Il peso effettivo del campione viene inserito all'interno del software, in modo che i valori del flusso di calore registrato dallo strumento siano normalizzati rispetto alla quantità di campione.

Le prove sono state effettuate in flusso di Argon (30mL/min). Per entrambi i materiali, prima di iniziare l'analisi, si effettua la misura del *Bianco*, ossia si effettua la prova su crogiolo e coperchio senza il campione, impostando lo stesso programma termico che si userà nella successiva prova con il campione. In seguito, alla misura effettuata sul campione viene sottratta la misura del Bianco in modo da eliminare il contributo del crogiolo.

Per ciascun materiale la prova DSC è stata eseguita due volte consecutive: si è effettuato un primo ciclo (primo run) di riscaldamento e raffreddamento, allo scopo di eliminare la storia termica del materiale e ottenere informazioni sul processo produttivo delle polveri; successivamente si è effettuato un secondo ciclo (secondo run) che consiste solo in un riscaldamento. Nel caso della PA12/CF per il primo run è stata impostata una

isoterma ad una temperatura di 100°C per 3 min, seguita da un ciclo di riscaldamento e raffreddamento da 100°C a 230°C a velocità di 10°C/min; per il secondo run è stata impostata l'isoterma seguita da una rampa di riscaldamento da 100°C a 230°C alla stessa velocità. Nel caso del PP invece per il primo run è stata impostata una isoterma ad una temperatura di 30°C per 3 min, seguita da un ciclo di riscaldamento e raffreddamento da 30°C a 200°C a velocità di 20°C/min; mentre per il secondo run è stata impostata l'isoterma seguita da una rampa di riscaldamento da 30°C a 200°C alla stessa velocità. Questa prova viene effettuata per ottenere informazioni sulla fusione e sulla cristallizzazione del materiale, tra cui temperatura di inizio (onset), temperatura di fine (endset), temperatura ed area del picco (da cui è possibile ricavare l'entalpia) per entrambi i fenomeni di fusione e cristallizzazione. Queste informazioni sono utili per determinare la “finestra di sinterizzazione” (SW) di ognuno dei materiali esaminati, ossia il range di temperature tra l'inizio della fusione e l'inizio della cristallizzazione, all'interno del quale è necessario processare il materiale per garantire la sinterizzazione ed evitare da un lato ritiri eccessivi e distorsioni nell'oggetto stampato e dall'altro lato evitare la fusione delle polveri ancor prima del passaggio del laser oppure la degradazione termica del materiale.

La tecnica DSC viene utilizzata anche per determinare il *calore specifico* del materiale in polvere e dello stesso materiale allo stato fuso. Il programma di temperatura che viene impostato comprende una successione periodica di brevi intervalli di riscaldamento seguiti da isoterme, coprendo l'intero range di temperature di interesse (“step-scan DSC”). Lo strumento misura il flusso di calore che terrà conto di due contributi, descritti dall'equazione (6): il contributo termodinamico del materiale (descritto dal primo termine dell'equazione) e il contributo cinetico del campione durante il riscaldamento (descritto dal secondo termine dell'equazione):

$$\text{Heat Flow} = C_p \left(\frac{dT}{dt} \right) + f(T, t) \quad (6)$$

dove C_p rappresenta il calore specifico del materiale, dT/dt è la velocità di riscaldamento applicata e $f(T,t)$ è la risposta cinetica del campione. Quando viene eseguita l'isoterma, la velocità di riscaldamento dT/dt è nulla e quindi il flusso di calore del campione sarà descritto esclusivamente dal termine cinetico.

Per ciascun materiale è stato impostato un programma di temperatura che comprende un riscaldamento ad una velocità di 10°C/min alternato ad un'isoterma di 1 min ogni 5°C ed è stata effettuata prima una misura del Bianco e poi una misura sul campione allo stato solido (polvere) e allo stato fuso.

Gli intervalli di temperatura all'interno dei quali sono state eseguite le prove sono stati: 50°C-170°C per la PA12/CF allo stato solido, 190°C-240°C per la PA12/CF allo stato fuso, 40°C-130°C per il PP allo stato solido e 150°C-200°C per il PP allo stato fuso.

Per ciascuno step di temperatura, ossia per ciascuna isoterma, si calcola il calore specifico tramite la relazione (7):

$$\text{Calore specifico} = \frac{DQ_{camp} - DQ_{bianco}}{\text{Peso campione}} \left[\frac{J}{g \cdot ^\circ C} \right] \quad (7)$$

dove DQ_{camp} è la differenza di flusso di calore del campione durante l'isoterma (tra la T_{max} prima della discesa e la T_{min} dopo la discesa); DQ_{bianco} è la differenza di flusso di calore del bianco durante l'isoterma; *Heating rate* è la velocità di riscaldamento impostata nel programma termico e il *Peso campione* è il peso del campione impostato nel software.

Il valore del calore specifico del materiale in polvere usato nella formula per il calcolo dell'energia necessaria a fondere un layer (E_m) sarà quello corrispondente alla temperatura a cui lavorerà la macchina SLS, mentre quello del materiale allo stato fuso, usato nella formula per il calcolo dell'energia che porta alla degradazione (E_{Deg}), è la media tra l'intervallo di temperature considerato nella prova.

Infine, la prova DSC è stata utilizzata per ottenere una stima della percentuale di fase cristallina presente nelle polveri e nei campioni stampati per SLS. Il grado di cristallinità è stato dunque determinato a partire dall'entalpia di fusione ΔH_m , calcolata tramite software dall'area sottesa al picco di fusione dal primo run della

prova, e dalla frazione f in peso di carica presente nel composito studiato, ricavata dalla TGA. Il calcolo è stato effettuato tramite l'equazione (8):

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H^0 \cdot (1 - f)} \cdot 100 \quad (8)$$

dove χ_c è la percentuale di frazione cristallina presente all'interno della matrice polimerica; ΔH_m è l'entalpia di fusione misurata nella prova sperimentale; ΔH^0 è l'entalpia di fusione di un polimero ideale 100% cristallino; f è la frazione in peso di carica presente all'interno della matrice.

3.2.2 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica è una tipologia di analisi che permette di calcolare la perdita di peso di un campione sottoposto ad un determinato incremento programmato di temperatura o in funzione del tempo. La prova può essere eseguita in un flusso di gas inerte, nel caso si voglia studiare la degradazione termica del materiale, o in un flusso di aria se si vuole studiare la sua ossidazione, ottenendo un termogramma in cui viene misurata la percentuale in peso di materiale residuo (non degradato) in funzione della temperatura o del tempo [50].

L'analisi termogravimetrica è stata effettuata con lo strumento *TGA/SDTA851* della *Mettler Toledo* (Fig. 3.4) con l'ausilio del software *METTLER Star-e* per l'elaborazione dei dati.



Figura 3.4 Strumento *TGA/SDTA85* dell'azienda *Mettler Toledo*

La prova consiste nell'inserire all'interno della fornace presente nella macchina un crogiolo in allumina vuoto (nel caso della misura del Bianco) o contenente il campione di polvere. Lo strumento pesa il campione e dopo aver programmato la rampa termica viene avviata la prova.

Per ciascun materiale sono state effettuate 3 prove in flusso d'aria (50 ml/min) impostando una rampa di temperatura da 25°C a 650°C con velocità di riscaldamento rispettivamente di 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min, precedute da una prova del Bianco alle stesse condizioni, in cui si effettua la misura con crogiolo vuoto. Il tracciato del bianco viene sottratto dalle curve ottenute, che vengono poi normalizzate rispetto al peso di ciascun campione. Inoltre, per ogni curva è stata calcolata la derivata prima, utile per determinare la temperatura di massima degradazione del materiale.

L'analisi TGA è stata effettuata per determinare in entrambi i materiali l'Energia di attivazione (E_A) e la Temperatura di inizio degradazione (T_{onsetDeg}) in corrispondenza dell'1% di perdita di peso della prova effettuata a 10°C/min. Entrambi questi parametri vengono utilizzati per determinare la densità di energia fornita dal laser necessaria ad indurre la degradazione delle polveri polimeriche E_{Deg} (Equazione 5 del capitolo 2). La Temperatura di inizio degradazione è anche utile per stabilire il limite superiore della "regione di

sinterizzazione stabile”, che è la regione compresa tra la fine della fusione (T_{endset} ricavata dalla prova DSC) e l’inizio della degradazione del polimero sottoposto alla radiazione laser.

Per determinare l’Energia di attivazione è stato utilizzato il metodo di Kissinger [35], basato su un’equazione che permette di utilizzare i dati ottenuti da prove TGA per avere una misura dell’energia di attivazione richiesta per la degradazione del materiale. L’equazione proposta è la seguente (9):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = -\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_{max}}\right) + \ln\left(\frac{A \cdot R}{E_A}\right) \quad (9)$$

dove β è la velocità di riscaldamento impostata nella prova, T_{max} è la temperatura a cui osserva una degradazione del 50% del materiale e si ottiene dal picco dalla derivata prima della curva TGA; E_A è l’energia di attivazione, R è la costante dei gas, ed A è un fattore pre-esponenziale.

Questa equazione (9) assume la forma di una retta nel grafico $\ln(\beta/T_{max}^2)$ in funzione di $(1/T_{max})$, la cui pendenza sarà l’energia di attivazione per la degradazione.

In termini operativi, il metodo Kissinger è stato applicato per entrambi i materiali a partire dalle prove TGA alle 3 diverse velocità di riscaldamento, ossia 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min e ricavando per ciascuna prova la temperatura di massimo della derivata prima della curva di degradazione. Riportando su un grafico $\ln(\beta/T_{max}^2)$ in funzione di $(1/T_{max})$ si è ottenuta una retta passante per tre punti, dalla cui pendenza è stata ricavata l’Energia di attivazione.

Inoltre per entrambi i materiali le prove TGA in Argon da 25°C a 800°C ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min hanno consentito di studiare la degradazione termica del materiale in ambiente inerte e, per la PA12/CF, di determinare la quantità di fibre di carbonio presenti.

3.3 Diffrazione di raggi X (XRD)

La Diffrazione di raggi X è stata utilizzata per avere informazioni sulle fasi cristalline presenti nel materiale. L’analisi è stata effettuata utilizzando il diffrattometro di raggi X *Panalytical X’PERT PRO PW3040/60* (Fig.3.5) caratterizzato da un anodo sorgente in Cu e con radiazione Cu-K α . I diffrattogrammi sono stati registrati ed elaborati tramite il software *High Score Plus*.



Figura 3.5 Diffrattometro a raggi X *Panalytical X’PERT PRO PW3040/60*

In Tab. 3.3 sono riportate le specifiche del programma utilizzato per lo svolgimento della prova.

Tabella 3.3 Condizioni di misura delle prove al diffrattometro a raggi X

Posizione iniziale [$^{\circ}2\theta$]	10
Posizione finale [$^{\circ}2\theta$]	70
Passo della scansione [$^{\circ}2\theta$]	0,013
Passo temporale della scansione [s]	30
Tipologia di scansione	Continua
Impostazioni al generatore	40 mA, 40kV
Lunghezza d'onda $K\alpha$ [\AA]	1,5406

3.4 Metodo di produzione dei provini

3.4.1 Stampante SLS Sharebot SnowWhite

Per verificare la processabilità dei due materiali esaminati in questa tesi, è stata utilizzata la tecnologia SLS, il cui principio di funzionamento è stato ampiamente discusso nel paragrafo 2.2.1 del capitolo 2.

La stampante utilizzata è stata la SnowWhite della Sharebot (Fig. 3.6) con tecnologia DLS (Direct Laser Sintering) che sinterizza polveri attraverso un laser CO_2 da 14 Watt. La stampante è compatibile con tutte le principali polveri commerciali attualmente disponibili sul mercato ed è possibile impostare i parametri di stampa attraverso uno schermo touch screen. Viene indicata soprattutto per università e dipartimenti di ricerca per testare nuovi materiali grazie alla possibilità di poter stampare con soli 500 g di polvere e di poter riutilizzare le polveri dopo accurata setacciatura. La stampa avviene in camera calda ed è possibile regolare la temperatura della camera e la temperatura del letto di polvere. A differenza di altre stampanti, quella utilizzata in questo lavoro di tesi non lavora in atmosfera controllata ma in aria e utilizza una lama per distribuire la polvere sulla piattaforma di lavoro prelevandola da contenitori disposti lateralmente rispetto al piano di stampa.



Figura 3.6 Macchina SLS “SnowWhite” dell’azienda Sharebot

In Tab. 3.4 sono riportati i dati tecnici della macchina utilizzata.

Tabella 3.4. Dati tecnici della stampante SnowWhite della Sharebot

Velocità di scansione del laser	fino a 3.500 mm/s
Velocità di stampa in z	35 mm/h
Area di stampa	100x100x100
Spessore layer	0,04 - 0,4 mm

La stampante è dotata di due contenitori di polvere laterali alla piattaforma di stampa e, durante il processo, ogni layer di materiale viene processato prelevando la polvere alternativamente da ognuno dei due contenitori. Nella parte inferiore della macchina sono presenti delle tramogge in cui cade la polvere in eccesso. Durante la stampa la piattaforma di lavoro scende in direzione z, mentre i due contenitori laterali contenenti la polvere si muovono (alternativamente) verso l'alto grazie ad un sistema di pistoni. Al di sopra della piattaforma di lavoro sono presenti 4 lampade alogene che riscaldano il letto di polvere. Alla fine del processo di stampa la polvere in eccesso viene setacciata per essere riutilizzata.

I parametri che possono essere impostati nella macchina sono: velocità di scansione del laser, potenza del laser, spessore del layer, potenza e velocità di scansione del bordo, temperatura della camera o temperatura della polvere, tempo di mantenimento della temperatura (ossia è il tempo in cui la macchina si mantiene alla temperatura di processo prima di iniziare a stampare), tempo di attesa prima di stendere il layer successivo.

La macchina fornisce la *potenza del laser* tramite un *valore macchina* che può variare da un minimo del 20% ad un massimo del 100%, quest'ultimo corrispondente alla *potenza massima del laser* di 14 Watt. Il valore macchina in percentuale viene convertito in Watt tramite la relazione (10):

$$Potenza\ laser\ [W] = \frac{Potenza\ massima\ laser\ [W] \cdot Valore\ macchina\ [%]}{100} \quad (10)$$

Inoltre la macchina lavora con *velocità di scansione* in punti/sec, che può variare da 1 a 640000 e viene poi convertita in mm/sec tramite un fattore di conversione imposto dallo strumento e pari a 0,06.

3.4.2 Ottimizzazione della temperatura di lavorazione e dei parametri di processo

Per determinare la *Temperatura ottimale del letto di polvere* per ciascuno dei materiali in esame, sono state effettuate delle prove di stampa di campioni di riferimento, preimpostati dalla macchina, di forma esagonale. Per realizzarli sono stati utilizzati valori standard di potenza del laser e velocità di scansione; la temperatura del letto di polvere è stata variata in modo da mantenersi all'interno della "finestra di sinterizzazione" (SW), ottenuta tramite analisi DSC delle polveri. In tal modo è stato possibile ottenere un campione che non presenta distorsioni causate dalla cristallizzazione del materiale e si sono definite le condizioni necessarie per evitare che avvenga la fusione della polvere circostante prima del passaggio del laser. In particolare le prove sono state eseguite per temperature prossime alla fusione (da letteratura qualche grado sotto l'onset di fusione [8]). Una volta determinata la temperatura ideale del letto di polvere si valuta la % di ritiro dell'oggetto che servirà a realizzare i provini per le prove di trazione.

Per l'*ottimizzazione dei parametri di processo* dei due materiali si è utilizzato il metodo di lavoro descritto nel paragrafo 2.3 del capitolo 2. In particolare, sono stati utilizzati i dati ricavati dalla caratterizzazione delle polveri per determinare il valore limite inferiore E_m e superiore E_{Deg} della finestra di densità di energia del laser all'interno della quale poter condurre il processo di sinterizzazione. Per il calcolo del limite inferiore E_m è stata utilizzata l'equazione 3 del suddetto capitolo, invece per determinare il limite superiore E_{Deg} è stata utilizzata l'equazione 5 del capitolo 2 alla quale è stata aggiunta l'energia necessaria per fondere il singolo layer E_m . Infatti, per poter degradare la polvere, oltre all'energia necessaria a fondere la polvere sarà necessaria anche una certa quantità di energia per portare la polvere dallo stato fuso alla degradazione termica. Definita la finestra di lavoro, si è proceduto con la stampa dei provini a diverse densità di energia ottenute variando la potenza e la velocità di scansione del laser e mantenendo invariati la hatching distance e lo spessore del layer.

In seguito è stato calcolato il rapporto Energy to Mel Ratio (EMR) per ciascuna condizione di processo, che sarà compreso tra $EMR = 1$, corrispondente all'energia teorica necessaria a fondere il singolo strato e un valore più elevato, che assume il valore limite EMR_{Deg} quando la densità di energia utilizzata eguaglia la densità di energia che causa la degradazione del polimero.

3.4.3 Fabbricazione dei provini

Per ciascuno dei due materiali oggetto di studio sono stati stampati dei provini a forma di osso di cane destinati alle prove di trazione e dei provini a geometria cubica per prove di densità (Fig 3.7).



Figura 3.7. Provino ad osso di cane (a) e provino a geometria cubica (b)

I provini di trazione sono stati inizialmente disegnati con un software CAD e poi trasformati in formato digitale tramite il software *Slic3r*, che permette di orientare i provini nel piano di lavoro e impostare le strategie di scansione del laser. In particolare, i provini sono stati costruiti nel piano XY (Fig. 3.8 a sinistra) con il laser che scansiona prima il bordo dei provini (le linee rosse) e poi la parte interna (le linee blu) alternando la scansione del laser con un angolo di 90° tra un layer e quello successivo (Fig. 3.8 a destra). Il file è stato caricato in macchina, si sono impostati i parametri di processo e si è proceduto alla realizzazione dei provini.

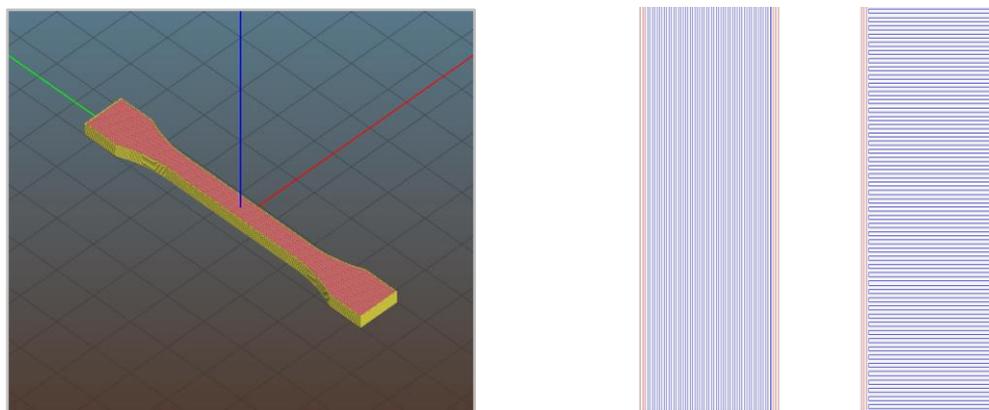


Figura 3.8 Orientazione dei provini di trazione e strategia di scansione del laser

Sono stati stampati quattro provini di PA12/CF e tre di PP destinati alle prove di trazione, mentre per entrambi i materiali è stato stampato un provino a geometria cubica per le prove di densità (Fig. 3.9) impostando diverse condizioni di processo in modo da esplorare la finestra di lavoro ottenuta dalle prove di caratterizzazione delle polveri.

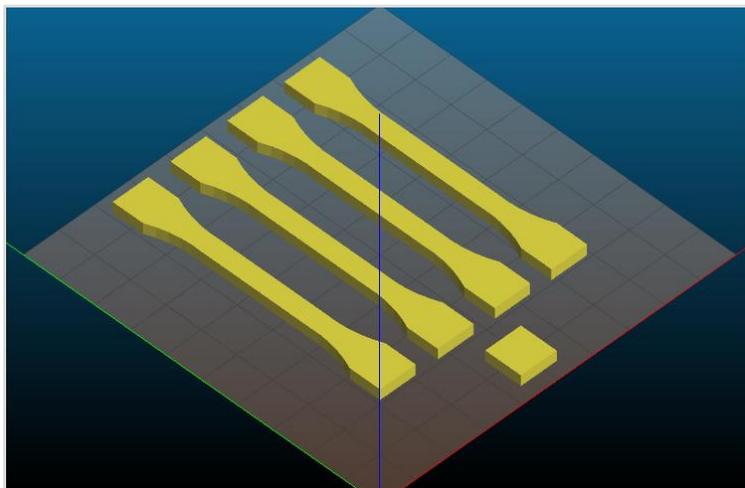


Figura 3.9 Provini di trazione e densità

Le caratteristiche dimensionali dei provini da destinare alle prove di trazione e alle prove di densità sono riportate in Tab. 3.5. I provini di trazione sono stati costruiti con la geometria 1BA della normativa ISO 527-2 per la determinazione delle proprietà meccaniche dei materiali polimerici [59].

Tabella 3.5 Dimensioni di riferimento dei provini

	Provini per trazione	Provini per densità
Lunghezza	75,75 mm	10,25
Larghezza	5 mm	10
Spessore	3 mm	5

Nelle tabelle 3.6 e 3.7 sono riportati i parametri di stampa rispettivamente della PA12/CF e del PP. Sono state utilizzate diverse combinazioni di potenza e velocità di scansione che consentono sempre di mantenere la densità di energia all'interno della finestra di lavoro, ma posizionando tale densità di energia in varie parti della finestra di lavoro medesima.

Tabella 3.6 Parametri di processo per la PA12/CF

Temperatura del letto di polvere [°C]	Potenza laser [W]	Velocità scansione [mm/s]	Hatching distance [mm]	Altezza layer [mm]
170	20 ÷ 50	960 ÷ 3840	0,1	0,1

Tabella 3.7 Parametri di processo per il PP

Temperatura del letto di polvere [°C]	Potenza laser [W]	Velocità scansione [mm/s]	Hatching distance [mm]	Altezza layer [mm]
129	2,8 ÷ 5,6	4000 ÷ 64000	0,1	0,1

3.5 Caratterizzazione meccanica

3.5.1 Prova di trazione

Per la caratterizzazione meccanica dei provini stampati per SLS, è stata utilizzata la macchina *MTS Criterion Model 43* (Fig.3.10 e 3.11). La prova di trazione statica in controllo di velocità di spostamento della traversa è stata eseguita con velocità di 1mm/min per i provini di PA12/CF e 5 mm/min per i provini di PP, carico uniaassiale e cella di carico per il dinamometro di 5kN. Per le prove si è fatto riferimento alla Normativa ISO 527-2.

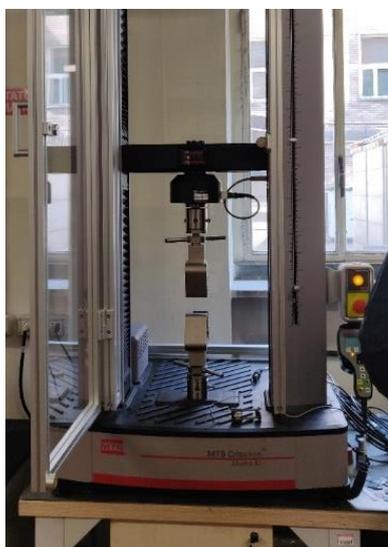


Figura 3.10 Macchina per prova di trazione *MTS Criterion Model 43*



Figura 3.11 Ingrandimento del provino, degli afferraggi e dell'estensimetro

Dalle prove di trazione è stato possibile ricavare le proprietà meccaniche del materiale e confrontarle tra i provini stampati in diverse condizioni.

3.6 Caratterizzazione dimensionale e morfologica

3.6.1 Microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FE-SEM)

La caratterizzazione dimensionale e morfologica dei materiali è stata effettuata attraverso il microscopio *FE-SEM Merlin-Zeiss*, con interfaccia software *Oxford EDS INCA Microanalysis* con cui sono state raccolte immagini delle polveri e delle superfici di frattura dei campioni stampati tramite SLS. Prima dell'esecuzione dell'analisi, i campioni da analizzare sono stati fatti aderire al porta-campione dello strumento tramite un biadesivo e in seguito sono stati rivestiti da un sottile strato di platino, in quanto i materiali di natura polimerica sono isolanti. A partire dalle micrografie delle polveri è stata effettuata per entrambi i materiali la misurazione del diametro delle particelle polimeriche e per la AdSint® PA12/CF della lunghezza delle fibre di carbonio utilizzando il software *Image J*. I dati raccolti sono stati poi elaborati in modo da costruire le curve di distribuzione granulometrica delle particelle polimeriche e della lunghezza delle fibre.

3.6.2 Microscopio ottico

È stato utilizzato un microscopio ottico *Leica DMI 5000 M* (Figura 3.12) per la caratterizzazione morfologica delle sezioni dei provini di trazione e per valutare la dimensione e l'orientazione delle fibre di carbonio presenti nella PA12/CF.



Figura 3.12 Microscopio ottico Leica DMI 5000M

Le sezioni dei provini di trazione da analizzare al microscopio ottico, sono state ricavate tagliando i provini perpendicolarmente al loro piano di costruzione XY ed al loro asse, utilizzando la *Micro-troncatrice IsoMet 4000* dell'azienda Buehler (Fig 3.13).



Figura 3.13 Micro-troncatrice con ingrandimento sulla zona di lavoro

Successivamente, ciascuna sezione è stata inglobata all'interno della resina per inglobatura a freddo DEMOTEC 15 PLUS ottenuta facendo polimerizzare tra loro due componenti quali metilmetacrilato e resina poliestere modificata. Per effettuare l'inglobatura dei campioni è stato utilizzato uno stampo in silicone al centro del quale si posiziona la sezione del campione da analizzare, precedentemente inserita tra le linguette di un sostegno in ottone. Dopo aver preparato la miscela di metilmetacrilato e resina poliestere, questa viene versata all'interno dello stampo e lasciata reticolare e solidificare (Fig. 3.14).

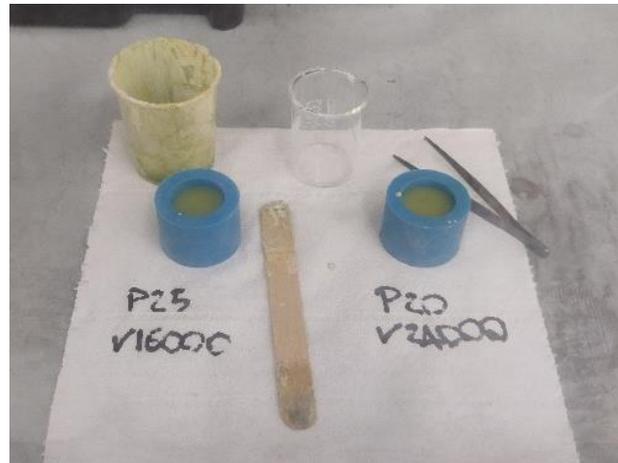


Figura 3.14 Inglobatura dei campioni per analisi al microscopio ottico

Il campione inglobato viene poi sformato e lavorato nuovamente alla *Micro-troncatrice* per rimuovere un sottile strato di resina, permettendo una sua più agevole preparazione al successivo step di lappatura. Infatti, per permettere l'analisi della microstruttura del materiale al microscopio ottico, il campione deve essere preparato attraverso diversi step di lappatura con carte abrasive di carburo di silicio aventi granulometria crescente (600-800-1200-2400-4000). Infine si è proceduto alla lucidatura dei campioni utilizzando un panno e della pasta diamantata da 3 μ m. La lappatrice utilizzata in questo lavoro di tesi è stata la *Mecatech 234* (Fig 3.15).

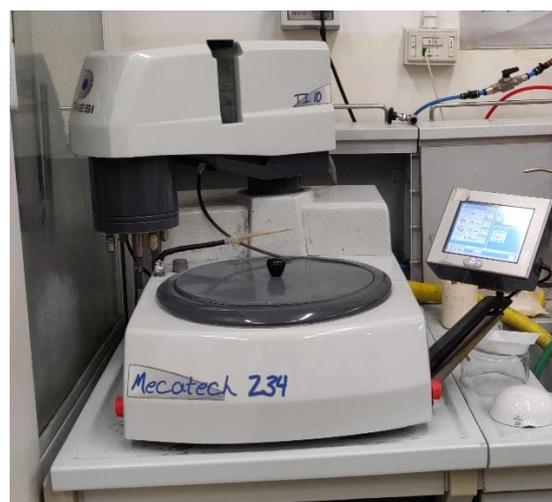


Figura 3.15 Lappatrice Mecatech 234

Le polveri di polipropilene e le polveri di PA12/CF sono state analizzate al microscopio ottico ponendole su un vetrino; inoltre le fibre di carbonio sono state isolate dalla matrice poliammidica sottoponendo la polvere ad un trattamento di pirolisi a 800°C per circa 1h in atmosfera inerte nel forno *Elite Thermal System Limited*

BSF 11/22 Tersid srl Italy e successivamente sono state posizionate su un vetrino per essere anch'esse analizzate al microscopio.

3.7 Misure di densità e porosità

3.7.1 Tap Density

La Tap density è una misura della capacità di compattazione di una polvere ed in questo lavoro di tesi è stata determinata attraverso il metodo standard descritto nella norma ASTM B527-15 (Fig. 3.16). La prova è stata eseguita per entrambe le polveri polimeriche oggetto di studio.



Figura 3.16 Piastra vibrante per prove di Tap density

Per effettuare la prova si utilizza un cilindro in ottone di volume normato di 25 cm³, una bilancia analitica ed una piastra vibrante che, attraverso un movimento vibrante consente alla polvere di compattarsi.

La misura consiste in primo luogo nel determinare la *bulk density*, o *densità apparente* della polvere, ossia la densità della polvere considerando anche i vuoti tra le particelle. Per fare questo, si riempie il cilindro di polvere, previa taratura, fino all'orlo senza applicare alcuna compattazione e se ne misura il peso. In seguito si effettua uno step di compattazione sulla piastra vibrante in cui le polveri tendono a compattarsi tra loro riempiendo il più possibile i vuoti tra le particelle e successivamente si effettua la loro pesata. Si riempie nuovamente il cilindro con ulteriore polvere, eseguendo nuovamente uno step di compattazione e pesata. Il tutto si ripete fino a quando l'ultima pesata non varia rispetto a quella precedente, il che significa che le particelle hanno riempito il più possibile i vuoti tra loro. Dividendo l'ultimo valore del peso della polvere per il volume del cilindro si ottiene il valore di *tap density*. Per determinare invece il valore di *bulk density* si divide la prima pesata effettuata per il volume del cilindro.

Per valutare la capacità di scorrimento delle polveri di PA12/CF e PP, attraverso i valori di *tap density* e *bulk density* ottenuti, si ricavano due parametri: il rapporto di Hausner e l'indice di compressibilità mediante le equazioni 11 e 12:

$$\text{Rapporto di Hausner} = \frac{\text{Tap density}}{\text{Bulk density}} \quad (11)$$

$$\text{Indice di compressibilità} = \frac{\text{Tap density} - \text{Bulk density}}{\text{Tap density}} \cdot 100 \quad (12)$$

Utilizzando la Tabella 3.8 riportata nella normativa ASTM B527-15, è possibile confrontare il rapporto di Hausner e l'indice di compressibilità ricavati con quelli di riferimento presenti nella normativa, ottenendo una valutazione qualitativa della scorrevolezza delle polveri.

Tabella 3.8 Relazione tra la capacità di scorrimento di una polvere in funzione del rapporto di Hausner e dell'indice di compressibilità.

Capacità di scorrimento	Rapporto di Hausner	Indice di compressibilità [%]
Eccellente – flusso molto libero	1,00 – 1,11	≤ 10
Buona – flusso molto libero	1,12 – 1,18	11 – 15
Discreta	1,19 – 1,25	16 – 20
Accettabile	1,26 – 1,34	21 – 25
Scarsa – flusso coesivo	1,35 – 1,45	26 – 31
Molto scarsa – flusso molto coesivo	1,46 – 1,59	32 – 37
Incapacità di scorrimento	$> 1,60$	> 38

3.7.2 Picnometria

La picnometria è una tecnica utilizzata per determinare la densità teorica di un materiale e viene generalmente utilizzata in campioni dalla geometria irregolare quali polveri o pellet. Nel presente lavoro di tesi la tecnica è stata utilizzata per determinare la densità teorica delle polveri dei due materiali oggetto di studio e lo strumento utilizzato è riportato in Fig 3.17.



Figura 3.17 Picnometro per misure di densità delle polveri

Per determinare la densità della polvere $d_{polvere}$ è necessario conoscere la densità del liquido d_l che si utilizza per la prova ed effettuare le seguenti pesate:

- Peso W_0 del picnometro vuoto;
- Peso W_1 del picnometro riempito completamente solo dal liquido;

- Peso W_2 del picnometro in cui si introduce solo il campione di polvere;
- Peso W_3 del picnometro con il campione di polvere in cui viene aggiunto liquido in quantità tale da riempirlo completamente.

Sia per la poliammide che per il polipropilene, essendo la loro densità molto simile a quella dell'acqua (d_A), si è scelto di condurre la prova in etanolo e per questo è stata effettuata anche la misura del peso W_A del picnometro riempito completamente di sola acqua distillata, determinando poi la densità del liquido tramite l'equazione 13:

$$d_L = \frac{W_1 - W_0}{W_A - W_0} \cdot d_A \quad (13)$$

La densità teorica delle polveri è stata quindi determinata tramite l'equazione 14:

$$d_{polvere} = \frac{(W_2 - W_0)}{(W_1 - W_0) - (W_3 - W_2)} \cdot d_A \quad (14)$$

3.7.3 Bilancia di Archimede

La Bilancia di Archimede è stata utilizzata per determinare la densità dei provini a geometria cubica stampati tramite SLS ed è mostrata in Fig. 3.18:



Figura 3.18 Bilancia di Archimede per misure di densità dei campioni

La strumentazione è composta da:

- un becher contenente il liquido necessario alla misura;
- un treppiede posizionato al di sopra della bilancia, senza però toccarla;
- una bilancia di precisione sulla quale viene montato un supporto per i piatti su cui verranno eseguite le misure;
- due piatti collegati tra loro: un piatto è utilizzato per pesare il campione in aria e l'altro per pesare il campione all'interno del liquido contenuto nel becher.

In questo lavoro di tesi è stata utilizzata una bilancia *Orma Model BC*, con precisione fino al quarto decimale di mg, mentre il liquido utilizzato per la prova è stato l'etanolo.

Per effettuare la prova di densità, si eseguono 3 pesate nel seguente ordine:

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

La densità del provino stampato ρ_{SLS} viene determinata con l'equazione 15:

$$\rho_{SLS} = \frac{W_{air}}{W_{Dried} - W_{wet}} \cdot \rho_{etanolo} \quad (15)$$

3.7.4 Analisi di immagine

Per determinare il contenuto di porosità dei campioni stampati per SLS si è proceduto attraverso un'analisi di tipo grafico. In particolare, per entrambi i materiali sono state analizzate le micrografie delle sezioni dei provini di trazione con ingrandimento 50x e dal rapporto tra l'area totale occupata dai pori e l'area totale della sezione si è ottenuto un valore percentuale di porosità.

Per la misura si è utilizzato il software di elaborazione grafica *Image J*. Il software utilizza le micrografie ricavate tramite microscopio ottico e applica dei filtri che attribuiscono alle diverse aree della micrografia in due colori: rosso e bianco. L'operatore modula i filtri colore in modo da separare le aree relative ai pori (rosse) dal restante materiale (bianco). In seguito il software trasforma l'immagine a cui ha applicato il filtro in un'immagine in bianco e nero e poi calcola la percentuale di area dei pori rispetto all'area totale della sezione.

4. Risultati sperimentali

In questo capitolo vengono presentati e discussi i risultati ottenuti dalle diverse metodologie di caratterizzazione utilizzate durante l'attività sperimentale svolta in questa tesi.

4.1 Caratterizzazione delle polveri

4.1.1 Caratterizzazione morfologica

Per valutare le caratteristiche morfologiche dei materiali oggetto di questo studio, sono state esaminate le immagini ottenute dall'analisi effettuata al microscopio elettronico a scansione.

Nella micrografia di Fig. 4.1 ottenuta con un ingrandimento di 500x si osserva come si presenta al SEM la polvere composta di PA12/CF. La fase polimerica è costituita da particelle “a cavolfiore”, la cui forma è conseguenza del processo con cui vengono prodotte e che consiste nella polimerizzazione anionica in una soluzione di caprolattame, nella precipitazione delle polveri durante il raffreddamento ed infine nell'evaporazione del solvente. Il filler è invece costituito da fibre corte di carbonio disperse tra le particelle polimeriche e con una distribuzione delle lunghezze variabile, come confermato dalla valutazione quantitativa delle dimensioni delle fibre riportata in seguito.

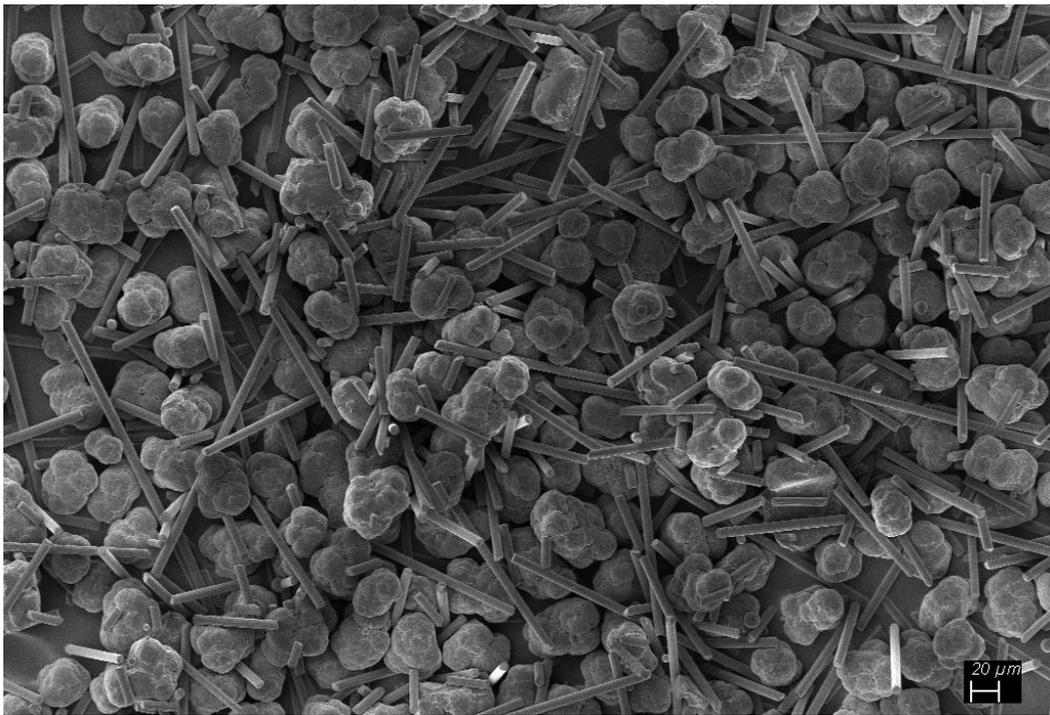


Fig. 4.1 Immagine SEM delle polveri di PA12/CF con ingrandimento 500x

In Fig.4.2 è riportata una micrografia con ingrandimento 2000x delle polveri di PA12 che evidenzia la particolare forma “a cavolfiore” delle particelle polimeriche ed è possibile notare una distribuzione delle dimensioni che appare omogenea, così come si risconterà nell'analisi granulometrica delle polveri.

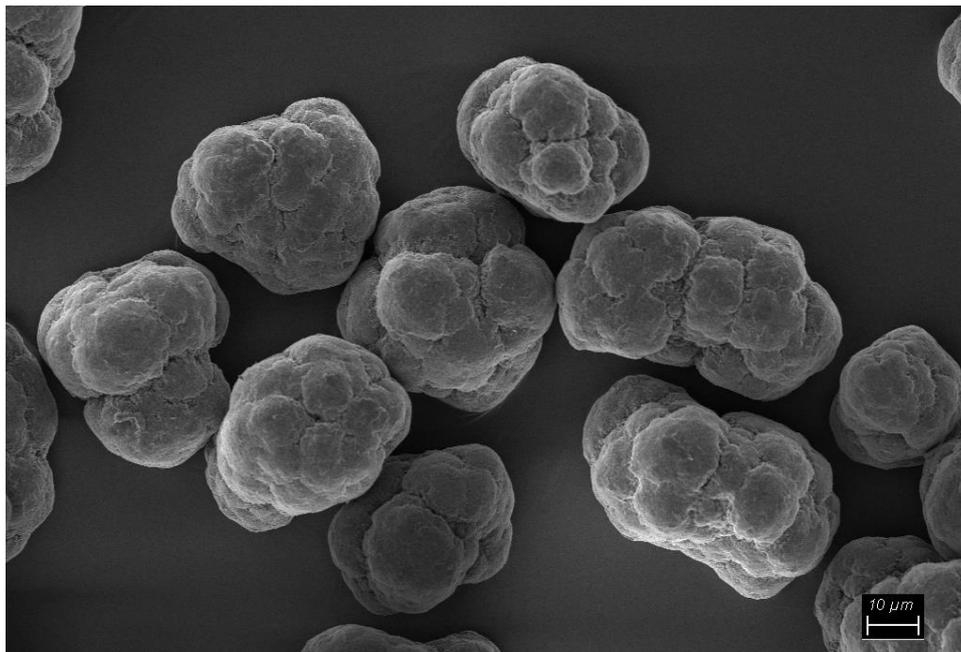


Fig. 4.2 Immagine SEM delle polveri di PA12 con ingrandimento 2000x

In un'immagine con ingrandimento 25000x (Fig. 4.3 (a) e (b)) si notano in dettaglio le caratteristiche della superficie di una particella polimerica di PA12. Da un'analisi qualitativa dell'immagine è possibile osservare diversi aspetti che caratterizzano la morfologia della superficie: essa ha una struttura liscia e leggermente ondulata, con la presenza di numerosi solchi (Fig. 4.3 (a)) all'interno dei quali sono visibili le lamelle tipiche della fase cristallina del materiale (Fig.4.3 (b)). Da un'immagine con ingrandimento 100000x è possibile osservare oltre alle lamelle, la presenza di "piccole particelle" di colorazione più chiara, che fanno pensare ad additivi di natura ossidica (SiO_2 o TiO_2) che vengono spesso aggiunti alle polveri in piccole concentrazioni per migliorarne la scorrevolezza in fase di stesura da parte della lama durante il processo SLS.

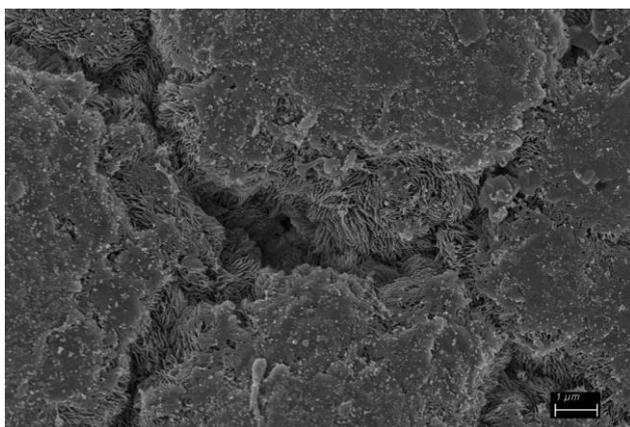


Fig. 4.3 (a) Immagine SEM con ingrandimento 25000x di un solco sulla superficie di una particella di PA12.

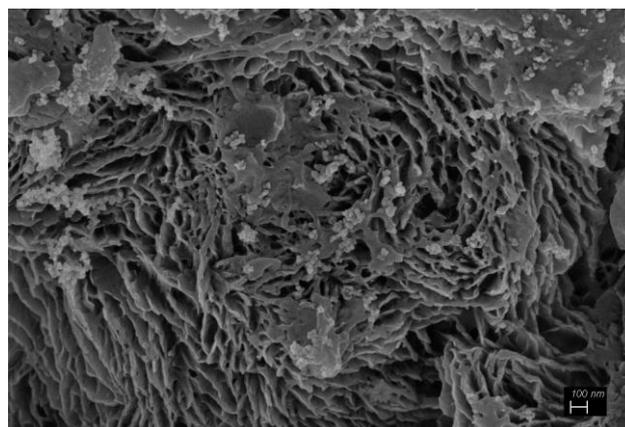


Fig. 4.3 (b) Immagine SEM con ingrandimento 100000x delle lamelle e degli additivi presenti in una particella di PA12.

Per quanto riguarda la fase rinforzante, in Fig. 4.4 (a) e 4.4 (b) sono riportate due immagini ad ingrandimenti rispettivamente di 10000x e 25000x di una fibra di carbonio in cui è stata effettuata la misura del diametro delle fibre, che è poco inferiore a 7 μm .

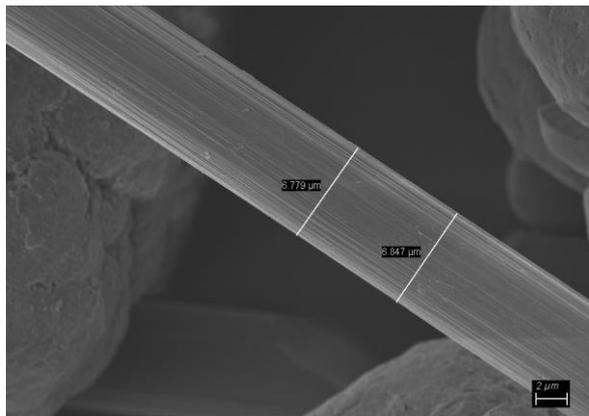


Fig. 4.4 (a) Immagine SEM con ingrandimento 10000x di una fibra di carbonio.

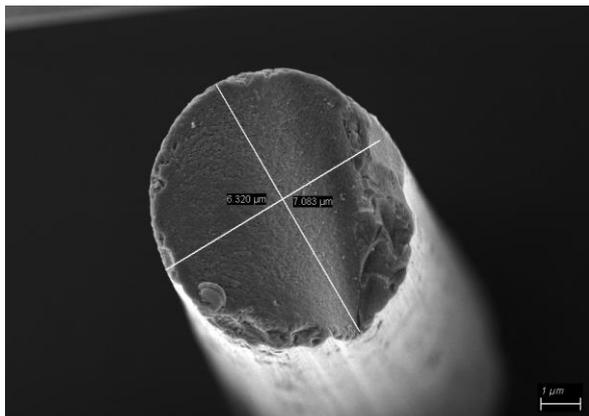


Fig. 4.4 (b) Misurazione del diametro di una fibra di carbonio in un'immagine SEM con ingrandimento 25000x.

Da una micrografia ad ingrandimento maggiore (50000x) della superficie della fibra di carbonio (Fig.4.5) si nota la presenza di scanalature longitudinali lungo l'asse della fibra dovute al processo con cui sono state prodotte.

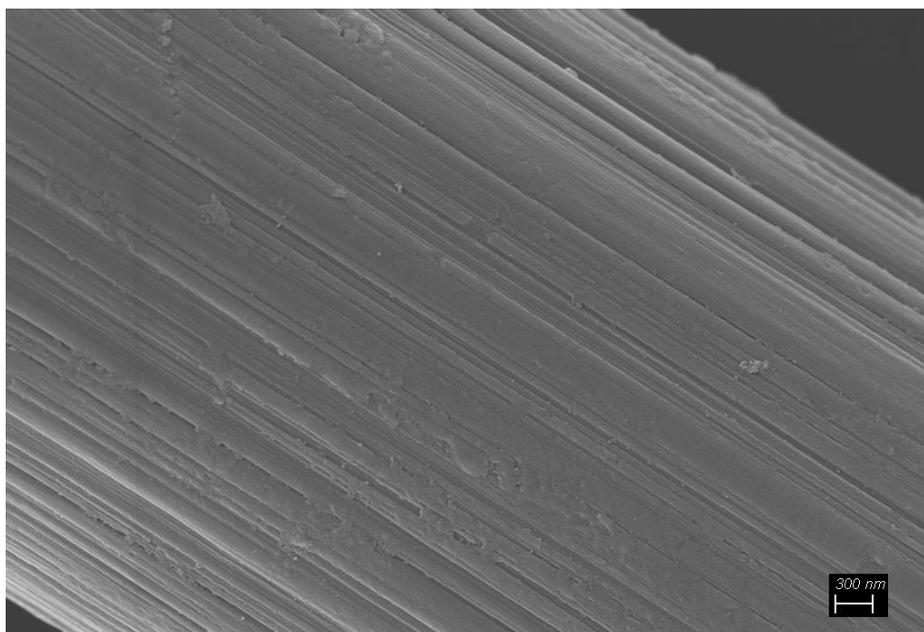


Fig. 4.5 Immagine SEM di una fibra di carbonio con ingrandimento 50000x.

Per quanto riguarda invece le polveri di PP, in Fig. 4.6 viene riportata un'immagine, con ingrandimento 500x, in cui si osserva che le particelle polimeriche hanno una forma molto irregolare, con presenza di particelle "rotte". Da un'analisi qualitativa sembra che la distribuzione granulometrica di queste polveri sia più ampia rispetto a quella della polvere di PA12, come verrà confermata in seguito da un'analisi quantitativa delle loro dimensioni. La morfologia irregolare di queste polveri potrebbe essere dovuta al metodo con cui sono state prodotte ed appare simile a quella ottenuta per macinazione criogenica. Queste proprietà potrebbero influire negativamente sulla deposizione del letto di polvere da parte del recoater.

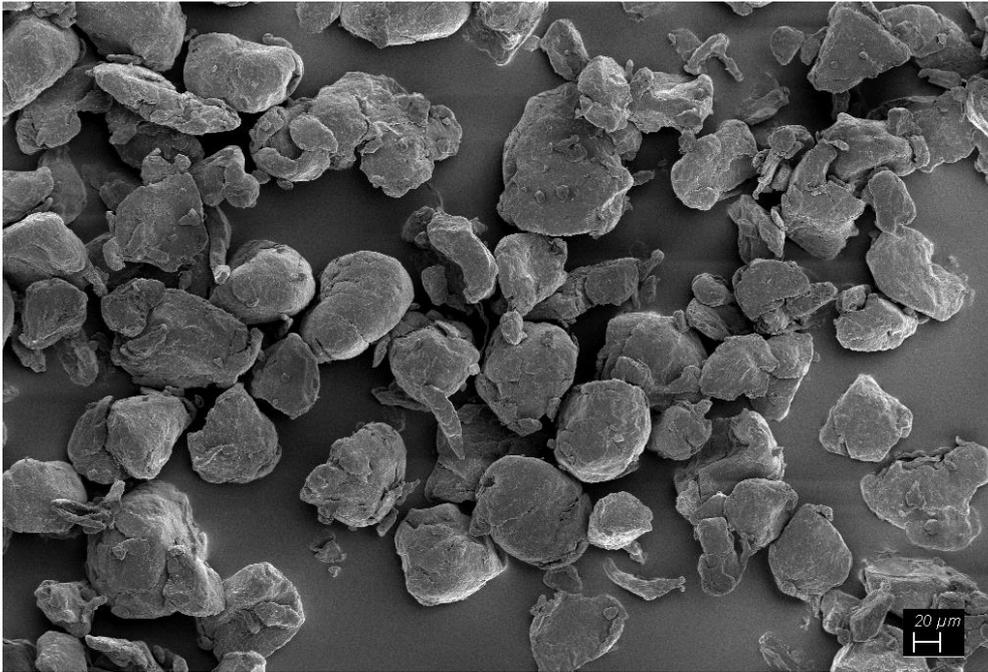


Fig. 4.6 Immagine SEM delle polveri di PP con ingrandimento 500x

Nelle Fig. 4.7 (a) e (b) sono invece riportate delle immagini con ingrandimenti 2000x e 2500x in cui si evidenzia la variabilità delle particelle di PP in termini di forma e morfologia.

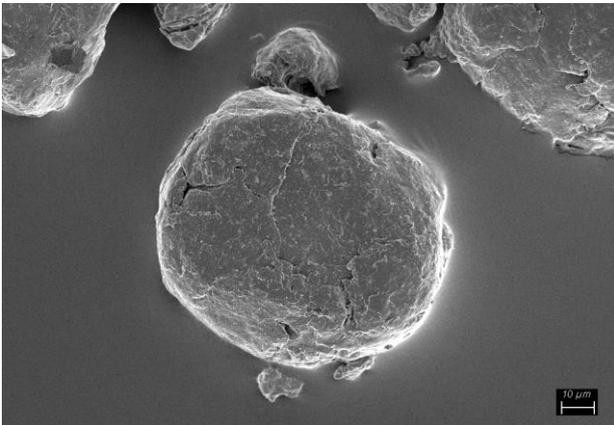


Fig. 4.7 (a) Immagine SEM con ingrandimento 2000x di una particella di PP con forma più regolare.

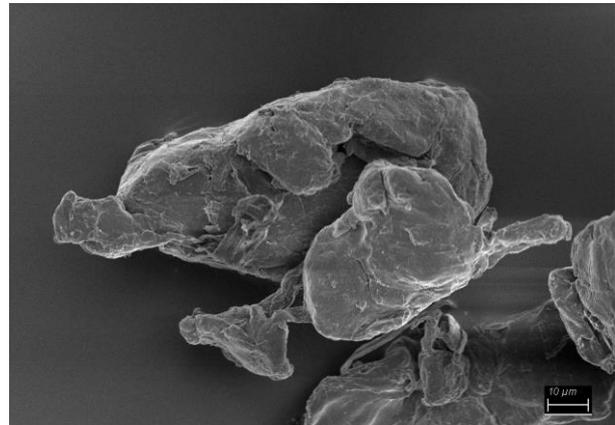


Fig. 4.7 (b) Immagine SEM con ingrandimento 2500x di una particella di PP di forma irregolare.

Così come evidenziato nelle polveri di PA12/CF, anche per quelle di PP si nota la presenza di “piccole particelle” di qualche decina di nm di colorazione più chiara, probabilmente riconducibili ad additivi aggiunti alle polveri per aumentarne la scorrevolezza (Fig. 4.8).

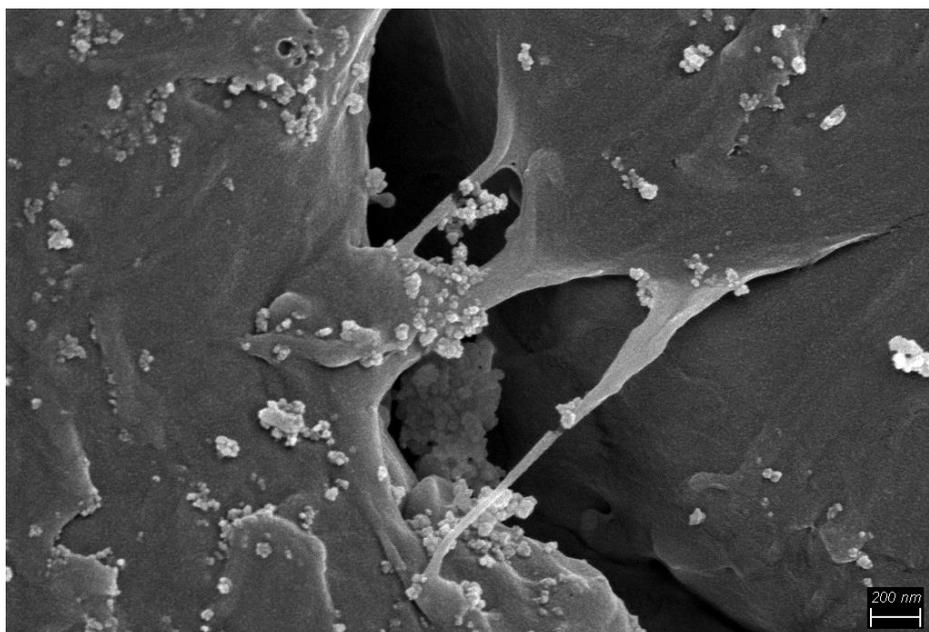


Fig. 4.8 Ingrandimento 50000x sulla superficie di una particella di PP in cui si notano le piccole particelle di additivo.

4.1.2 Caratterizzazione dimensionale

Per valutare le caratteristiche dimensionali delle polveri di PA12 e PP alcune immagini ottenute al microscopio elettronico a scansione sono state analizzate tramite il software di analisi di immagine ImageJ, ottenendo la corrispondente distribuzione granulometrica. Per valutare invece la distribuzione delle lunghezze delle fibre di carbonio sono state analizzate immagini ricavate dal microscopio ottico dopo pirolisi della matrice.

La distribuzione granulometrica delle polveri polimeriche è stata determinata misurando la dimensione delle particelle di PA12 e PP in diverse micrografie per un totale di 140 misurazioni. I dati sperimentali ottenuti sono mostrati in un grafico in cui vengono riportati i valori di frequenza relativa e frequenza cumulativa per ogni classe di lunghezze considerata. In Fig. 4.9 si riporta la distribuzione granulometrica delle polveri di PA12.

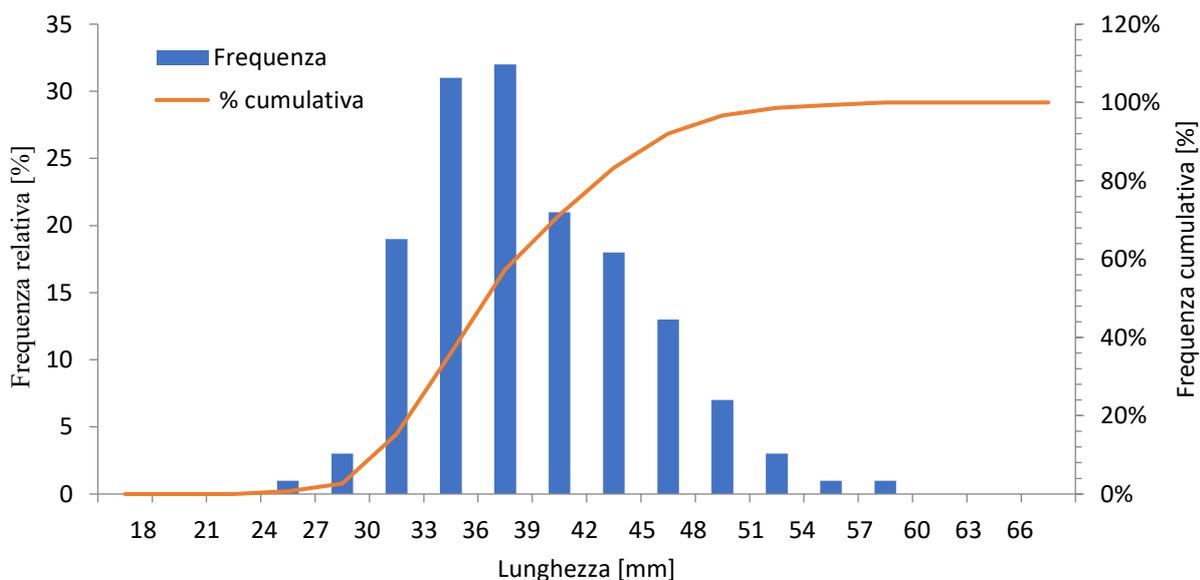


Fig. 4.9 Distribuzione dimensionale delle particelle di PA12.

Dai risultati ottenuti dall'analisi dimensionale delle particelle di PA12 si è riscontrato che le particelle hanno una dimensione compresa tra 25,8 μm e 57,4 μm , con un diametro medio di 38,9 μm , in linea con la scheda tecnica del materiale [54].

In Fig. 4.10 è invece riportata un'immagine ottenuta tramite microscopio ottico delle fibre corte di carbonio dopo pirolisi della matrice di PA12. La distribuzione delle lunghezze delle fibre (Fig. 4.11) è stata sempre ottenuta misurandone la lunghezza per diverse immagini e dai risultati si è ottenuta una distribuzione dimensionale molto ampia e asimmetrica, compresa tra 39 μm e 332 μm con lunghezza media delle fibre di 122 μm . Dal grafico della frequenza cumulativa è possibile affermare che il 50% delle fibre ha una lunghezza pari o inferiore ai 100 μm .

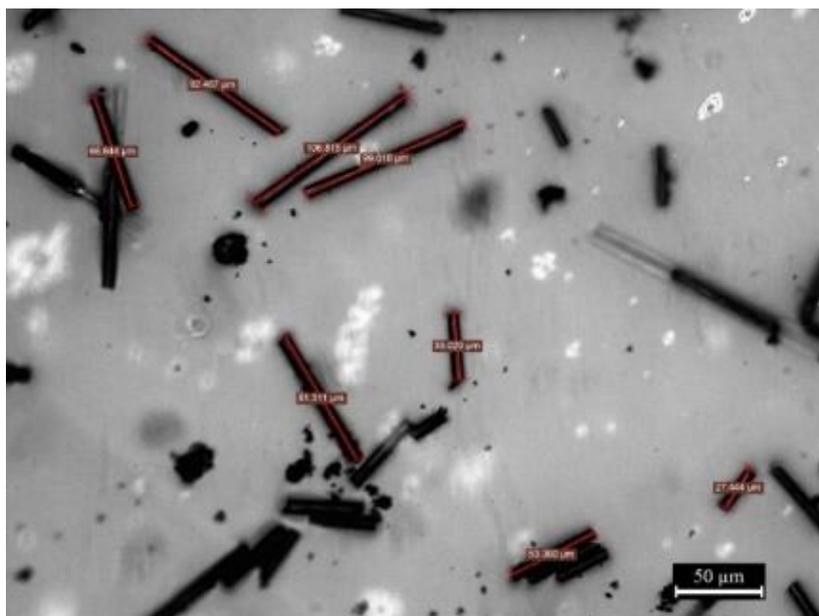


Fig. 4.10 Fibre di carbonio dopo pirolisi della matrice di PA12.

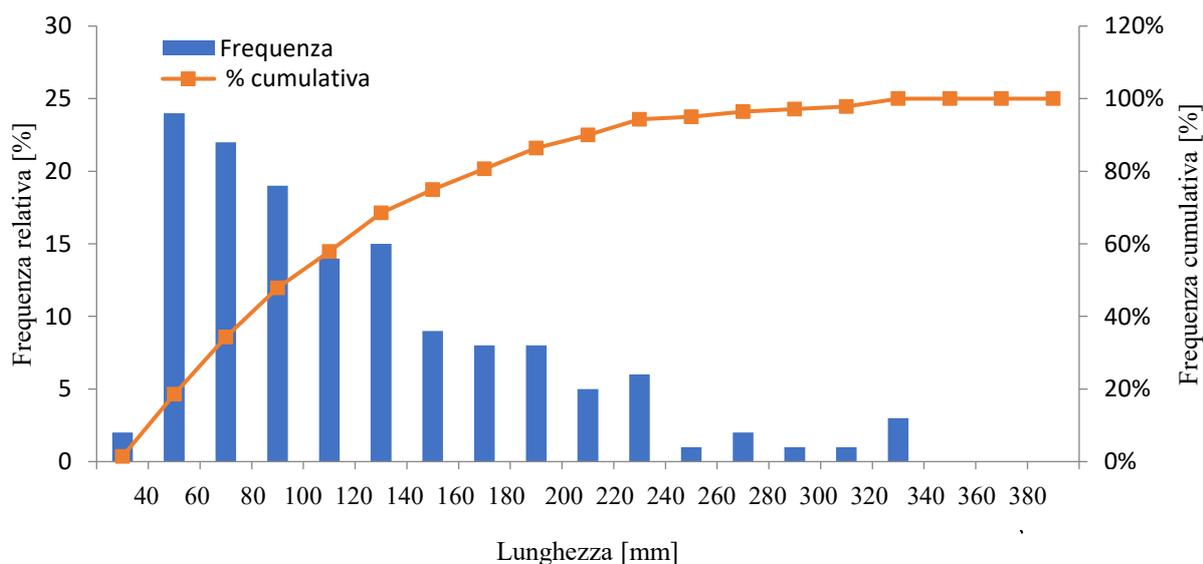


Fig. 4.11 Distribuzione dimensionale della lunghezza delle fibre di carbonio.

In Fig. 4.12 è invece riportata la distribuzione granulometrica delle polveri di PP, da cui si riscontra che le particelle hanno una dimensione compresa tra 29 μm e 120 μm con un diametro medio di 79 μm , un po' più

grande rispetto a quanto riportato nella scheda tecnica [55]. La distribuzione granulometrica di queste polveri è quindi molto più ampia e asimmetrica di quella della PA12.

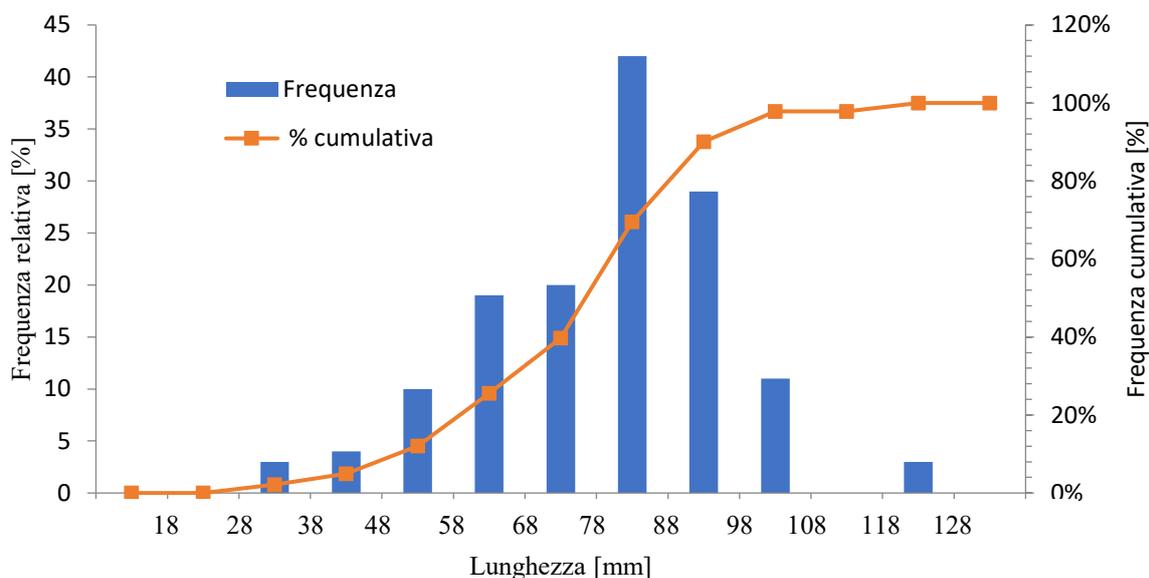


Fig. 4.12 Distribuzione dimensionale delle particelle di PP.

4.1.3 Caratterizzazione densità

Attraverso l'utilizzo del *picnometro* è stato invece possibile valutare la densità teorica delle polveri di entrambi i materiali studiati ed i valori ottenuti sono riportati nella Tab. 1.

Tabella 1. Valori di densità teorica misurati per polveri di PA12/CF e PP

Materiale	Densità teorica [g/cm ³]
PA12/CF	1,07 ± 0,015
PP	0,883 ± 0,014

Per determinare la capacità di impaccamento delle polveri sono state effettuate prove di *tap density*, in cui sono state calcolate la *bulk density*, o densità apparente, e la *tap density* ed i risultati sono riportati nella Tab. 2. Sempre in Tab. 2 sono stati riportati i valori relativi al calcolo del *rapporto di Hausner* e dell'*indice di compressibilità*, utili a valutare la capacità di scorrimento delle polveri. Come detto anche nel paragrafo 2.2.3.1 del capitolo 2, impaccamento e scorrevolezza delle polveri hanno un'influenza sulla porosità dei campioni stampati per SLS.

Tabella 2. Proprietà di impaccamento e scorrevolezza delle polveri di PA12/CF e di PP

Materiale	Bulk density [g/cm ³]	Tap density [g/cm ³]	Rapporto di Hausner	Indice di compressibilità [%]
PA12/CF	0,42	0,49	1,15	12,93
PP	0,31	0,36	1,15	13,4

Per quanto riguarda la *tap density* possiamo dire che bassi valori di *tap density* indicano una peggiore capacità di impaccamento delle polveri e quindi maggiore presenza di vuoti tra le particelle. Dai risultati si nota che il

PP ha una capacità di impaccarsi peggiore rispetto alla PA12/CF dovuta probabilmente alla forma irregolare delle particelle e ad una loro distribuzione granulometrica più ampia. Per quanto riguarda invece l'indice di compressibilità, più è alto questo indice e peggio scorrono le particelle nella fase di stesura del letto di polvere sul piano di lavoro. Dai risultati è emerso che i due materiali hanno lo stesso *rapporto di Hausner* e simile *indice di compressibilità*. Inoltre, confrontando questi due ultimi parametri con quelli di riferimento dettati dalla normativa ASTM B527-15 e riportati in Tab. 3, si nota che entrambe le polveri rientrano nell'intervallo di valori corrispondenti ad una *buona* capacità di scorrimento. Questo significa che nonostante la polvere di PP abbia una bassa densità di impaccamento dovuta alla forma irregolare delle particelle, questa non sembra comunque influenzare negativamente la loro scorrevolezza. Tuttavia, queste caratteristiche hanno un effetto non trascurabile sulla porosità dei provini stampati in PP, come vedremo in seguito.

Tabella 3 Classificazione della capacità di scorrimento di una polvere in funzione del rapporto di Hausner e dell'indice di compressibilità, secondo la normativa ASTM B527-15.

Capacità di scorrimento	Rapporto di Hausner	Indice di compressibilità [%]
Eccellente – flusso molto libero	1,00 – 1,11	≤ 10
Buona – flusso molto libero	1,12 – 1,18	11 – 15
Discreta	1,19 – 1,25	16 – 20
Accettabile	1,26 – 1,34	21 – 25
Scarsa – flusso coesivo	1,35 – 1,45	26 – 31
Molto scarsa – flusso molto coesivo	1,46 – 1,59	32 – 37
Incapacità di scorrimento	> 1,60	> 38

4.1.4 Caratterizzazione termica

4.1.4.1 Calorimetria differenziale a scansione

Come detto nel paragrafo 3.2.1 del capitolo 3, la calorimetria differenziale a scansione è stata utilizzata per determinare le proprietà termiche del materiale con riferimento alla fusione e alla cristallizzazione, utili a definire la finestra di sinterizzazione all'interno della quale poter impostare la temperatura del letto di polvere; inoltre è stata utilizzata per determinare il calore specifico di entrambi i materiali allo stato solido (polvere) e allo stato fuso, utile per ottenere i limiti della finestra di lavoro del processo SLS. Infine, determinando l'entalpia di fusione dall'area sottesa al picco di fusione è stata calcolata la percentuale di fase cristallina presente sia nella polvere sia nei provini stampati.

Per quanto riguarda la polvere di PA12/CF, in Fig. 4.13 sono riportate le curve calorimetriche ottenute dall'analisi DSC, in cui è rappresentato il primo ciclo termico di riscaldamento e raffreddamento (primo run) e il secondo ciclo termico di solo riscaldamento (secondo run).

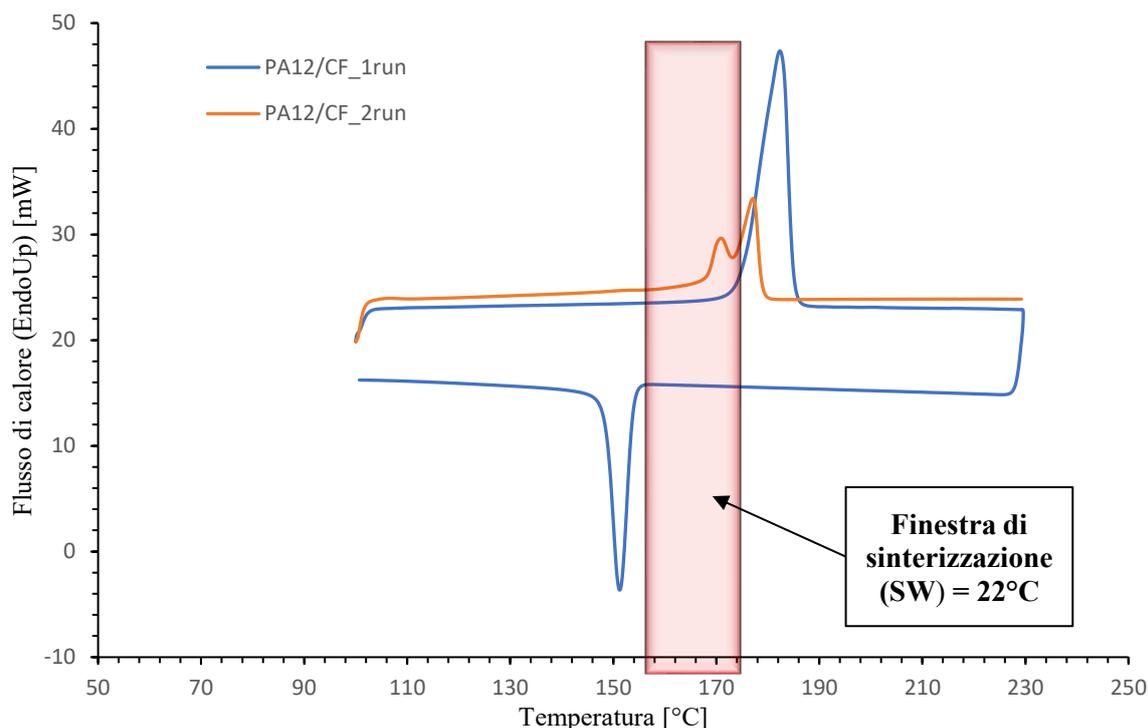


Fig. 4.13 Tracciati DSC relativi ai due cicli termici per polvere di PA12/CF

Dalla curva calorimetrica relativa al primo ciclo termico (primo run) è stato possibile individuare un picco di fusione endotermico in corrispondenza della temperatura di 182°C, con un *onset* a 175°C, e un picco di cristallizzazione esotermico alla temperatura di 151°, con un *onset* a 153°C. I due picchi di fusione e cristallizzazione sono abbastanza distanziati tra loro e non si sovrappongono; in questo modo, calcolando la differenza tra le temperature di *onset* di fusione e di cristallizzazione, si ottiene una finestra di sinterizzazione (SW) relativamente ampia, pari a 22°C, all'interno della quale poter estrapolare la temperatura ottimale del letto di polvere per la realizzazione dei provini.

Inoltre, dalla stessa curva calorimetrica, calcolando l'area sottesa al picco di fusione, è stata determinata l'entalpia di fusione che è risultata pari a 77,9 J/g e ha permesso di ricavare una percentuale di frazione cristallina χ_c presente all'interno della matrice polimerica pari al 49,33%. In Tab. 4 sono riassunti i risultati ottenuti dalla prima run per la PA12/CF.

Tabella 4 Proprietà di fusione e cristallizzazione della polvere di PA12/CF.

T_m onset [°C]	T_m peak [°C]	T_m endset [°C]	ΔH_m [J/g]	T_c onset [°C]	T_c peak [°C]	T_c endset [°C]
175	182	185	77,9	153	151	148

Dalla curva calorimetrica relativa al secondo ciclo di riscaldamento della polvere si notano due picchi di fusione a temperature inferiori al picco ritrovato nella prima run. La presenza di picchi di fusione multipli nelle curve calorimetriche dei polimeri semicristallini è frequente ed è stata oggetto di intensa attività di studio. Le spiegazioni proposte a questo riguardo possono essere raggruppate in due ipotesi principali: (i) sono dovuti alla presenza di due fasi cristalline separate; (ii) sono attribuibili agli effetti della ricristallizzazione, relativi a un fenomeno di fusione e ricristallizzazione di cristalli polimerici con morfologie e spessore delle lamelle differenti. L'ipotesi (ii) è quella più probabile nel caso delle poliammidi ed è confermata dall'analisi XRD dei campioni di PA12/CF in cui si trova solamente una fase cristallina [58-61].

In Fig. 4.14 sono invece riportate le curve calorimetriche relative al primo e secondo ciclo termico ottenuto dall'analisi DSC sulla polvere di PP.

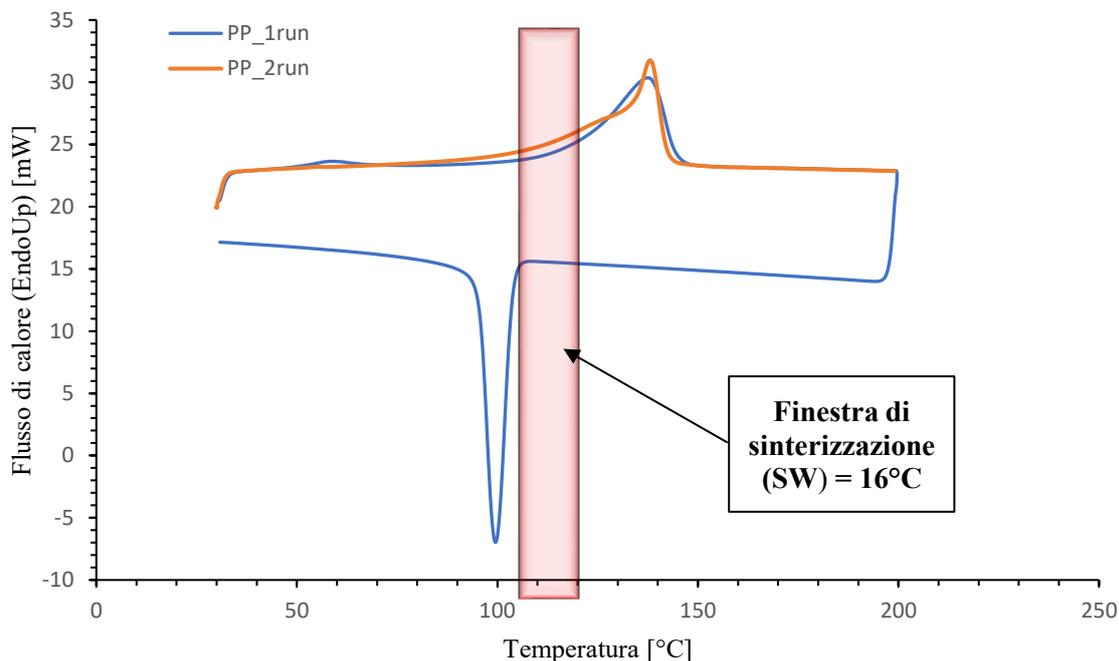


Fig. 4.14 Tracciati DSC relativi ai due cicli termici per polvere di PP

Da una valutazione visiva della curva calorimetrica relativa al primo ciclo termico (1^a run) sono stati evidenziati un picco di fusione endotermico ampio e asimmetrico in corrispondenza della temperatura di 137°C, con un *onset* a 120°C, e un picco di cristallizzazione esotermico alla temperatura di 100°C, con un *onset* a 104°C. Anche in questo caso i due picchi di fusione e cristallizzazione sono distanziati tra loro e non si sovrappongono, ma calcolando la differenza tra le temperature di *onset* di fusione e di cristallizzazione si ottiene una finestra di sinterizzazione (SW) pari a 16°C. Essa è quindi più stretta di quella ottenuta per la PA12CF per cui lievi variazioni della temperatura del letto di polvere possono compromettere la realizzazione dei provini.

Dal calcolo dell'area sottesa al picco di fusione si è ottenuta un'entalpia di fusione pari a 57,9 J/g, dalla quale si è ricavata una percentuale di frazione cristallina χ_c presente all'interno della matrice polimerica pari al 32,76%. In Tab. 5 sono riportati i risultati ottenuti dalla prima run dell'analisi DSC effettuata sulla polvere di PP.

Tabella 5 Proprietà di fusione e cristallizzazione della polvere di PP.

T_m onset [°C]	T_m peak [°C]	T_m endset [°C]	ΔH_m [J/g]	T_c onset [°C]	T_c peak [°C]	T_c endset [°C]
120	137	144	57,9	104	100	96

Per entrambe le polveri di PA12/CF e PP è stata inoltre effettuata una prova DSC eseguita in modalità *Step-Scan* dalla quale sono stati ricavati i valori del calore specifico dei materiali allo stato solido (polvere) e allo stato liquido utili per determinare rispettivamente il limite inferiore e superiore della finestra di lavoro del processo SLS. A titolo di esempio, in Fig. 4.15 è riportato l'andamento del calore specifico in funzione della temperatura per la PA12/CF allo stato solido, in cui si evidenzia come è stato estrapolato il valore che corrisponde alla temperatura del letto di polvere a cui lavorerà la macchina. Invece il calore specifico della polvere allo stato fuso, usato per calcolare il limite superiore della finestra di lavoro, come detto nel paragrafo

3.2.1 del capitolo 3, è stato determinato considerando il valore medio nell'intervallo di temperatura considerato.

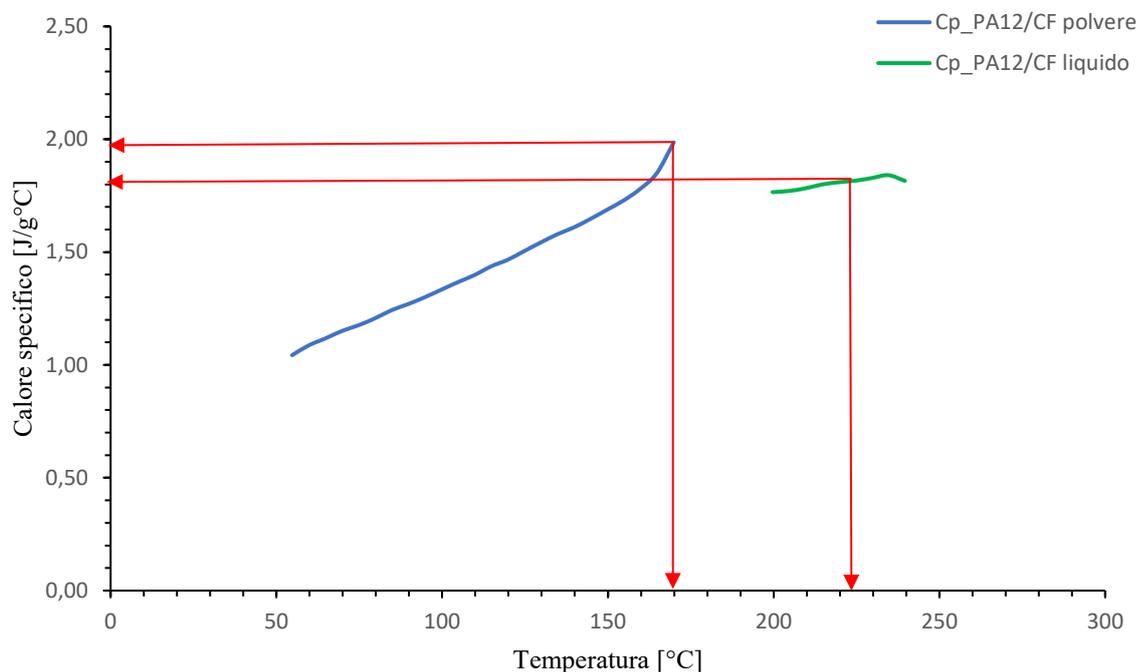


Fig. 4.15 Esempio di calcolo del calore specifico per la polvere di PA12/CF allo stato solido

In Tab.6 sono riassunti i valori del calore specifico allo stato solido e allo stato liquido rispettivamente nel caso della PA12/CF e del PP considerati nel calcolo della finestra di lavoro.

Tabella 6 Calore specifico per la PA12/CF e il PP ricavato da analisi DSC

Materiale	Calore specifico allo stato solido per $T=T_{bed}$ [J/g °C]	Calore specifico allo stato fuso [J/g °C]
PA12/CF	1,98	1,81
PP	5,06	2,01

4.1.4.2 Analisi termogravimetrica

Dalle analisi TGA condotte in aria sulle polveri di PA12/CF e di PP è stato possibile determinare l'Energia di attivazione per ciascun materiale e la Temperatura di inizio degradazione ($T_{onsetDeg}$) in corrispondenza dell'1% di perdita di peso della prova effettuata ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min. Entrambi i valori sono stati utilizzati, come detto in precedenza, per determinare il limite superiore della finestra di lavoro in cui processare i due materiali.

Come detto nel paragrafo 3.2.2 del capitolo 3, l'Energia di Attivazione è stata ricavata dalla pendenza della retta passante per tre punti, ottenuti a partire dal valore del picco dalla derivata prima (T_{max}) della perdita di peso, in cui si ha la massima velocità di degradazione del materiale, e dalla corrispondente velocità di riscaldamento impostata nella prova. A titolo di esempio in Fig. 4.16 è riportato una curva TGA e la corrispondente curva della derivata DTG per la polvere di PP effettuata con velocità di riscaldamento di 10°C/min.

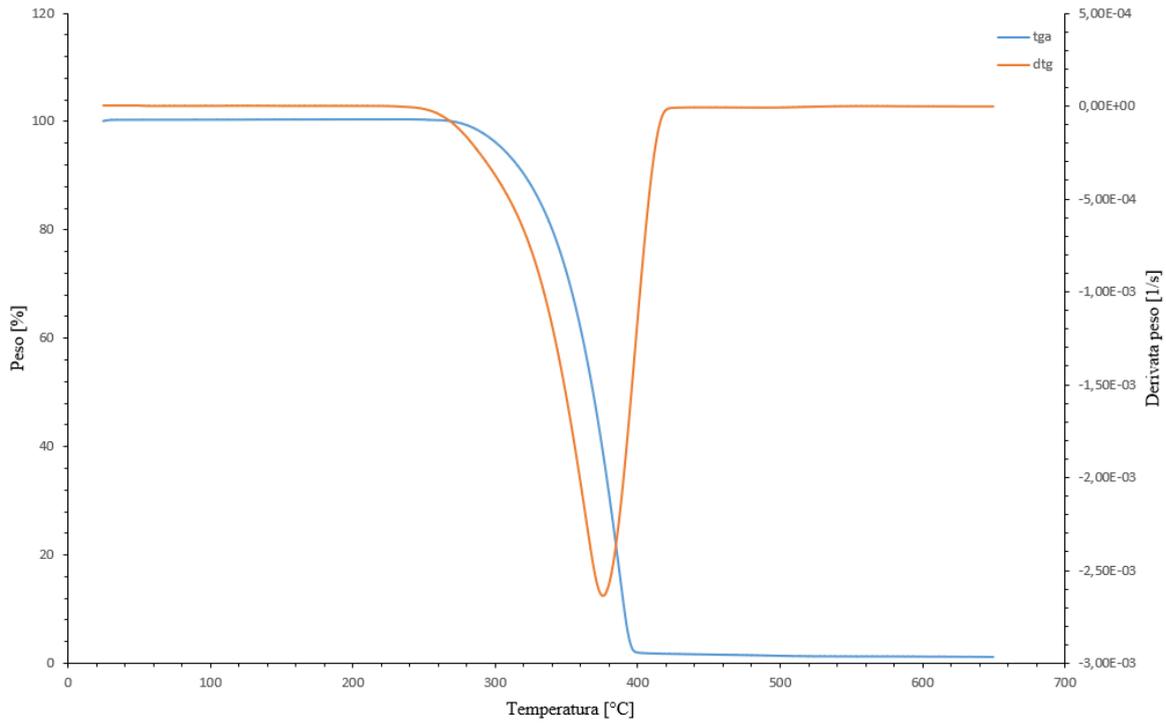


Fig. 4.16 Esempio di curve termogravimetriche (perdita di peso e derivata prima) per polveri di PP ottenute con velocità di riscaldamento 10°C/min.

In Fig. 4.17 (a) e (b) sono riportate, per ciascun materiale esaminato, le rette ricavate dall'analisi TGA dalla cui pendenza si ottiene l'Energia di attivazione, mentre in Tab.7 sono riassunti i valori di Energia di attivazione ottenuti e i valori di Temperatura di inizio degradazione all'1% di perdita di peso ($T_{\text{onsetDeg (1\%wl)}}$) relative alla prova effettuata alla velocità di riscaldamento di 10°C/min.

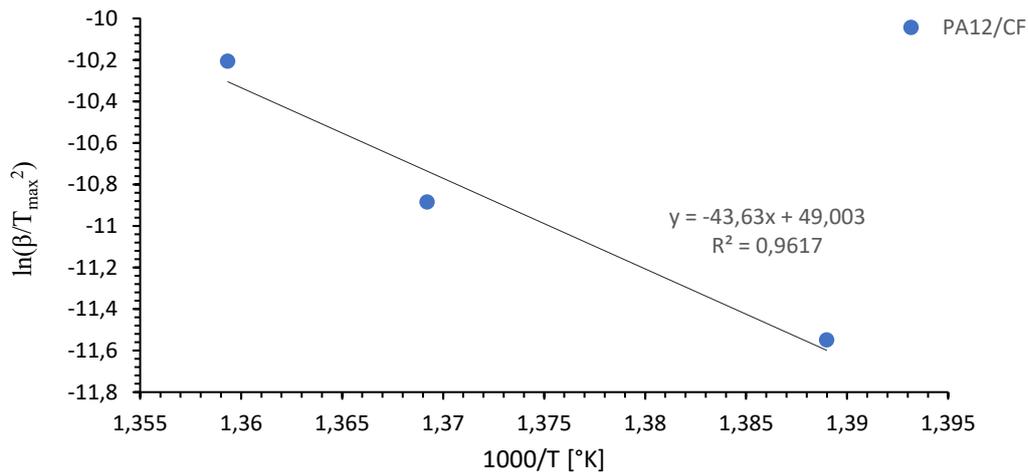


Fig. 4.17 (a) Determinazione dell'Energia di attivazione per polveri di PA12/CF

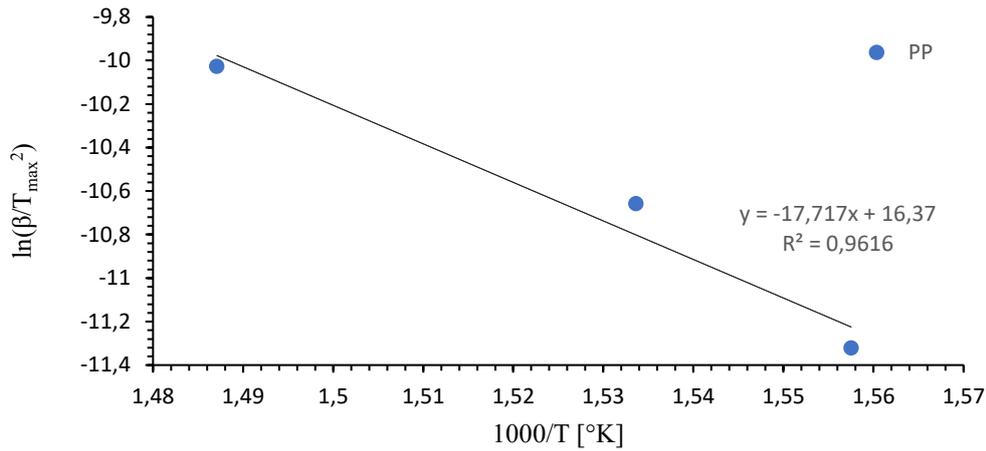


Fig. 4.17 (b) Determinazione dell'Energia di attivazione per polveri di PP

Tabella 7 Proprietà delle polveri ricavate da analisi TGA in Aria.

Materiale	Energia di attivazione E_A [kJ/mol]	$T_{onsetDeg}$ (1%wl) [°C]
PA12/CF	362,7	369
PP	147,3	280

Il valore della temperatura $T_{onsetDeg}$ (1%wl) insieme al valore della temperatura relativa alla fine della fusione $T_{m, Enset}$ ricavata dalla DSC permettono di descrivere la regione di sinterizzazione stabile (SSR), definita nel capitolo 3, per ognuno dei materiali, che risulta essere pari a 193°C per la PA12/CF (Fig. 4.18 (a)) e a 135°C per il PP (Fig. 4.18 (b)). Una regione di sinterizzazione stabile più piccola, come quella del PP, implica una minore libertà nell'ottimizzazione dei parametri di processo al fine di evitare la degradazione del polimero durante la sinterizzazione laser.

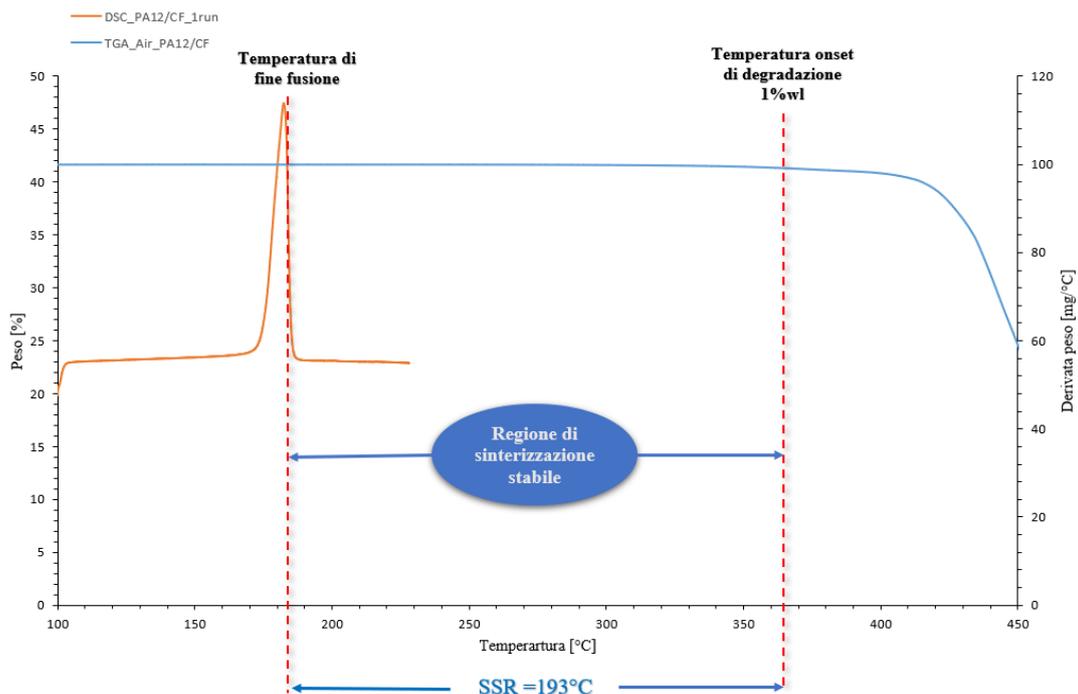


Fig. 4.18 (a) Definizione della Regione di sinterizzazione stabile (SSR) per la PA12/CF

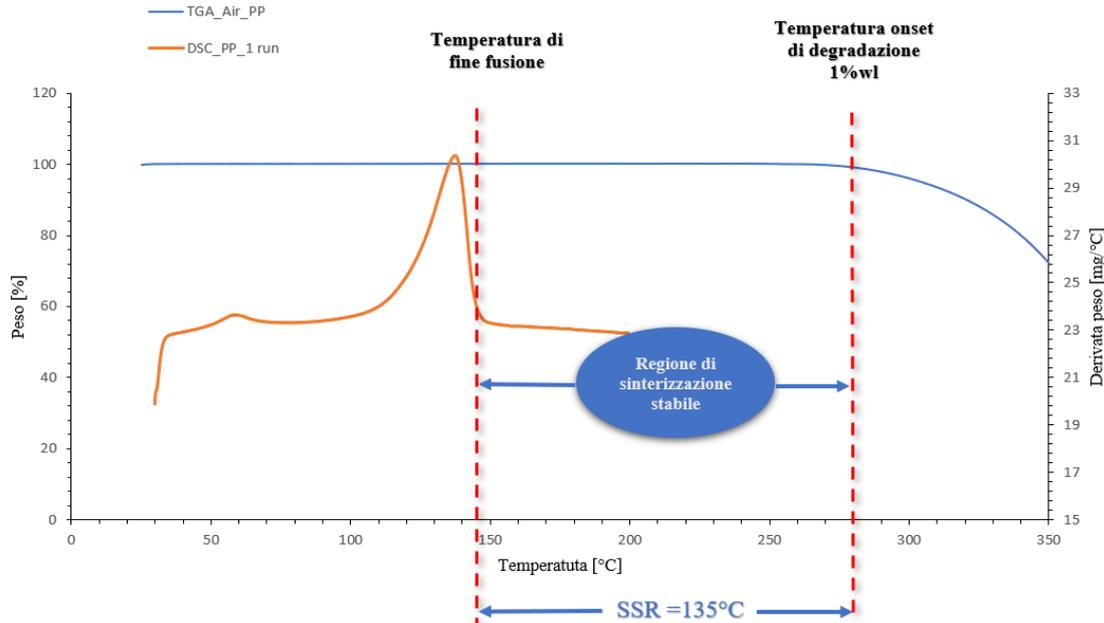


Fig. 4.18 (b) Definizione della Regione di sinterizzazione stabile (SSR) per il PP

Per valutare la degradazione termica in ambiente inerte delle polveri di entrambi i materiali, sono state effettuate delle analisi TGA in Argon, con velocità di riscaldamento di 10°C/min. Il termogramma risultante dall’analisi sul PP è riportato in Fig. 4.19, mentre quello relativo alla PA12CF è riportato in Fig. 4.20. Per ciascun materiale è stata ricavata la Temperatura di inizio degradazione ($T_{onsetDeg} (1\%wl)$) in corrispondenza dell’1% di perdita di peso, i cui risultati sono riportati nella Tab. 7.

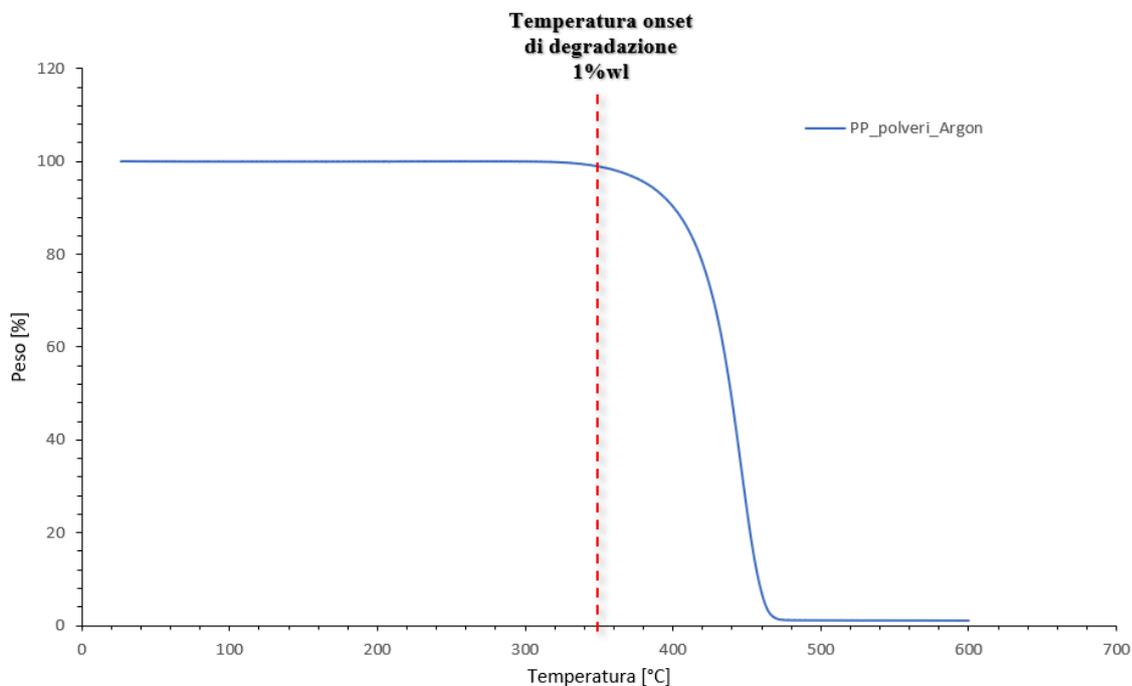


Fig. 4.19 Termogramma TGA in Argon della polvere di PP

Inoltre per la polvere di PA12/CF è stata determinato l’effettivo contenuto di fibre di carbonio presenti confrontando il termogramma con quello eseguito sulla PA12 non rinforzata (Fig. 4.20) da cui si ricava una

quantità effettiva di fibre presenti all'interno della matrice polimerica pari al 19,2%. Infine è stata ricavata la Temperatura di inizio degradazione ($T_{\text{onsetDeg}} (1\% \text{wl})$) per la PA12 non rinforzata e dai valori riportati in Tab. 8 è possibile vedere che la presenza delle fibre di carbonio migliora in misura lieve la stabilità termica del materiale.

Tabella 8 Proprietà delle polveri ricavate da analisi TGA in Argon.

Materiale	$T_{\text{onsetDeg}} (1\% \text{wl})$ [°C]
PP	348
PA12	365
PA12/CF	378

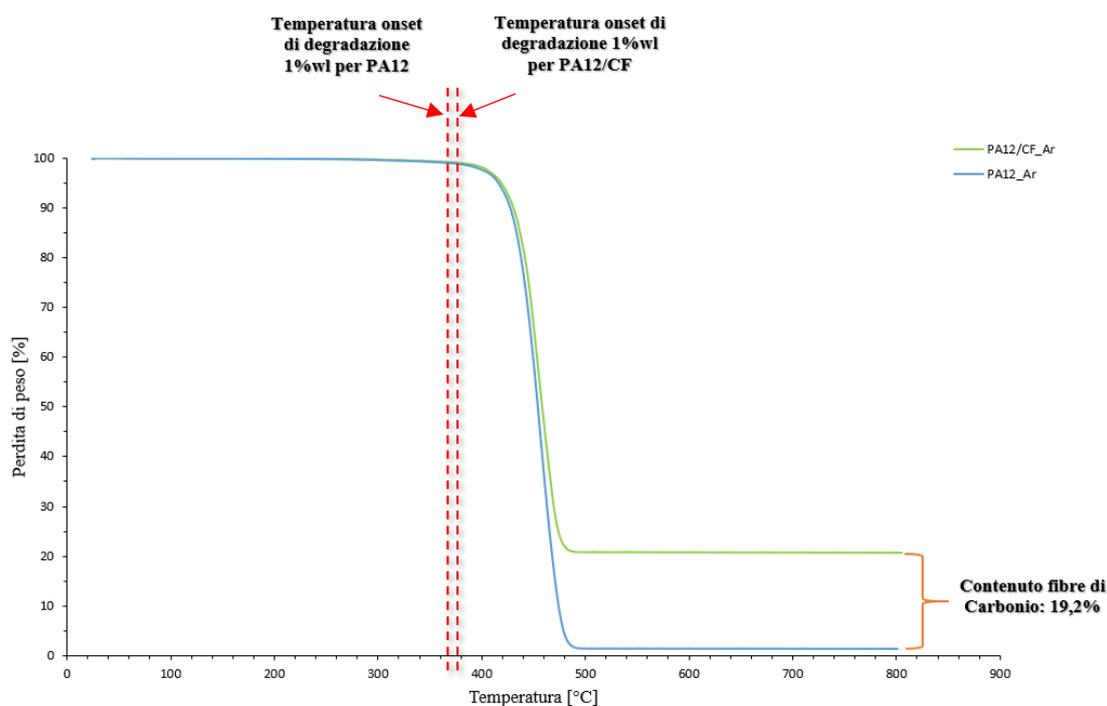


Fig. 4.20 Confronto termogrammi TGA in Argon della polvere di PA12/CF e PA12.

In Tabella 9 sono riassunte e confrontate le caratteristiche termiche di entrambe le polveri:

Tabella 9 Proprietà termiche delle polveri di PA12/CF e PP.

Caratteristiche termiche	PA12/CF	PP
Finestra di sinterizzazione (SW)	22°C	16°C
Regione di sinterizzazione stabile (SSR)	193°C	135°C

Caratteristiche termiche	PA12/CF	PP
Calore specifico allo stato solido (per $T=T_{bed}$)	1,98 J/g°C	5,06 J/g°C
Calore specifico allo stato liquido	1,81 J/g°C	2,01 J/g°C
Energia di attivazione	362,7 kJ/mol	147,3 kJ/mol
Temperatura del picco di fusione	182°C	137°C
Temperatura onset di degradazione (1% perdita peso)	369°C	280°C

4.1.5 Caratterizzazione XRD

In Fig. 4.21 è riportato lo spettro di diffrazione a raggi X relativo alla polvere di PA12/CF.

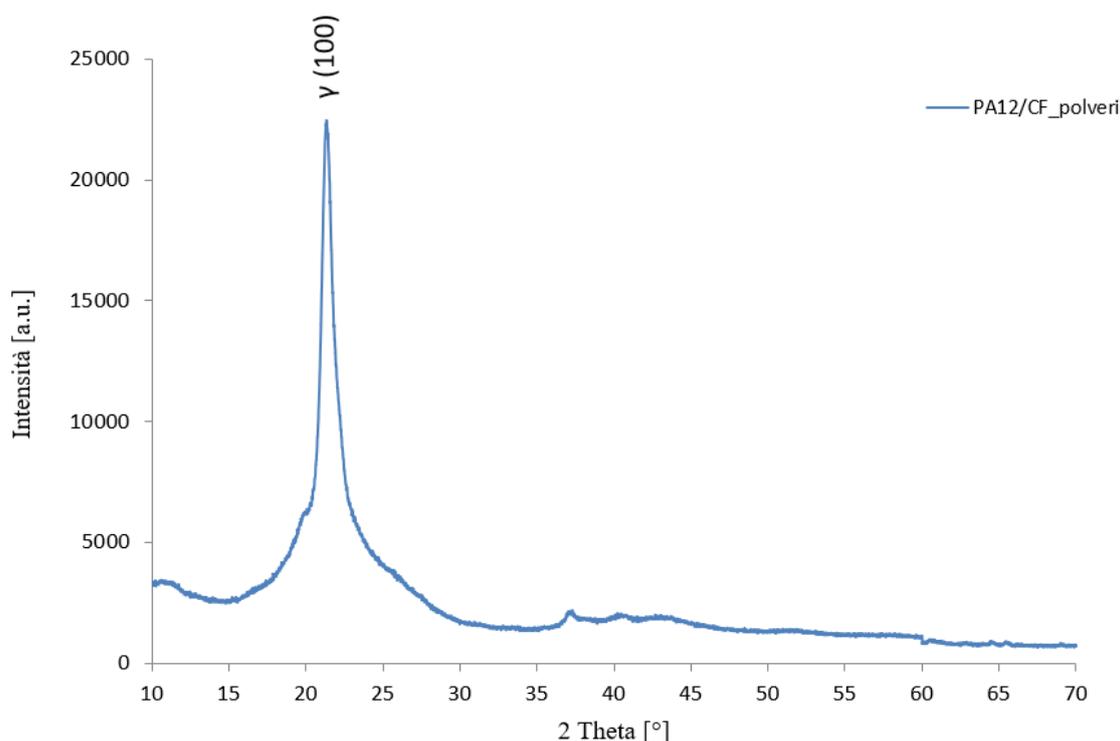


Fig. 4.21 Spettro XRD della polvere di PA12/CF

Dallo spettro XRD è possibile distinguere un picco di diffrazione molto alto e stretto localizzato in corrispondenza di un valore 2θ pari a $21,37^\circ$ tipico della fase cristallina γ con riferimento al piano cristallografico 100. Questa fase si forma quando tutte le catene polimeriche sono orientate in modo anti-parallelo: è stato dimostrato che nella maggior parte delle condizioni di solidificazione, la PA12 cristallizza nella forma γ . Solamente in condizioni molto particolari, come nei processi di filatura ad alte temperature o di cristallizzazione ad alta pressione, si forma la fase α [59]. Inoltre, per bassi angoli si osserva l'alone amorfo relativo alla parte di materiale non cristallina.

In Fig. 4.22 è invece riportato il diffrattogramma relativo alle polveri di PP. Analizzando lo spettro XRD della polvere di PP si evidenzia la presenza di una sola fase cristallina α rappresentata dai picchi di diffrazione posizionati in corrispondenza di angoli $2\theta = 14.2^\circ, 17.1^\circ, 18.6^\circ, 21.1^\circ, 21.9^\circ, 25.7^\circ, 28.5^\circ$ e tipici della fase α in quanto si riferiscono rispettivamente agli indici di Miller (110), (040), (130), (111), (041), (060), (220) come riportato in letteratura [58].

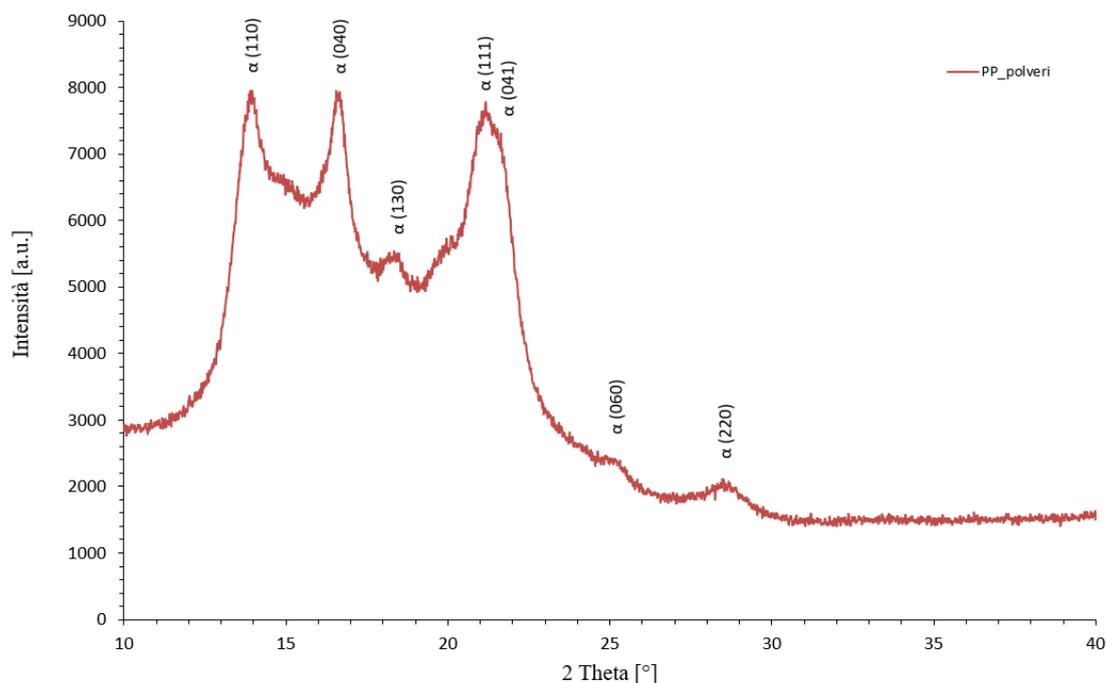


Fig. 4.22 Spettro XRD della polvere di PP

4.2 Caratterizzazione dei provini stampati per SLS

4.2.1 Definizione della finestra di lavoro per l'ottimizzazione dei parametri di processo

Come primo step del processo di fabbricazione dei provini di entrambi i materiali è stata individuata la *temperatura ottimale del letto di polvere* realizzando campioni di riferimento di forma esagonale come descritto nel paragrafo 3.4.2 del capitolo 3. La temperatura di lavorazione individuata per la PA12/CF, pari a 170°C , è risultata all'interno della finestra di sinterizzazione ricavata dall'analisi DSC. Al contrario per la polvere di PP questa temperatura è risultata pari a 129°C , ovvero superiore all'onset di fusione; in questo caso, quindi, si è ipotizzato che la presenza di un picco di fusione molto ampio e asimmetrico non permetta di prevedere la temperatura del letto di polveri solo individuando la finestra di sinterizzazione tramite DSC. Dalla misura delle dimensioni dei campioni esagonali è stata inoltre ricavata la percentuale di ritiro utilizzata in seguito per la fabbricazione dei provini di trazione e per prove di densità, pari al 3,2% per la PA12/CF e al 7% per il PP.

Nelle Tabelle 10 e 11 sono riassunti i dati ricavati dalla caratterizzazione delle polveri di PA12/CF e di PP. Questi dati sono stati utilizzati per calcolare i valori del limite inferiore E_m e superiore E_{Deg} della finestra di lavoro all'interno della quale poter ottimizzare i parametri di processo. In particolare, nella Tab. 10 sono indicati i valori dei parametri fisici utilizzati per il calcolo del limite inferiore E_m , mentre nella Tab. 11 sono riportati quelli per il calcolo del limite superiore E_{Deg} . I valori del peso molecolare sono stati ricavati dalla letteratura [53, 60].

Tabella 10 Parametri fisici delle polveri per del determinare l'energia teorica necessaria a fondere un layer E_m

Parametri	PA12/CF	PP
Temperatura letto di polvere T_{bed}	170°C	129°C
Temperatura di fusione T_m	182 °C	137°C
Calore specifico polvere C_p	1,986 J/g°C	5,06 J/g°C
Entalpia di fusione h_f	81,41 J/g	65,69 J/g
Densità di impaccamento ϕ	0,49	0,357
Densità della polvere ρ	1,07 g/cm ³	0,87 g/cm ³

Tabella 11 Parametri fisici delle polveri per del determinare l'energia che induce la degradazione E_{Deg}

Parametri	PA12/CF	PP
Temperatura onset di degradazione $T_{onsetDeg (1\%wl)}$	369°C	280°C
Temperatura di fusione T_m	182°C	137°C
Calore specifico fuso C_p	1,815 J/g°C	2,01 J/g°C
Energia di attivazione E_A	362,76 kJ/mol	147,308 kJ/mol
Peso molecolare M_w	129196 g/mol	7000 - 8000 g/mol
Densità della polvere ρ	1,07 g/cm ³	0,883 g/cm ³

Dal calcolo dei limiti superiori e inferiori per le polveri di PA12/CF la finestra di lavoro è compresa tra $E_m=0,054 \text{ J/mm}^3$ e $E_{Deg}=0,418 \text{ J/mm}^3$, mentre per le polveri di PP si è ottenuta una finestra di lavoro più stretta compresa tra $E_m=0,033 \text{ J/mm}^3$ e $E_{Deg}=0,32 \text{ J/mm}^3$ che conferma le osservazioni fatte sulla regione di sinterizzazione stabile ottenuta dall'analisi TGA.

Definiti i limiti della finestra di lavoro, per ciascun materiale sono stati fabbricati provini ad osso di cane per la prova di trazione e a geometria cubica per le prove di densità, variando i parametri di processo come descritto nel paragrafo 3.4.2 del capitolo 3. Per ogni set di parametri è stata calcolata la corrispondente densità di energia per unità di volume (E_v) fornita dal laser, i cui valori sono stati scelti in modo da rimanere all'interno della finestra di lavoro dei materiali studiando in modo più ampio e regolare possibile l'effetto del parametro E_v sulle proprietà dei provini prodotti. Infine, per ciascuna condizione di processo è stato calcolato anche il rapporto Energy to Melt Ratio (EMR).

In Tab.12 sono riassunti per entrambi i materiali i valori dei parametri che definiscono la finestra di lavoro e l'intervallo di densità di energia fornita dal laser (in termini di E_v ed EMR) all'interno del quale sono stati variati i parametri di processo

Tabella 12 Limiti della finestra di lavoro e dei parametri di processo usati per PA12/CF e per PP

Materiale	E_m [J/mm ³]	E_{Deg} [J/mm ³]	E_v [J/mm ³]	EMR
PA12/CF	0,054	0,418	0,117 ÷ 0,365	1 ÷ 7,6
PP	0,033	0,28	0,073 ÷ 0,233	1 ÷ 8,6

Per poter esplorare la finestra di lavoro della PA12/CF sono stati stampati provini con le condizioni di processo riportate in Tab.13.

Tabella 13 Parametri di processo dei provini in PA12/CF fabbricati per SLS.

Nome campioni	Potenza laser [W]	Velocità di scansione [mm/s]	Hatching Distance [mm]	Spessore layer [mm]
P20	2,8	2400	0,1	0,1
P25	3,5	2400	0,1	0,1
P30	4,2	2400	0,1	0,1
P35	4,9	2400	0,1	0,1
P40	5,6	2400	0,1	0,1
P45	6,3	2400	0,1	0,1
P50	7	2400	0,1	0,1
P20V16000	2,8	960	0,1	0,1
P20V24000	2,8	1440	0,1	0,1
P25V16000	3,5	960	0,1	0,1
P25V24000	3,5	1440	0,1	0,1
P40V28000	5,6	1680	0,1	0,1
P40V52000	5,6	3120	0,1	0,1

Allo stesso modo, per il PP sono stati prodotti diversi provini con le condizioni di processo riportate in Tab.14.

Tabella 14 Parametri di processo dei provini in PP fabbricati per SLS.

Nome campioni	Potenza laser [W]	Velocità di scansione [mm/s]	Hatching Distance [mm]	Spessore layer [mm]
P20V64000	2,8	3840	0,1	0,1
P20V52000	2,8	3120	0,1	0,1
P20	2,8	2400	0,1	0,1
P25	3,5	2400	0,1	0,1
P30	4,2	2400	0,1	0,1
P35	4,9	2400	0,1	0,1
P40V50000	5,6	3000	0,1	0,1
P40	5,6	2400	0,1	0,1

4.2.2 Caratterizzazione morfologica

4.2.2.1 PA12/CF: densità e porosità

Per ogni set di parametri di processo usati per realizzare tramite SLS i provini di PA12/CF è stata calcolata la densità grazie alla Bilancia di Archimede con il metodo descritto nel paragrafo 3.7.3 del capitolo 3. La misura è stata eseguita su due campioni di forma cubica per ogni condizione di processo ed è stata calcolata la media. I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 15.

Tabella 15 Valori di densità misurati con la bilancia di Archimede per la PA12/CF

Nome campioni	Densità di Archimede [g/cm ³]	Dev. st	Densità di energia E_v [J/mm ³]
P20	0,786	0,043	0,117
P25	0,923	0,007	0,146
P30	0,969	0,022	0,175
P35	1,038	0,004	0,204
P40	1,054	0,011	0,233
P45	1,067	0,007	0,263
P50	1,064	0,001	0,292
P20V16000	1,011	0,001	0,292
P20V24000	0,95	0,001	0,194
P25V16000	1,067	0,00	0,365
P25V24000	1,027	0,002	0,243

Nome campioni	Densità di Archimede [g/cm ³]	Dev. st	Densità di energia E_v [J/mm ³]
P40V28000	1,062	0,003	0,333
P40V52000	0,956	0,003	0,179

Dai risultati ottenuti sui provini di PA12/CF si nota che i valori di densità variano da un minimo di 0,786 g/cm³ ad un massimo di 1,067 g/cm³, quest'ultimo confrontabile con la densità teorica delle polveri ottenuta tramite test con picnometro (1,07g/cm³).

Questa considerazione è stata confermata dallo studio della porosità residua presente nei campioni realizzati tramite SLS. Il contenuto di porosità è stato determinato tramite analisi di immagine delle micrografie delle sezioni di alcuni provini di trazione, ottenute al microscopio ottico (ingrandimento 50x). I provini per l'analisi della porosità sono stati scelti in quanto rappresentativi dei diversi valori di densità ottenuti con la bilancia di Archimede. Per ciascun provino sono state analizzate 10 micrografie della sezione, calcolando il contenuto di porosità, e dalla loro media è stata ricavata la % di porosità. Come riportato nel paragrafo 3.7.4 del capitolo 3, per il calcolo è stato utilizzato il software *ImageJ* che, dopo l'applicazione di un filtro, ha permesso di ottenere un'immagine in bianco e nero da cui è possibile ricavare la percentuale di porosità. In Fig. 4.23 (a) è riportato un esempio di micrografia con ingrandimento 50x della sezione di un provino di trazione prodotto in PA12/CF e in Fig. 4.23 (b) l'immagine in bianco e nero della stessa micrografia dopo l'operazione di "threshold".

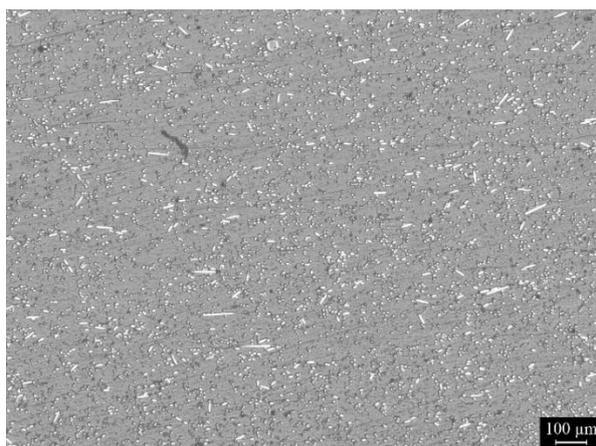


Fig. 4.23 (a) Micrografia con ingrandimento 50x di un campione prodotto in PA12/CF per SLS

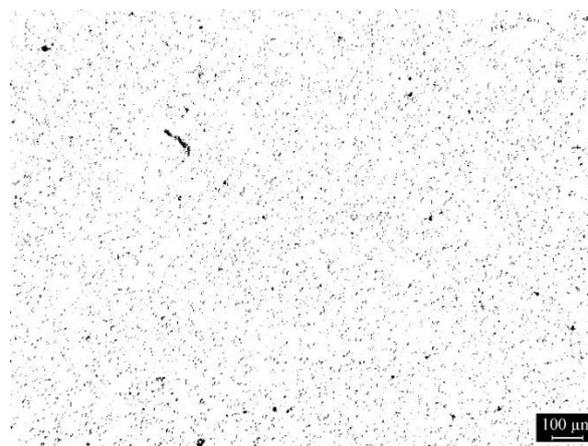


Fig. 4.23 (b) Immagine in bianco e nero dopo applicazione del filtro sulla micrografia precedente

Inoltre, per ottenere una visione d'insieme della morfologia di questi campioni, è stata ricostruita al microscopio ottico l'immagine dell'intera sezione del provino tramite la funzione "stitch" (Fig. 4.24) dalla quale è stata determinata la % di porosità con lo stesso metodo visto prima, in modo da poter confrontarla con i valori ottenuti in precedenza. In Fig. 4.25 (a) è riportato un esempio di micrografia dell'intera sezione di un provino di trazione prodotto in PA12/CF e in Fig. 4.31 (b) l'immagine in bianco e nero della stessa micrografia dopo l'applicazione del filtro da parte del software.

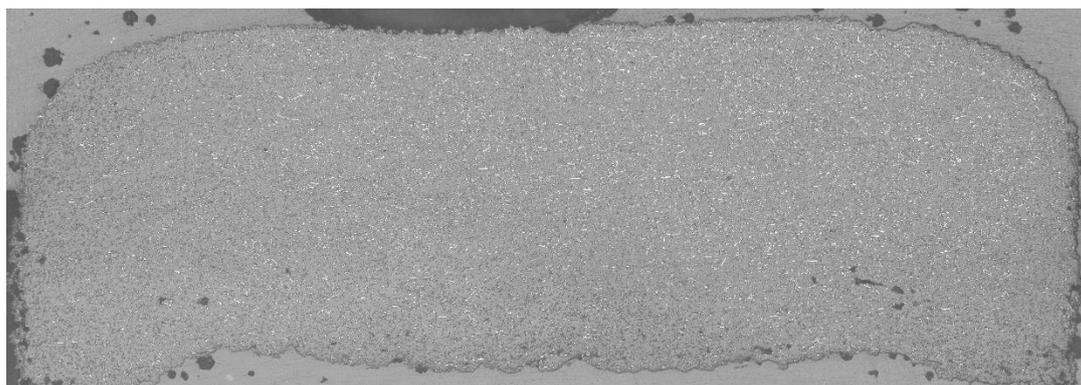


Fig. 4.24 Esempio della micrografia ottenuta con la funzione “stitch” di un campione prodotto in PA12/CF per SLS



Fig. 4.25 (a) Micrografia della sezione di un provino di trazione prodotto in PA12/CF per SLS dopo l'eliminazione dei bordi esterni



Fig. 4.25 (b) Immagine in bianco e nero dopo applicazione del filtro sulla micrografia in Fig. 4.29 (a)

I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 16. Come si può vedere i valori di porosità ottenuti dalla media delle 10 micrografie a 50x e quello calcolato sull'intera sezione del provino sono simili, dimostrando così la robustezza del metodo e l'affidabilità dei risultati.

Tabella 16 Valori di porosità dei provini in PA12/CF

Nome campioni	Porosità media su 10 micrografie [%]	Porosità sezione intera [%]
P20	20,28 ± 4,42	24,25
P20V240000	5,52 ± 1,35	4,93
P25V160000	1,83 ± 0,57	0,93
P40	1,00 ± 0,63	1,53
P45	2,48 ± 1,38	2,47

In Fig. 4.26 sono confrontati i valori di densità e alla porosità dei campioni di PA12/CF in funzione della densità di energia del laser E_v e del rapporto EMR.

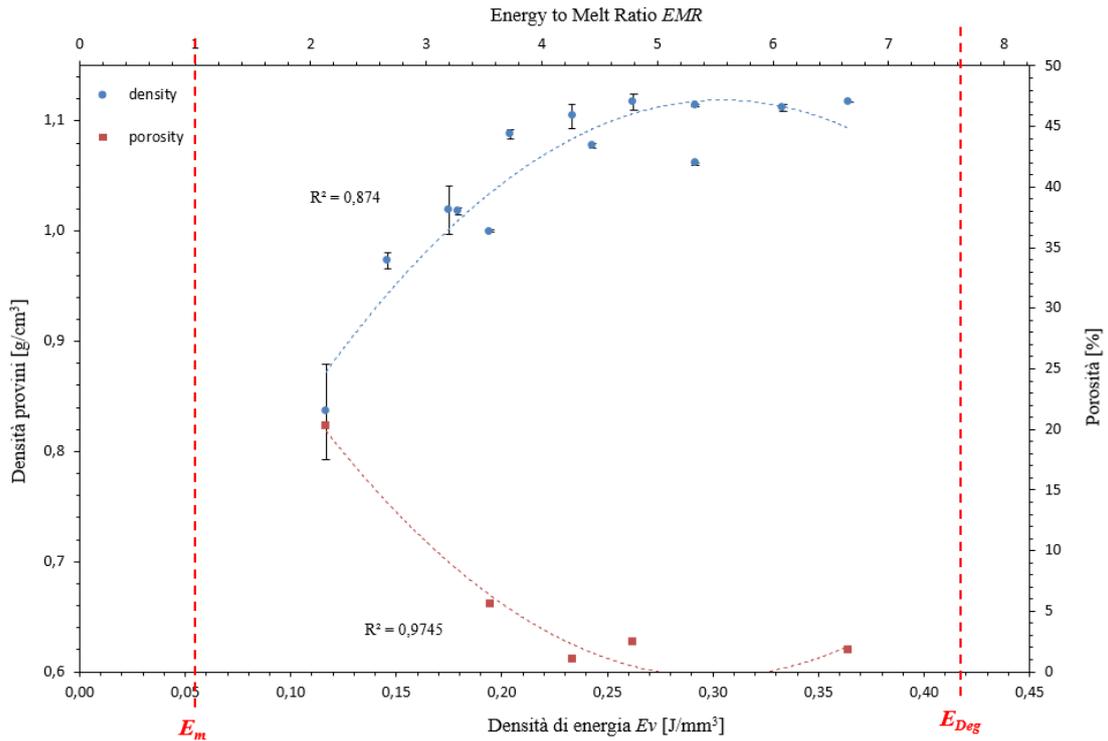


Fig.4.26 Densità e porosità dei provini di PA12/CF in funzione della densità di energia del laser e del rapporto EMR

Dal grafico è possibile notare come la densità dei provini aumenti all'aumentare della densità di energia fornita dal laser, e quindi del rapporto EMR, fino a raggiungere un valore massimo di $1,067 \text{ g/cm}^3$ per una densità di energia di $0,263 \text{ J/mm}^3$ corrispondente a 4,7 volte l'energia teorica necessaria a fondere un singolo layer. I valori di densità rimangono elevati in tutta la parte superiore della finestra di lavoro. Questi risultati sono in linea con quelli riscontrati dall'analisi della porosità: all'aumentare della densità di energia fornita dal laser la porosità tende a diminuire fino a raggiungere valori minimi dell'1% in corrispondenza di un'energia pari a $0,233 \text{ J/mm}^3$, ossia fornendo 4,3 volte l'energia teorica per la fusione di un singolo layer. Per valori più alti di energia la porosità non cambia in modo sensibile. Le migliori proprietà morfologiche dei campioni si registrano quindi per valori di densità di energia posizionati verso la metà della finestra di lavoro o poco oltre.

Nelle micrografie in Fig. 4.27 (a), (b), (c) e (d) si nota come all'aumentare della densità di energia per unità di volume la porosità tenda a diminuire passando rispettivamente dal 20,28% fino a valori prossimi all'1% o poco superiori.

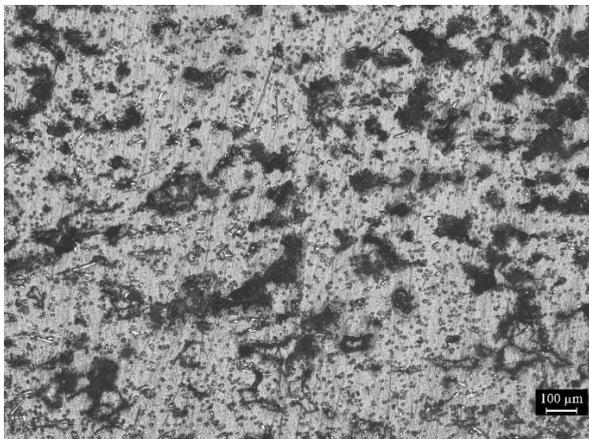


Fig. 4.27 (a) Micrografia della sezione di un provino di PA12/CF prodotto con $E_v = 0,117 \text{ J/mm}^3$ con porosità del 20,28%

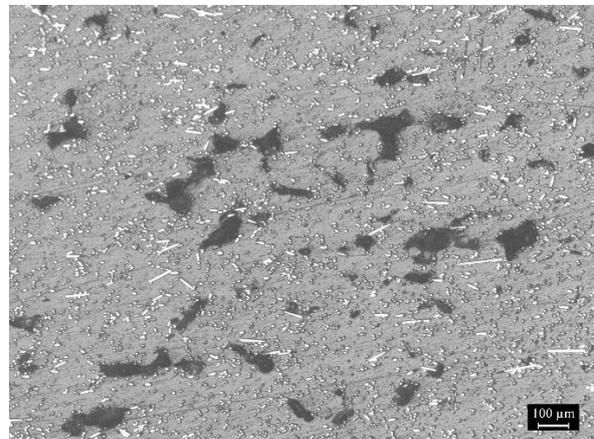


Fig. 4. (b) Micrografia della sezione di un provino di PA12/CF prodotto con $E_v = 0,194 \text{ J/mm}^3$ con porosità del 5,52%

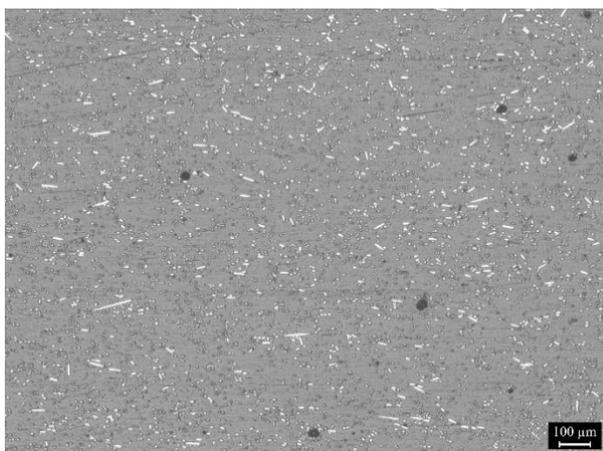


Fig. 4.27 (c) Micrografia della sezione di un provino di PA12/CF prodotto con $E_v = 0,233 \text{ J/mm}^3$ con porosità del 1%

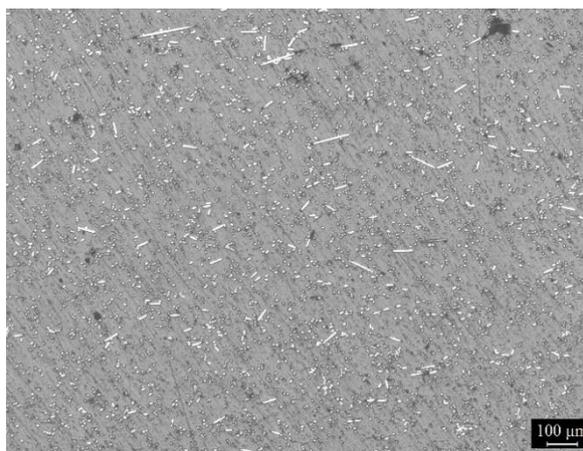


Fig. 4.27 (d) Micrografia della sezione di un provino di PA12/CF prodotto con $E_v = 0,365 \text{ J/mm}^3$ con porosità del 1,83%

4.2.3.2 PP: densità e porosità

Anche per il PP, per ogni set di parametri di processo usati per realizzare i provini è stata calcolata la densità utilizzando la Bilancia di Archimede. I risultati ottenuti sono riportati nella tabella 17.

Tabella 17 Valori di densità misurata con la bilancia di Archimede per il PP

Nome campioni	Densità di Archimede [g/cm^3]	Dev. st	Densità di energia E_v [J/mm^3]
P20V52000	0,849	0,014	0,090
P20V64000	0,846	0,014	0,073
P20	0,877	0,010	0,117
P25	0,881	0,013	0,146
P30	0,869	0,01	0,175
P35	0,87	0,007	0,204
P40V50000	0,873	0,008	0,187
P40	0,879	0,007	0,233

Dall'analisi della tabella si riscontrano valori di densità meno variabili rispetto a quelli riscontrati sui provini in PA12/CF, compresi tra $0,846 \text{ g/cm}^3$ e $0,881 \text{ g/cm}^3$ e confrontabili con il valore massimo di densità teorica ottenuto con la picnometria e pari a $0,883 \text{ g/cm}^3$.

I risultati ottenuti dallo studio della porosità sono riportati nella Tabella 18. Anche in questo caso i valori non variano in modo sensibile in funzione delle condizioni di processo e i valori sono compresi tra il 3,8% e il 4,5%. Una possibile spiegazione della presenza di porosità nei campioni di PP è data dalla forma irregolare delle sue particelle che comporta una non perfetta deposizione del layer di polvere durante il processo SLS.

Tabella 18 Valori di porosità dei provini in PP

Nome campioni	Porosità media [%]	Porosità sezione intera [%]
P20V640000	3,97 ± 3,42	3,80
P25	3,8 ± 1,27	3,39
P40	4,59 ± 1,45	4,14

In Fig. 4.28, invece sono stati riportati gli andamenti della densità e della porosità dei provini realizzati in PP, in funzione della densità di energia del laser E_v e del rapporto EMR.

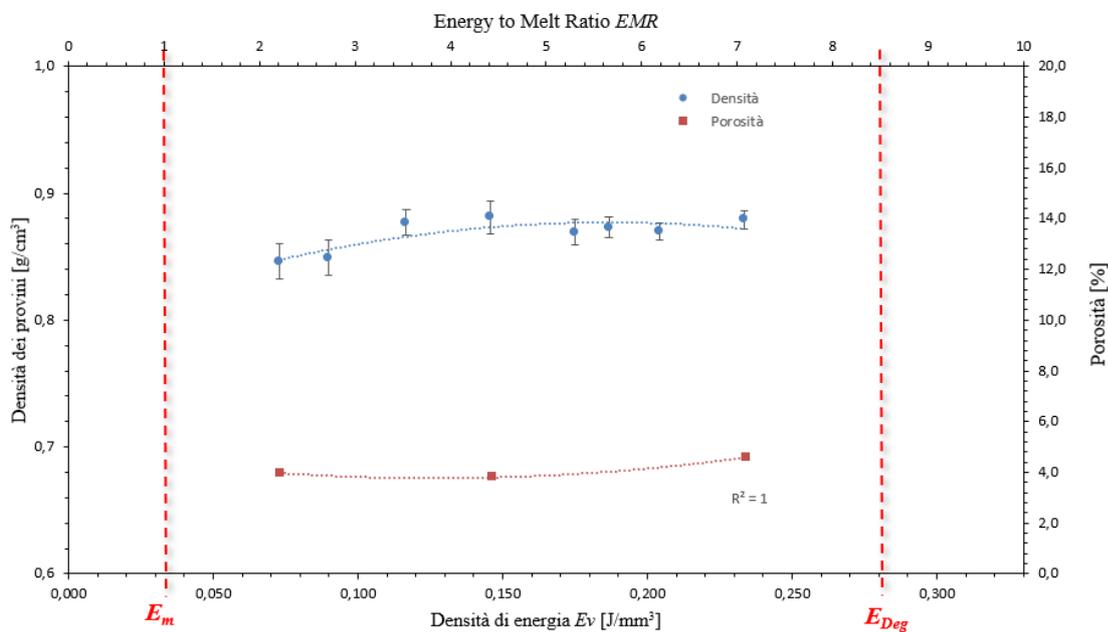


Fig.4.28 Densità dei provini di PP in funzione della densità di energia per unità di volume e del rapporto EMR

Dal grafico è possibile notare che la densità ha un lieve aumento all'aumentare della densità di energia del laser per poi rimanere stabile nella seconda parte della finestra di lavoro. I valori sono compresi tra un minimo di $0,846 \text{ g/cm}^3$ e un massimo di $0,881 \text{ g/cm}^3$, quest'ultimo ottenuto in corrispondenza di una densità di energia del laser di $0,146 \text{ J/cm}^3$, pari a 4,4 volte la densità teorica necessaria a fondere un layer. La densità dei campioni prodotti con il PP non è quindi influenzata in modo sensibile dalla variazione dei parametri di processo. In modo analogo la porosità tende a diminuire per bassi valori di densità di energia fino a raggiungere un minimo del 3,8% in corrispondenza di $0,146 \text{ J/mm}^3$, per poi aumentare ad alte densità di energia. Le migliori proprietà morfologiche dei campioni si raggiungono nella parte centrale della finestra di lavoro, in linea con i risultati ottenuti per la PA12/CF.

La principale differenza tra i due materiali è che nel caso della PA12/CF i valori di densità e porosità variano molto in funzione delle condizioni di processo, mentre per il PP l'influenza dei parametri di processo è meno significativa. Inoltre, a differenza di quanto avviene per la PA12/CF in cui la porosità raggiunge valori molto bassi (1%), per il PP non scende sotto il 3,5% - 4%. Una possibile spiegazione della presenza di porosità nei campioni di PP è data dalla forma irregolare delle sue particelle che comporta una non perfetta deposizione del layer di polvere durante il processo SLS.

Questa osservazione trova riscontro nelle micrografie con ingrandimento 5x di Fig. 4.29 (a), (b) e (c) in cui si nota la presenza di porosità in tutti i provini indipendentemente dalla densità di energia usata. Inoltre, da queste immagini è possibile vedere che nei provini fabbricati a più bassa energia la porosità è concentrata all'interfaccia tra i layer (Fig. 4.29 (a)), mentre nei campioni stampati a più alta energia (Fig. 4.29 (a) e (b)) la porosità è distribuita in modo più uniforme con pori di dimensioni maggiori.

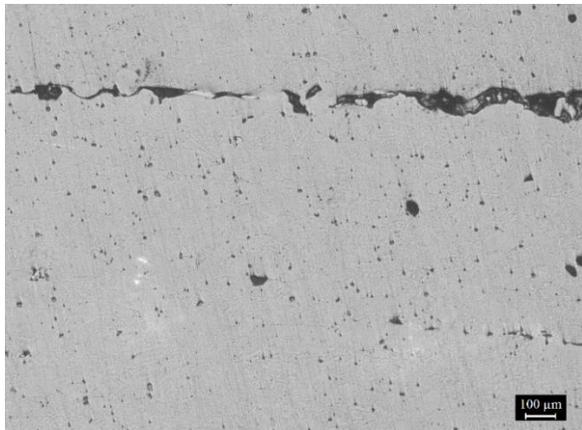


Fig.4.29 (a) Micrografia della sezione di un provino di PP prodotto con $E_v = 0,073 \text{ J/mm}^3$ con porosità del 3,97%

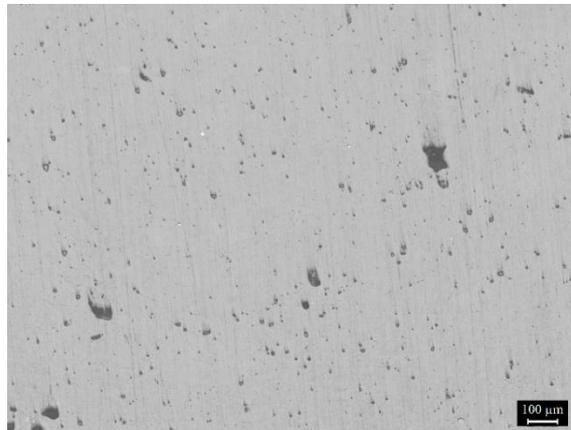


Fig. 4.29 (b) Micrografia della sezione di un provino di PP prodotto con $E_v = 0,146 \text{ J/mm}^3$ con porosità del 3,8%

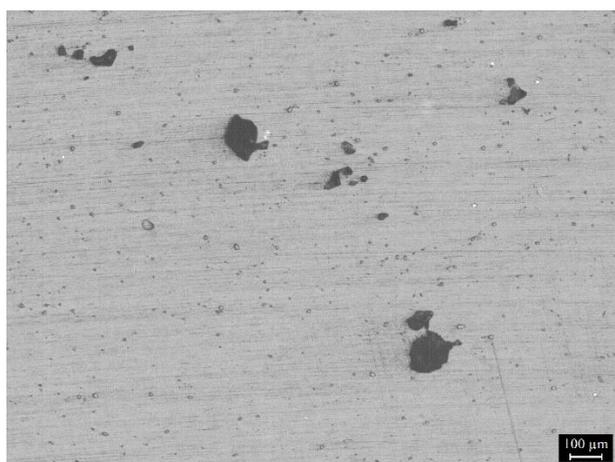


Fig. 4.29 (c) Micrografia della sezione di un provino di PP prodotto con $E_v = 0,233 \text{ J/mm}^3$ con porosità del 4,6%

4.2.3 Caratterizzazione meccanica

Mediante le prove di trazione statica effettuate sui campioni prodotti per SLS, sono state ottenute le curve di trazione dalle quali sono state estrapolate le caratteristiche meccaniche, tra cui la resistenza a trazione, il modulo elastico e l'allungamento a rottura, per tutte le condizioni di processo. In Fig. 4.30 sono riportate due tra le migliori curve di trazione di provini di PA12/CF e di PP prodotti con parametri di processo ottimizzati. Dal grafico è possibile notare il diverso comportamento meccanico a trazione dei due materiali, con la PA12CF che ha maggiore rigidità e comportamento fragile dovuto alla presenza delle fibre mentre il PP si deforma in modo evidente prima di raggiungere la frattura.

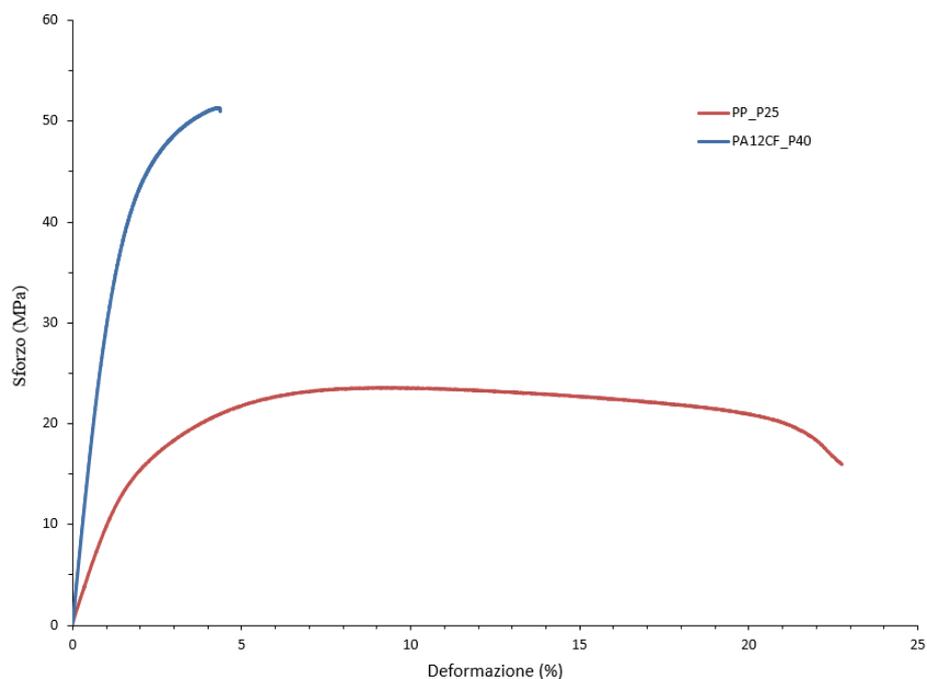


Fig.4.30 Curve di trazione ottenute da campioni di PA12CF e PP prodotti con parametri di processo ottimizzati

4.2.3.1 PA12/CF

I risultati ottenuti dalle prove di trazione sui provini di PA12/CF sono riassunti nella Tab.19.

Tabella 19 Proprietà meccaniche dei provini in PA12/CF

Nome campioni	Resistenza a trazione [MPa]	Modulo elastico [MPa]	Allungamento a rottura [%]	Densità di energia [J/mm ³]
P20	21 ± 1,5	1633 ± 156	2,08 ± 0,06	0,117
P25	32,1 ± 2,3	2416 ± 335	2,10 ± 0,12	0,146
P30	39,4 ± 1,5	2552 ± 492	3,31 ± 0,46	0,175
P35	47,1 ± 4,3	2823 ± 208	3,33 ± 0,54	0,204
P40	50,3 ± 2,5	3235 ± 161	3,97 ± 0,53	0,233
P45	49,3 ± 0,5	3249 ± 84	3,37 ± 0,20	0,263
P50	48 ± 2,3	2756 ± 36	4,01 ± 0,46	0,292
P20V16000	46,2 ± 1,1	2768 ± 184	4,65 ± 0,30	0,292
P20V24000	37,1 ± 1,8	2278 ± 121	3,27 ± 0,38	0,194
P25V16000	47,4 ± 2,1	2885 ± 598	4,92 ± 0,29	0,365
P25V24000	45,5 ± 0,6	2636 ± 94	4,67 ± 0,30	0,243
P40V28000	46,1 ± 0,9	3662 ± 123	4,39 ± 0,49	0,333
P40V52000	41,4 ± 1,4	2480 ± 58	3,518 ± 0,40	0,179

Da questi risultati si osserva che all'aumentare della densità di energia le proprietà meccaniche migliorano, raggiungendo valori ottimali per il set di parametri P40. In questo caso il modulo elastico è in linea con la scheda tecnica del materiale (3360 ± 100 MPa), la resistenza a trazione è di poco inferiore (58 ± 1 MPa), mentre l'allungamento a rottura presenta sempre valori molto più bassi di quelli riportati nel datasheet ($11 \pm 2\%$) [54].

Da una visione qualitativa della superficie di frattura dei provini si nota che questi tendono a rompersi vicino al raggio di raccordo in cui si trovano i coltelli dell'estensimetro e non nella zona centrale (Fig. 4.31). Questo potrebbe essere dovuto all'aumento del fattore di concentrazione degli sforzi di trazione che si genera in corrispondenza del coltello fisso dell'estensimetro e può contribuire all'insorgere della frattura. Inoltre, la lieve variazione della sezione lungo l'asse del provino può provocare la rottura prematura nel punto in cui quest'ultima presenta area più piccola. Entrambi questi fattori potrebbero spiegare come mai i valori di allungamento a rottura sono circa la metà di quelli riportati nel datasheet del materiale.

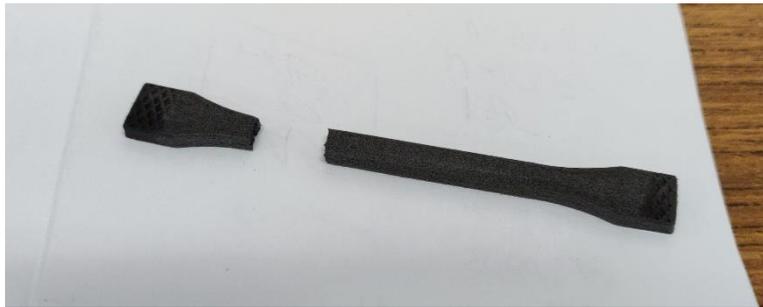


Fig. 4.31 Immagine di un provino di trazione di PA12/CF: la rottura non avviene al centro.

Ciascuna delle proprietà ricavate dalle prove di trazione è stata inserita in un grafico in funzione della densità di energia fornita dal laser alla polvere per unità di volume E_v e del rapporto EMR. Nelle Fig. 4.32 (a), (b) e (c) sono riportati gli andamenti delle diverse proprietà meccaniche per la PA12/CF.

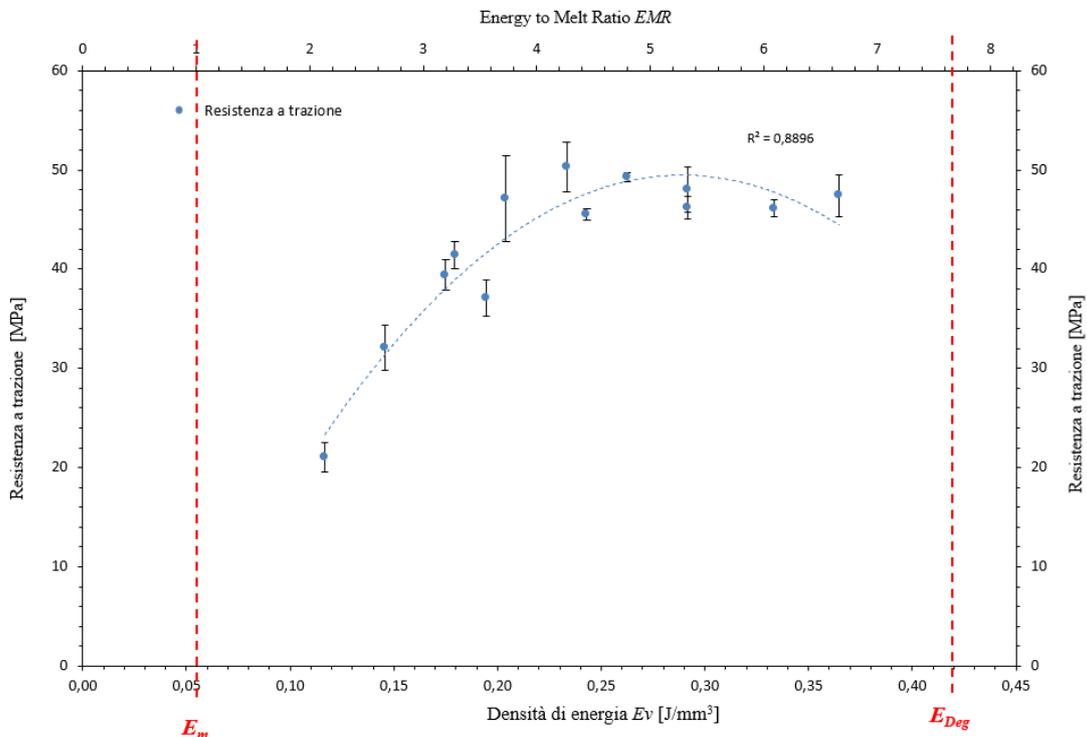


Fig.4.32 (a) Resistenza a trazione in funzione della densità di energia per unità di volume e del rapporto EMR per campioni di PA12/CF fabbricati per SLS

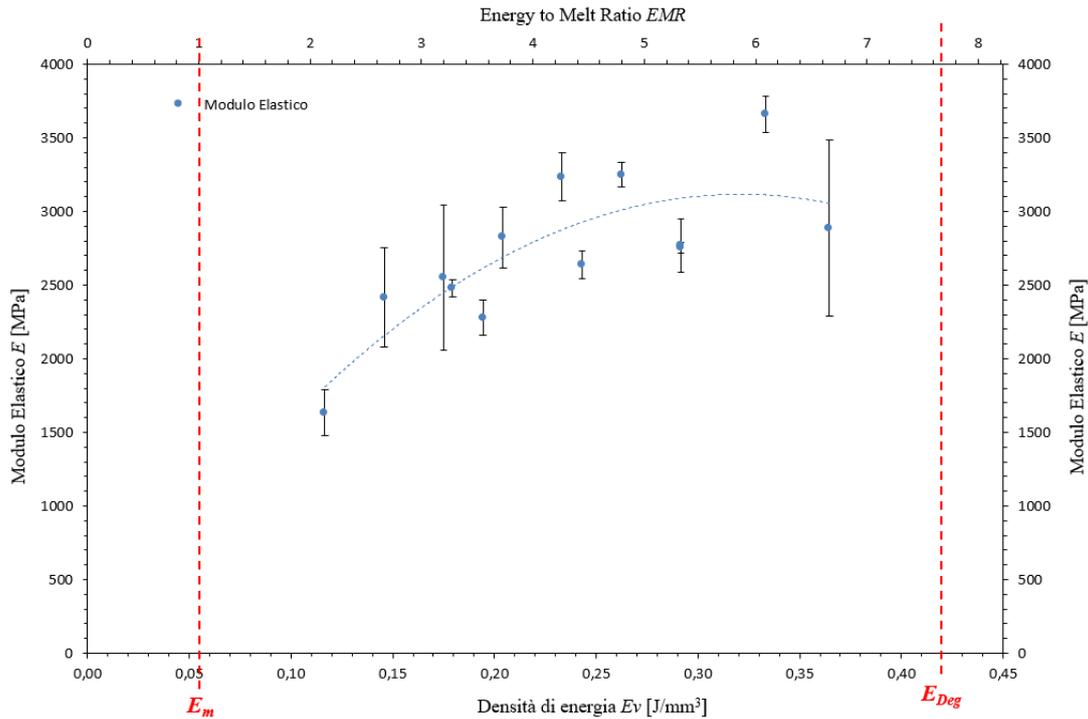


Fig.4.32 (b) Modulo elastico in funzione della densità di energia per unità di volume e del rapporto EMR per campioni di PA12/CF fabbricati per SLS

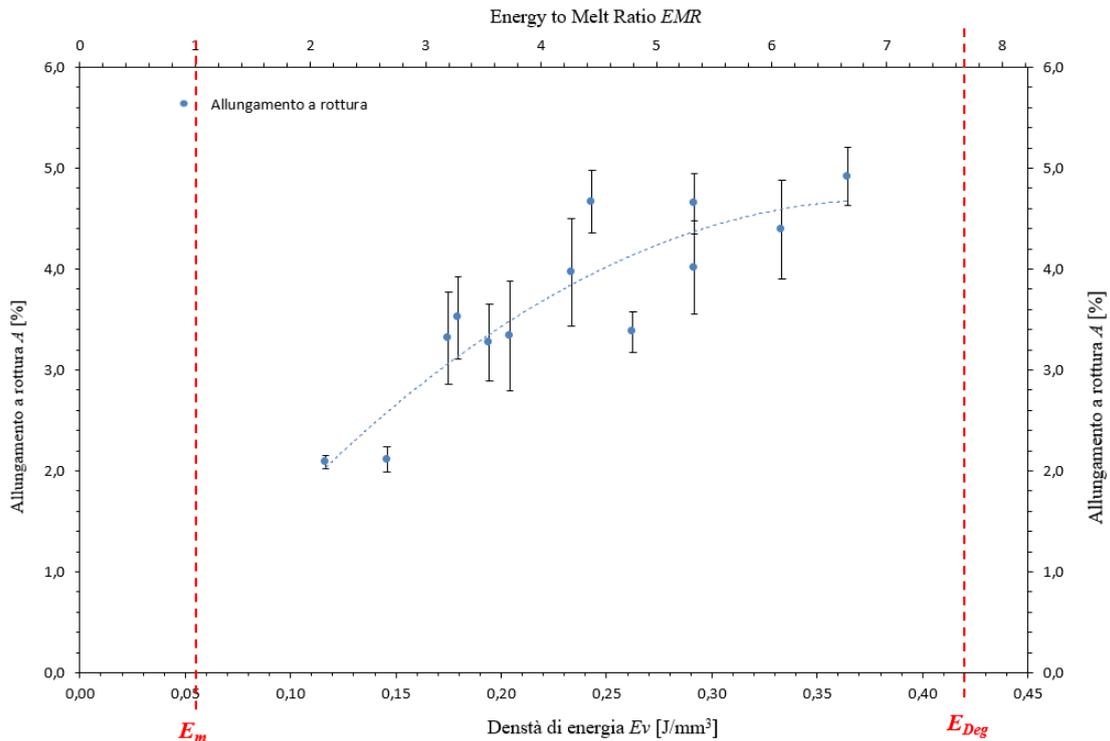


Fig. 4.32 (c) Allungamento a rottura in funzione della densità di energia per unità di volume e del rapporto EMR per campioni di PA12/CF fabbricati per SLS

Osservando gli andamenti di questi grafici si nota che all'aumentare della densità di energia fornita dal laser e del rapporto EMR, la resistenza a trazione ed il modulo elastico aumentano fino a raggiungere un valore massimo oltre il quale rimangono stabili o diminuiscono in modo lieve. L'allungamento a rottura invece aumenta significativamente all'aumentare dell'energia nella prima parte della finestra di lavoro e in modo meno marcato spostandoci verso valori più elevati di densità di energia. Questo andamento è analogo a quello

riscontrato per la densità e la porosità. Le proprietà meccaniche, infatti, sono influenzate dal processo di sinterizzazione e coalescenza delle polveri polimeriche: aumentando l'energia del laser, il materiale sinterizza meglio e i provini prodotti presentano meno porosità e difetti in grado di innescare in modo prematuro il processo di frattura. Per questo motivo, il comportamento meccanico di un materiale prodotto per SLS è molto influenzato dalla presenza di porosità e difetti al suo interno. Da notare infine che si ha un'importante dispersione dei valori di modulo elastico per alcuni set di parametri di processo.

In particolare il valore massimo della resistenza a trazione, pari a 50,3 MPa, si ha in corrispondenza di una densità di energia di 0,233 J/mm³, fornendo cioè 4,3 volte l'energia teorica per fondere il singolo layer. Invece il modulo elastico raggiunge i valori più elevati, compresi tra 3235 MPa e 3663 MPa in corrispondenza di una densità di energia di 0,233 - 0,263 J/mm³ equivalenti a 4,3 - 4,7 volte quella teorica per fondere il singolo layer. Infine, i migliori risultati in termini di allungamento a rottura (4 - 4,9%) si registrano nella seconda parte della finestra di lavoro, per densità di energia comprese tra 0,233 e 0,365 J/mm³.

4.2.3.2 PP

I risultati dei test di trazione sui provini di PP sono invece riportati nella Tab.20.

Tabella 20 Proprietà meccaniche dei provini in PP

Nome campioni	Resistenza a trazione [MPa]	Modulo elastico [MPa]	Allungamento a rottura [%]	Densità di energia [J/mm ³]
P20V64000	19,4 ± 0,6	1101 ± 37	14,4 ± 2,0	0,073
P20V52000	20,4 ± 0,6	1097 ± 56	20,4 ± 3,9	0,090
P20	21,3 ± 0,2	1062 ± 36	32,2 ± 16,4	0,117
P25	22,1 ± 0,2	990 ± 47	48,9 ± 20,8	0,146
P30	21,3 ± 1,2	927 ± 55	36,2 ± 6,1	0,175
P35	20 ± 0,6	847 ± 62	22,8 ± 10,3	0,204
P40V50000	20,6 ± 0,4	843 ± 24	25,9 ± 8,4	0,187
P40	21,3 ± 0,2	833 ± 83	26,8 ± 11,9	0,233

Dai risultati si nota che i valori delle proprietà meccaniche del PP, ad eccezione dell'allungamento a rottura, non variano molto all'aumentare della densità di energia. Inoltre, essi sono per la maggior parte inferiori a quelli riportati nella scheda tecnica [55], ovvero resistenza a trazione di 29 ± 1MPa, modulo elastico di 1400 ± 100 MPa e allungamento a rottura del 50 ± 10%. Da sottolineare che si registra una grande dispersione dei valori di allungamento a rottura tra un provino e l'altro a parità di condizioni di processo.

Osservando le superfici di frattura dei campioni di PP si vede che la tipologia di frattura varia nei provini in funzione delle condizioni di processo ma anche tra i provini prodotti con gli stessi parametri (Fig. 4.33 (a), (b) e (c)): in alcuni casi si ha una frattura più fragile (più frequente per valori di densità di energia bassa) e in altri una frattura duttile (più frequente per densità di energia media e alta).

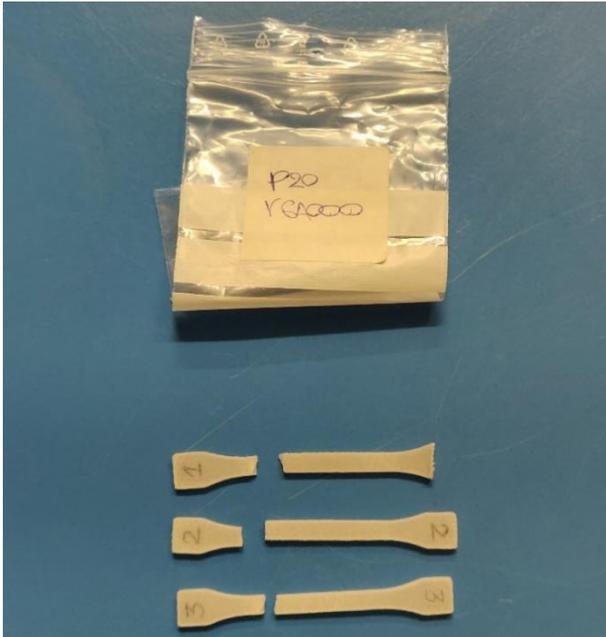


Fig. 4.33 (a) Provini di trazione in PP prodotti con densità di energia (P20 V 64000)

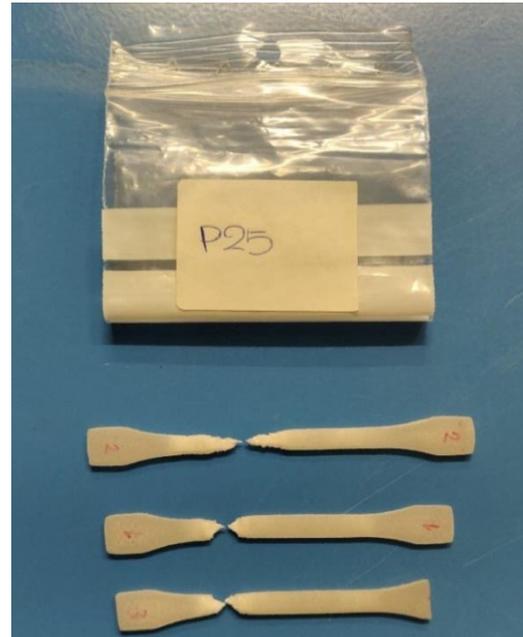


Fig. 4.33 (b) Provini di trazione in PP prodotti con densità di energia (P25)



Fig. 4.33 (c) Provini di trazione in PP prodotti con densità di energia (P35)

Come per la PA12/CF, anche dalle prove di trazione eseguite sui campioni di PP sono stati estrapolati i valori di resistenza a trazione, modulo elastico e allungamento a rottura in funzione della densità di energia fornita del laser e del rapporto EMR. In Fig. 4.34 (a), (b) e (c) sono riportati i grafici ottenuti.

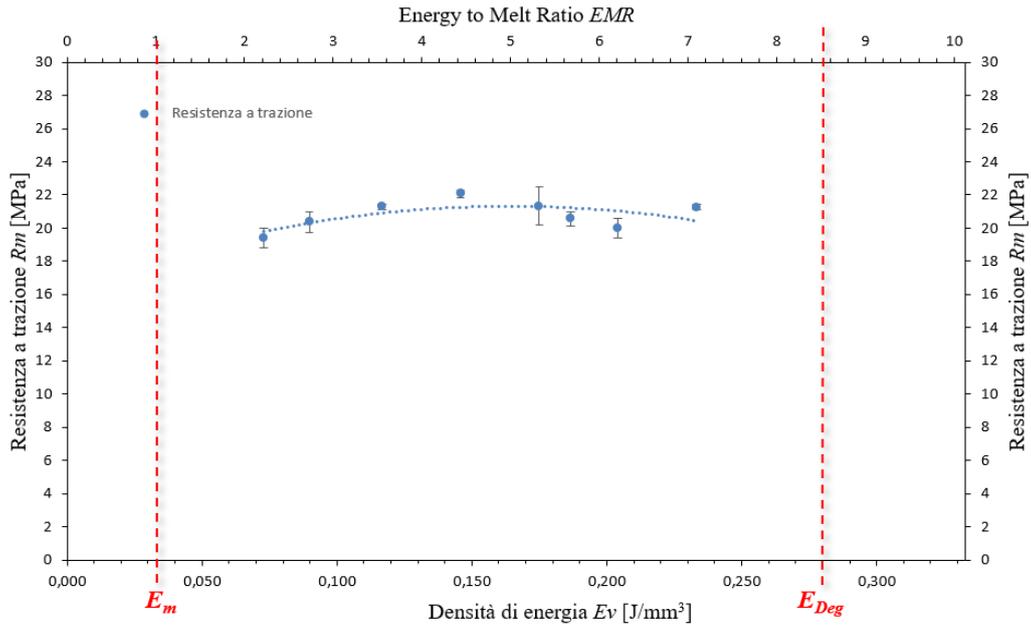


Fig.4.34 (a) Resistenza a trazione in funzione della densità di energia per unità di volume e del rapporto EMR per campioni di PP fabbricati per SLS

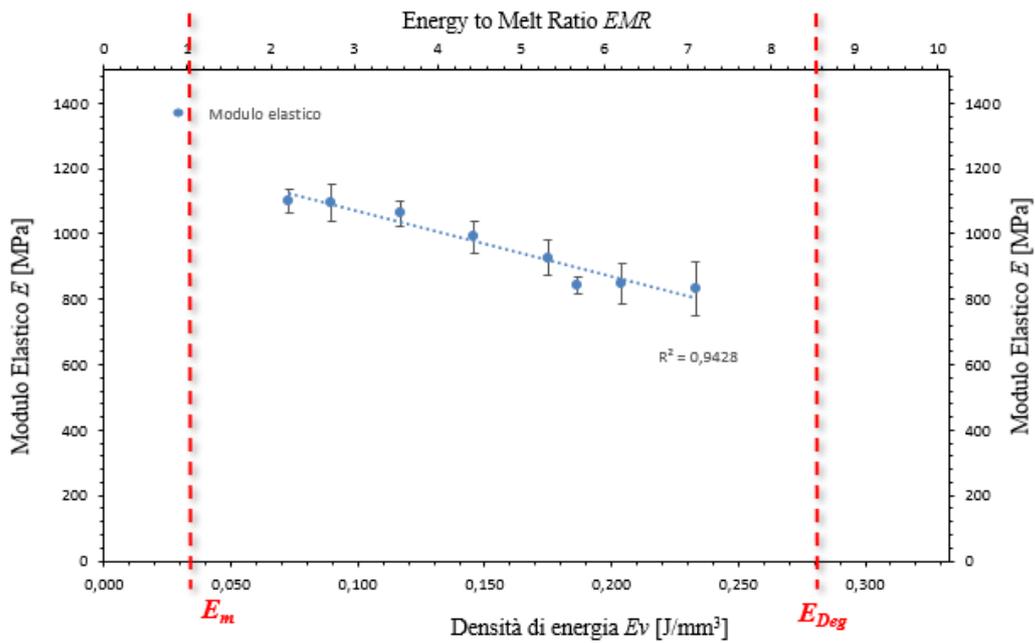


Fig. 4.34 (b) Modulo elastico in funzione della densità di energia per unità di volume e del rapporto EMR per campioni di PP fabbricati per SLS

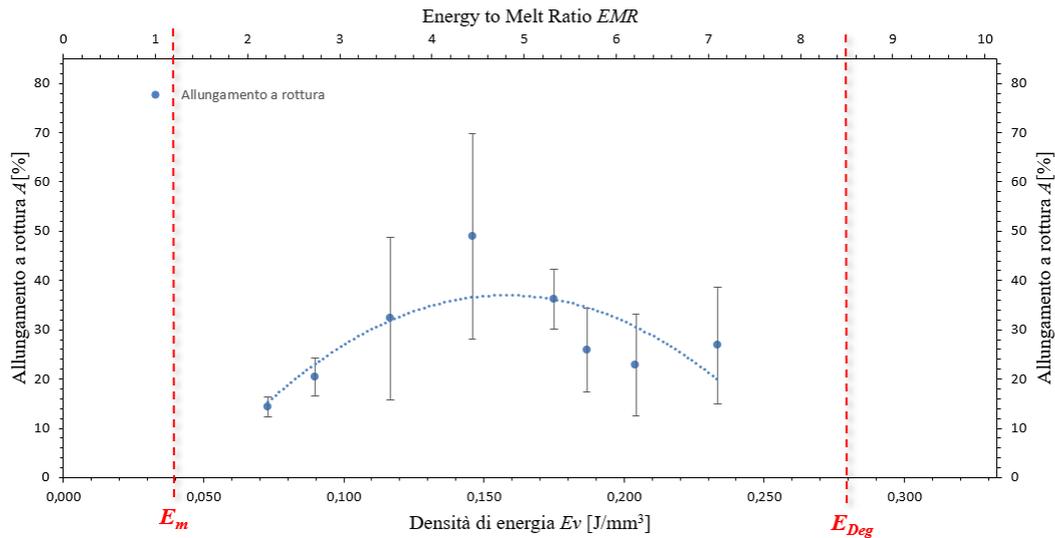


Fig. 4.34 (c) Allungamento a rottura in funzione della densità di energia per unità di volume e del rapporto EMR per campioni fabbricati per SLS

Analizzando i risultati si nota che all'aumentare della densità di energia fornita dal laser e del rapporto EMR, la resistenza a trazione (Fig.4.26 (a)) aumenta leggermente raggiungendo un valore massimo di 22,1 MPa per una densità di energia di 0,146 J/mm^3 , ossia pari a circa 4,4 volte l'energia teorica per fondere un layer, mentre sopra questo valore si verifica una lieve diminuzione. Tuttavia, i valori di resistenza sono compresi tra un minimo di 19,4 MPa e massimo di 22,1 MPa e sembrano quindi non essere particolarmente influenzati dalle condizioni di processo, a differenza di quello che accadeva per la PA12/CF. Invece, l'allungamento a rottura (Fig.4.26 (c)) aumenta in modo significativo nella prima parte della finestra di lavoro per raggiungere il valore massimo del 49% in corrispondenza della stessa densità di energia in cui si trova il massimo di resistenza a trazione (pari a 4,4 volte l'energia teorica per fondere un layer) per poi diminuire nella seconda parte della finestra di lavoro. I valori di allungamento a rottura variano dal 14% al 48%, ma le deviazioni standard risultano così elevate da generare una grande dispersione dei risultati. Infine, il modulo elastico (Fig. 4.26 (b)) tende a diminuire leggermente passando da un valore massimo di 1100 MPa ad un minimo di 833 MPa e questo effetto potrebbe essere influenzato dalla scarsa accuratezza dimensionale dei provini stampati rispetto ai valori teorici impostati da disegno CAD.

Anche per il PP l'andamento delle proprietà meccaniche è in linea con i risultati delle prove di densità e dell'analisi della porosità dei campioni.

4.2.3.3 Osservazioni sulle proprietà meccaniche

Per entrambi i materiali le migliori proprietà meccaniche si registrano applicando 4 - 5 volte l'energia teorica necessaria a fondere un layer, ossia per condizioni di processo localizzate nella parte centrale della finestra di lavoro. Questo può essere dovuto ad un duplice fattore. In primo luogo non tutta l'energia irradiata dal laser viene effettivamente assorbita dal materiale: infatti ogni polimero ha un diverso coefficiente di assorbimento della radiazione infrarossa a 10,6 μm (quella emessa dal laser a CO_2), ma per via dei fenomeni di scattering multiplo che avvengono all'interno del letto di polvere i valori sono comunque elevati (pari al 90% nel caso della PA12) [51]. In secondo luogo la coalescenza tra le particelle è influenzata dal tempo e dalla viscosità del polimero. A differenza delle tecnologie di produzione tradizionali come lo stampaggio ad iniezione, nel processo SLS non sono applicati sforzi di taglio e l'interazione laser - polveri avviene in un intervallo di tempo molto breve (dell'ordine dei ms) per cui non viene fornito tempo sufficiente alle particelle per coalescere [26]. È quindi possibile ipotizzare che sia necessario un surplus di energia rispetto a quella necessaria a fondere un layer per aumentare la temperatura del fuso polimerico e diminuirne la viscosità ad un valore tale da accelerare la coalescenza e la sinterizzazione delle polveri [52].

4.2.4 Caratterizzazione dimensionale

Da un'osservazione visiva dei provini prodotti per SLS, si osserva che questi non rispettano in modo esatto le dimensioni teoriche impostate nel disegno CAD in quanto mostrano oltre ad una variazione dimensionale anche un certo imbarcamento della sezione detto "warping". La variazione dimensionale può essere dovuta al ritiro dei pezzi durante la solidificazione o all'eccessiva energia fornita dal laser che tende a fondere le particelle adiacenti al provino; l'imbarcamento invece può essere dovuto al fatto che, quando l'energia fornita è alta, i primi layer di materiale tendono a sprofondare all'interno del letto di polvere influenzando poi le dimensioni dell'intero campione.

4.2.4.1 PA12/CF: variazione dimensionale rispetto alla dimensione teorica

Per valutare l'accuratezza dimensionale per la PA12/CF sui provini usati per le prove di densità è stata misurata la *variazione dimensionale della area di base* (piano xy) rispetto a quella teorica del disegno CAD. Inoltre è stata misurata la variazione dello spessore dei campioni lungo l'asse z, descritta dal parametro "Z-Growth" che rappresenta di quanto essi si imbarcano rispetto al piano di costruzione xy. I risultati sono riportati in Tabella 21. Le dimensioni dei provini impostate nel disegno CAD sono: lunghezza 10,25 mm, larghezza 10 mm e spessore 5 mm.

Tabella 21. Variazione dimensionale dei provini di PA12/CF rispetto alla dimensione teorica

Nome campioni	Variazione dimensionale sul piano xy [%]	Z-Growth [%]
P20	0,45	0,00
P25	2,30	0,00
P30	3,14	1,90
P35	5,19	5,30
P40	5,05	5,40
P45	7,01	5,70
P50	12,49	9,10
P20V16000	1,57	2,20
P20V24000	5,04	5,70
P25V16000	3,34	4,60
P25V24000	8,27	12,20
P40V28000	8,01	3,20
P40V52000	12,79	15,20

In Fig. 4.35 (a) e (b) sono riportati gli andamenti di questi parametri in funzione della densità di energia per unità di volume e del rapporto EMR. Dai grafici si nota che le dimensioni reali dei provini tendono a variare in maniera considerevole all'aumentare dell'energia fornita dal laser.

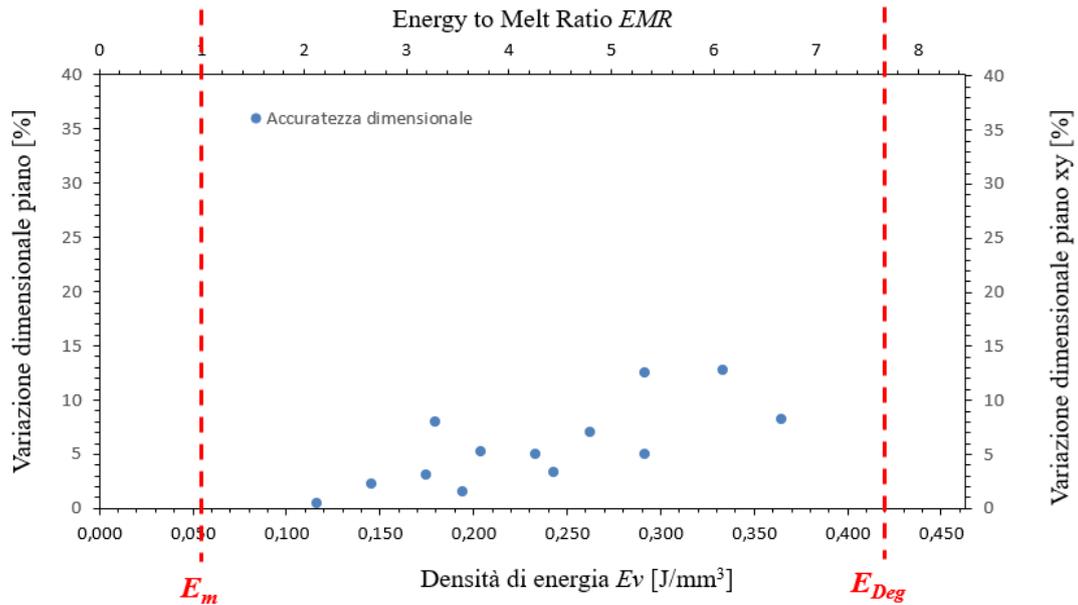


Fig. 4.35 (a) Variazione dimensionale sul piano xy dei provini di PA12/CF in funzione della densità di energia per unità di volume e del rapporto EMR

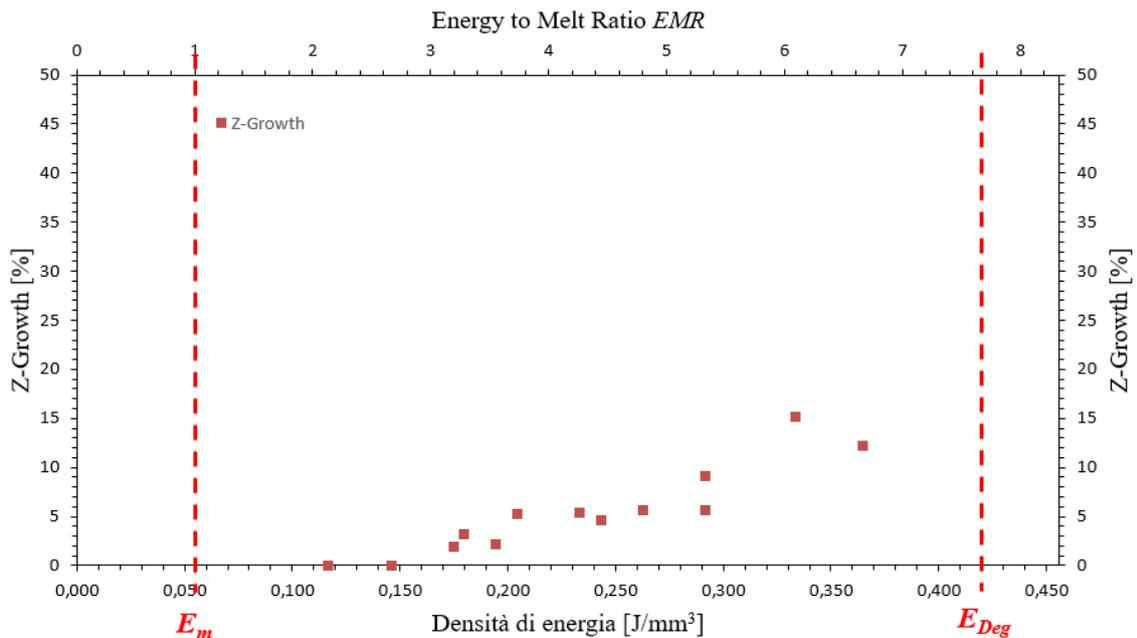


Fig. 4.35 (b) Variazione del parametro Z-Growth dei provini di PA12/CF in funzione della densità di energia per unità di volume e del rapporto EMR

In Fig. 4.35 (a) si osserva che all'aumentare della densità di energia del laser si ha un incremento sensibile delle dimensioni dei provini rispetto a quelle teoriche: questo significa che più è elevata l'energia fornita dal laser alla polvere e minore è l'accuratezza dimensionale dei provini ottenuti dal processo di sinterizzazione. In particolare, nella parte più alta della finestra di lavoro si registra una significativa variazione dimensionale sul piano xy (13%). Lo stesso andamento crescente si osserva per il parametro Z-Growth (Fig.4.35 (b)) fino a raggiungere valori del 15% per densità di energia vicino a E_{deg} .

4.2.4.2 PP: variazione dimensionale rispetto alla dimensione teorica

Per il PP l'accuratezza dimensionale è stata valutata misurando sia la *variazione dimensionale della larghezza* della sezione rettangolare dei provini di trazione sia la variazione del loro spessore (parametro Z-Growth). Le

dimensioni teoriche dei provini di trazione sono: larghezza 5mm e spessore 3 mm. In Tab. 22 sono riportati i risultati parametri appena definiti.

Tabella 22 Variazione dimensionale dei provini di PP rispetto alla dimensione teorica

Nome campioni	Variazione dimensionale della larghezza [%]	Z-Growth [%]	Densità di energia [J/mm ³]
P20V52000	7	9	0,073
P20V64000	2	3,3	0,090
P20	8	4,4	0,117
P25	12	7,7	0,146
P30	22	22,2	0,175
P35	33	32,2	0,204
P40V50000	27	33,3	0,187
P40	37	33,3	0,233

In Fig. 4.36 (a) e /b) sono riportati gli andamenti di questi parametri in funzione della densità di energia per unità di volume e del rapporto EMR.

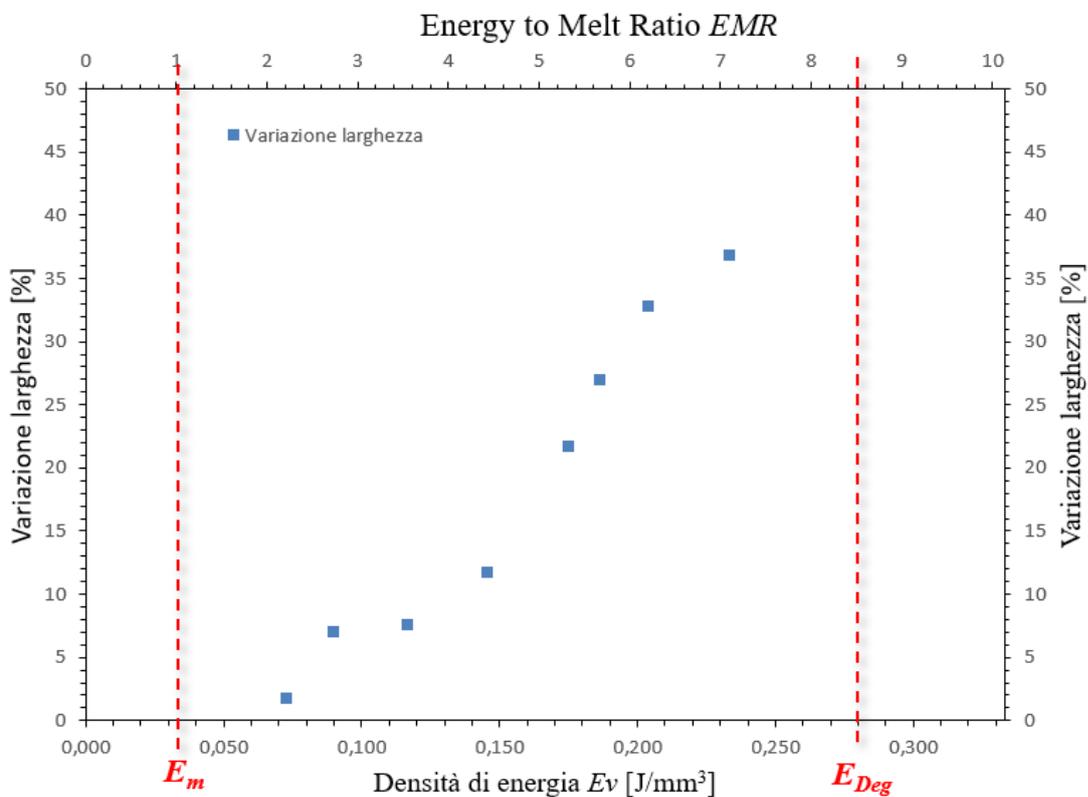


Fig.4.36 (a) Variazione della larghezza dei provini di trazione in PP in funzione della densità di energia per unità di volume e del rapporto EMR

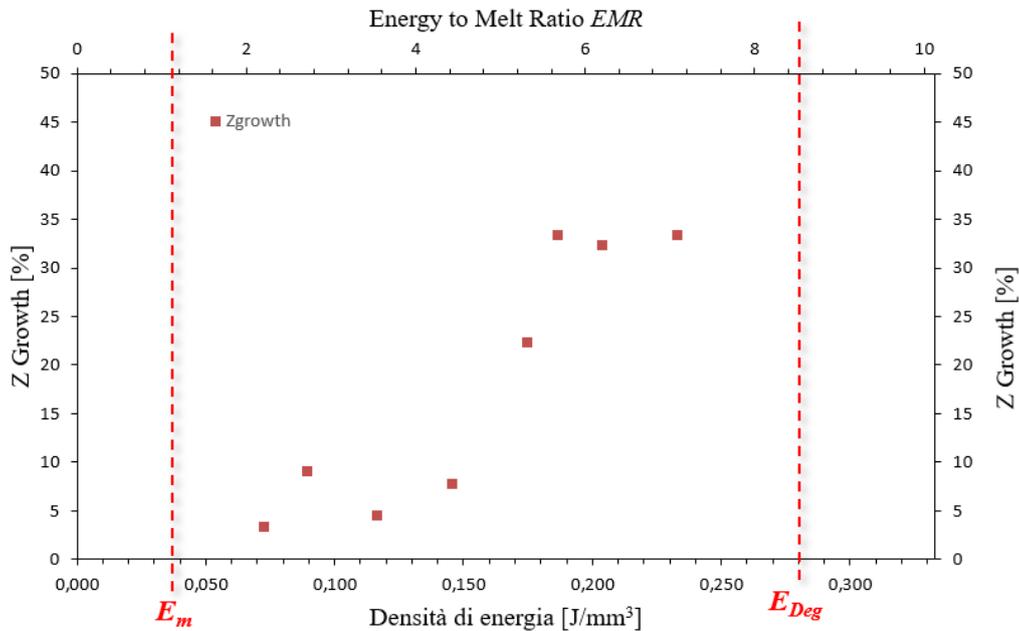


Fig.4. 36 (b) Variazione del parametro Z-Growth dei provini di trazione in PP in funzione della densità di energia per unità di volume e del rapporto EMR

Dai grafici si osserva che, anche per il PP, le dimensioni reali dei provini tendono a variare in modo considerevole all'aumentare dell'energia fornita dal laser. Inoltre, in questo caso, la variazione dimensionale è molto superiore rispetto a quella verificatasi per i provini di PA12/CF, raggiungendo valori del tutto inaccettabili, compresi tra il 30% e il 40%, nella seconda parte della finestra di lavoro.

4.2.4.3 Confronto tra proprietà meccaniche ed accuratezza dimensionale

In Fig.4.37 vengono confrontate la resistenza a trazione e l'accuratezza dimensionale dei provini in PA12/CF in funzione della densità di energia fornita dal laser e del rapporto EMR.

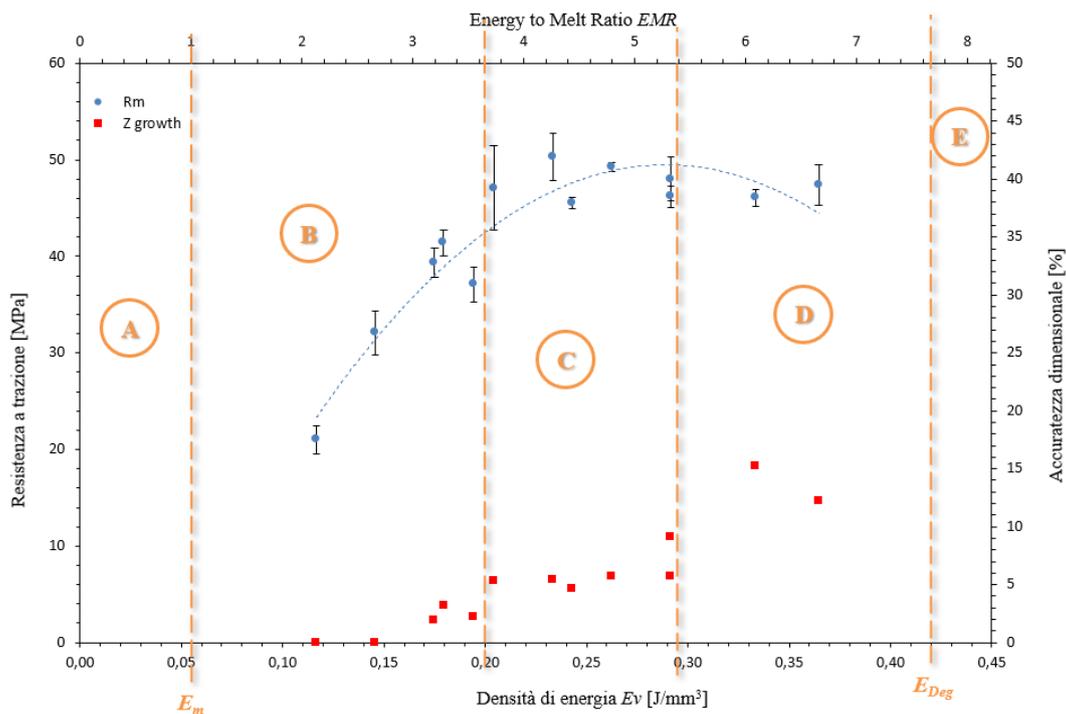


Fig. 4.37 Comportamento della PA12/CF al variare della densità di energia

Osservando il grafico il comportamento del materiale cambia al variare della densità di energia fornita dal laser ed è possibile identificare 5 zone differenti: al di sotto dell'energia necessaria a fondere il singolo layer E_m (zona A), il materiale non sinterizza (Fig. 4.38 (a)); per bassi valori di densità di energia, ossia nella prima metà della finestra di lavoro (zona B), il laser è in grado di fondere le polveri ma il consolidamento tra i layer non è ottimale e la resistenza a trazione rimane bassa (Fig. 4.38 (b)); per valori di densità di energia posizionati intorno alla metà della finestra di lavoro o poco oltre (zona C), la polvere sinterizza nelle condizioni ideali e si raggiungono le proprietà meccaniche migliori (Fig. 4.38 (c)); per densità di energie elevate, ossia localizzate nella parte alta della finestra di lavoro (Zona D) la resistenza a trazione del materiale rimane elevata, ma l'accuratezza dimensionale dei pezzi è scarsa e il materiale tende a deformarsi ("warping") nella direzione z di costruzione (Fig. 4.38 (d)); infine, superando l'energia necessaria alla degradazione della polvere il polimero degrada (zona E). Il miglior compromesso possibile tra proprietà meccaniche e accuratezza dimensionale viene raggiunto verso la metà della finestra di lavoro (zona C) che rappresenta quindi l'optimum dell'ottimizzazione dei parametri di processo.

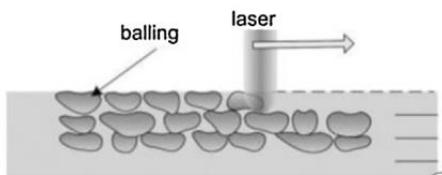


Fig. 4.38 (a) Mancata sinterizzazione delle polveri

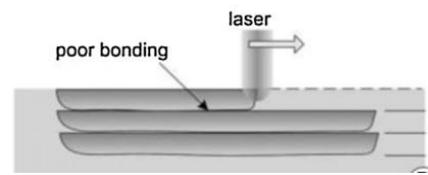


Fig. 4.38 (b) Sinterizzazione delle polveri ma scarso consolidamento tra layer

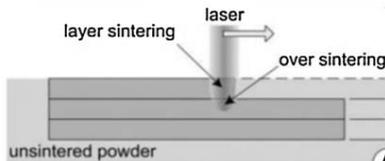


Fig. 4.38 (c) Sinterizzazione delle polveri e consolidamento tra layer

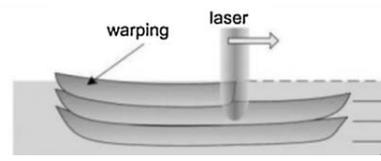


Fig. 4.38 (d) Imbarco del pezzo

In Fig. 4.39 vengono invece confrontate la resistenza a trazione e l'accuratezza dimensionale dei provini in PP, sempre in funzione della densità di energia e del rapporto EMR.

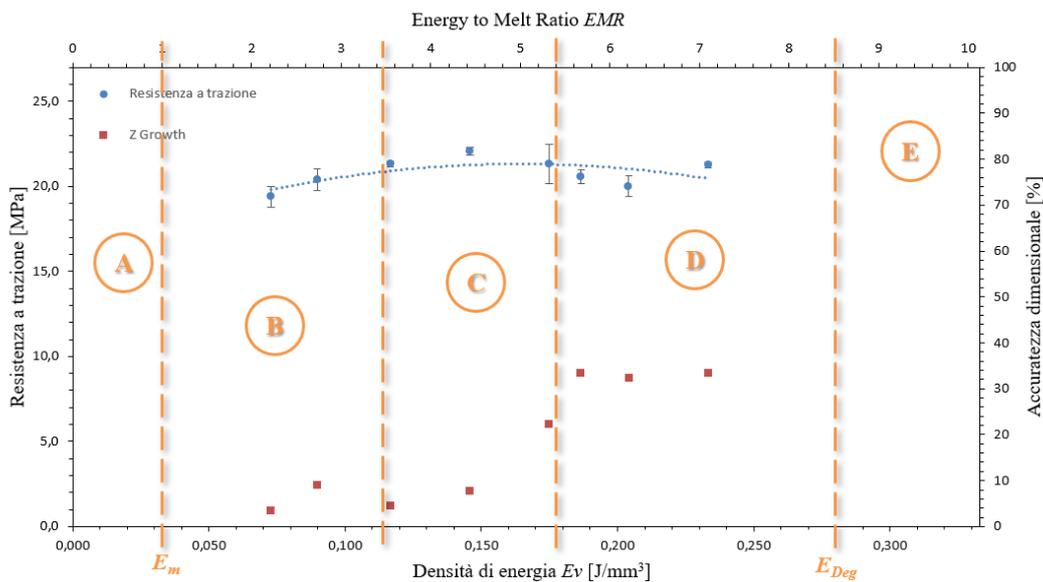


Fig. 4.39 Comportamento del PP al variare della densità di energia

Anche in questo caso si osserva che il comportamento del materiale cambia al variare della densità di energia fornita dal laser alla polvere sulla base delle 5 zone differenti descritte per la PA12/CF. La zona C, in cui si trova il miglior compromesso tra proprietà meccaniche e precisione dimensionale, è localizzata su valori di

densità di energia poco inferiori a quelli visti per la PA12/CF. Nella tabella 23 sono riassunti i risultati dell'ottimizzazione dei parametri di processo per entrambi i materiali:

Tabella 23 Valori ottimali di densità di energia e del parametro EMR per la PA12/CF e il PP

Materiale	Densità di energia E_v [J/mm ³]	Rapporto EMR
PA12/CF	0,233 – 0,263	4,3 – 4,7
PP	0,146	4,4

Le principali differenze tra i due materiali rimangono la minore influenza dei parametri di processo sul comportamento meccanico del PP e la peggiore accuratezza dimensionale complessiva per questo materiale.

4.2.5 Caratterizzazione microstrutturale della PA12/CF

4.2.5.1 Analisi delle superfici di frattura

Attraverso un'analisi al microscopio elettronico a scansione sono state raccolte immagini a diversi ingrandimenti delle superfici di frattura dei provini di PA12/CF stampati per SLS con i parametri di processo ottimizzati. In Fig. 4.40 (a) e (b) sono riportate le micrografie SEM con ingrandimento 500x e 2500x della superficie di frattura.

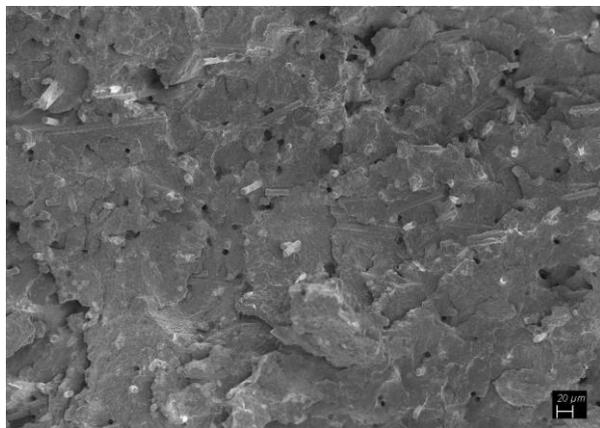


Fig. 4.40 (a) Immagine SEM con ingrandimento 500x della superficie di frattura di un provino di PA12/CF

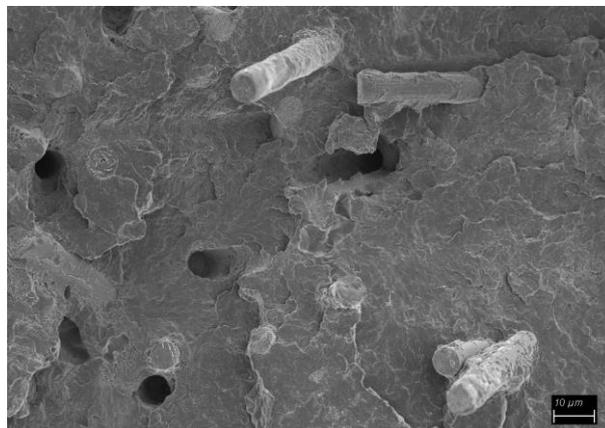


Fig. 4.40 (b): Ingrandimento 2500x dello stesso provino di PA12/CF

Dalle immagini si osserva una buona adesione tra le fibre di carbonio e la matrice di PA12, con la presenza di fibre fratturate a livello della superficie, oltre a fenomeni localizzati di pull-out (Fig. 4.40 (a) e (b)). La buona adesione all'interfaccia tra fibre e matrice polimerica, che potrebbe essere dovuta ad una funzionalizzazione delle fibre stesse prima della miscelazione a secco con le polveri di PA12, è confermata dalle micrografie in Fig. 4.41 (a) e (b), in cui si vede che la matrice polimerica avvolge in parte la superficie delle fibre.

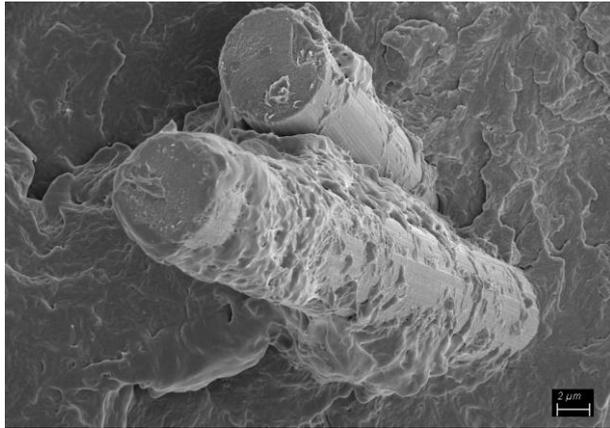


Fig 4.41 (a): Immagine con ingrandimento 10000x dell'interfaccia fibra/matrice di un provino di PA12CF.

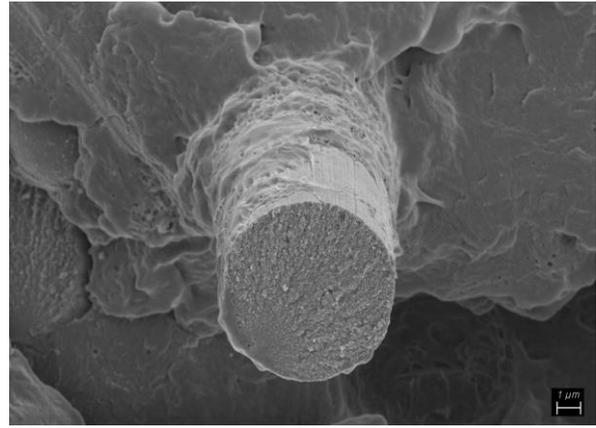


Fig. 4.41 (b): Immagine con ingrandimento 15000x su una fibra di carbonio

In Fig. 4.42 invece è riportata l'immagine del bordo dei provini di trazione, in cui si osserva che le polveri sono solo parzialmente sinterizzate in quanto esso viene realizzato con diversi parametri di processo rispetto ai layer della parte interna del provino.

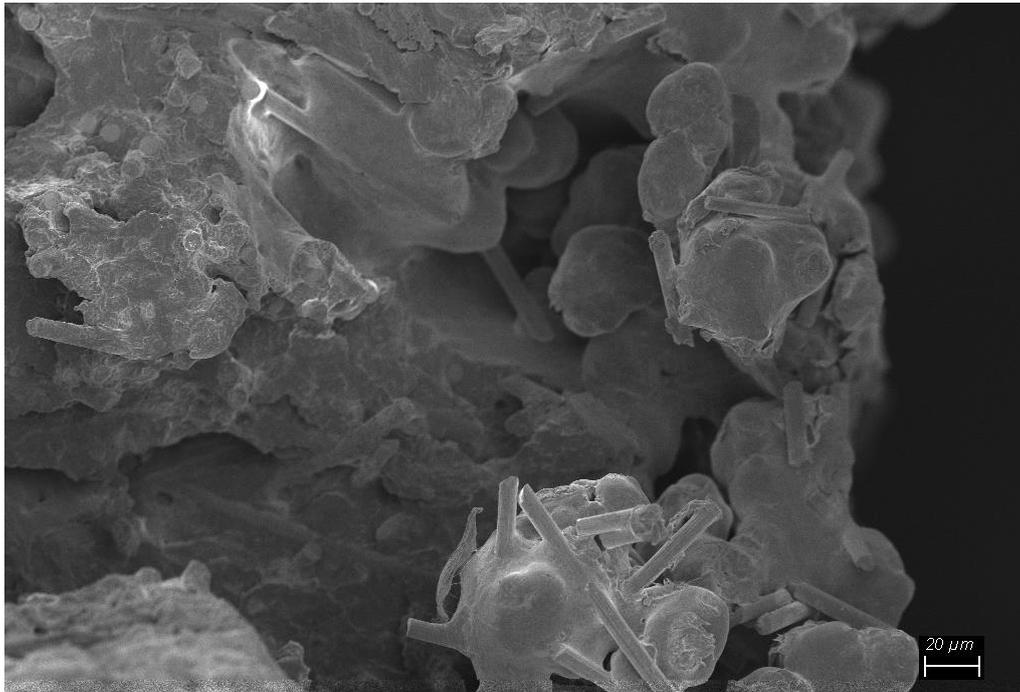


Fig 4.42: Immagine con ingrandimento 1000x del bordo della sezione di frattura di un provino di PA12CF in cui si nota una parziale sinterizzazione delle polveri

4.2.3.6 Analisi dell'orientazione delle fibre

Per analizzare come vengono orientate le fibre di carbonio quando la lama stende le polveri sul piano di costruzione è stato utilizzato il metodo delle ellissi (Fig. 4.43).

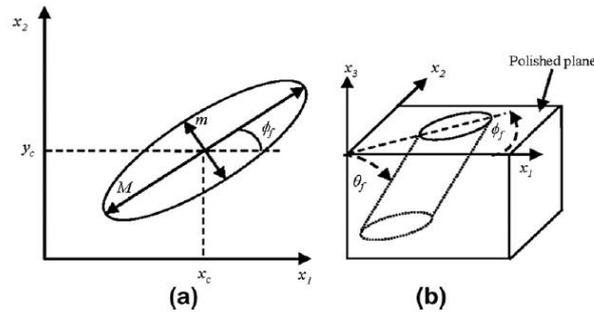


Fig. 4.43: Definizione dei parametri geometrici per il calcolo dell'angolo di orientazione delle fibre

In particolare, sono state raccolte al microscopio ottico diverse immagini con ingrandimento 20x di un campione di PA12/CF tagliato lungo il piano yz. Attraverso il software di analisi di immagine *ImageJ* per ogni micrografia è stato applicato un filtro grazie al quale sono state evidenziate le fibre (in nero) e successivamente, con un'operazione di *fitting*, la forma delle fibre è stata approssimata a quella di un'ellisse. In Fig.4.44 (a) è riportata una micrografia della sezione di un provino in cui sono ben visibili le fibre di carbonio; in Fig. 4.44 (b) e (c) è riportata la stessa micrografia dopo l'applicazione del filtro e il *fitting*.

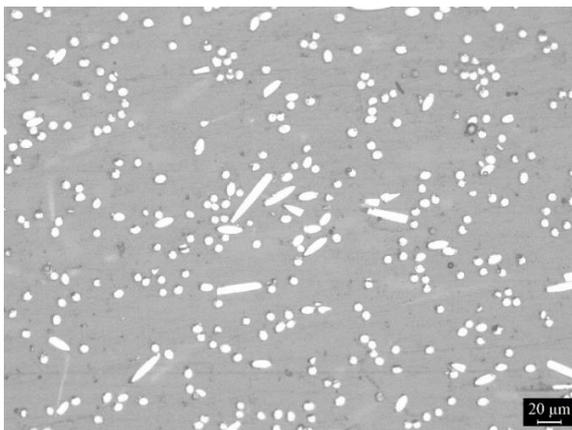


Fig. 4.44 (a) Micrografia della sezione di un provino di PA12CF con ingrandimento 20x.



Fig. 4.44 (b) Micrografia dopo l'applicazione del filtro in bianco e nero.

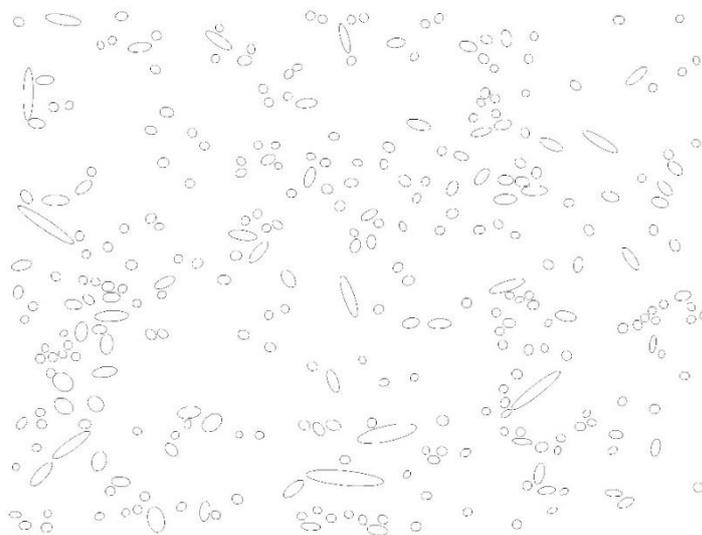


Fig. 4.44 (c) Esempio di micrografia dopo l'applicazione dell'operazione di *fitting*.

Per ogni immagine esaminata, il software restituisce una serie di risultati tra i quali la misura dell'asse maggiore M e dell'asse minore m (vedi Fig. 4.43) entrambe utilizzate per calcolare l'angolo di orientazione della fibra θ_f rispetto al piano della sezione tramite l'equazione 16:

$$\theta_f = \cos^{-1}\left(\frac{m}{M}\right) \cdot \left(\frac{180}{\pi}\right) \quad (16)$$

dove il fattore $\left(\frac{180}{\pi}\right)$ permette di convertire l'unità di misura da radianti a gradi.

In particolare, più piccolo è l'angolo di orientazione delle fibre e più la loro sezione avrà una forma circolare (Fig. 4.44): questo indica che la fibra è disposta lungo la direzione in cui si muove il recoater durante la stesura dei layer di polvere. Al contrario più grande è l'angolo di orientazione delle fibre e più la loro sezione avrà la forma di un'ellisse, per cui essa non stata è orientata dal movimento della lama.

Per ciascuna micrografia si è quindi determinata la distribuzione degli angoli di orientazione delle fibre rappresentandola in un grafico in cui sono riportati i valori di frequenza relativa per ogni classe di angoli. In Fig. 4.45 ne è riportato un esempio, da cui è possibile notare che non vi è un'orientazione preferenziale delle fibre di carbonio nei provini di PA12/CF. Di conseguenza la lama non è in grado di orientare, con il suo movimento lungo il piano di costruzione, la maggior parte delle fibre e questa osservazione è in linea con i risultati riscontrati in letteratura [32].

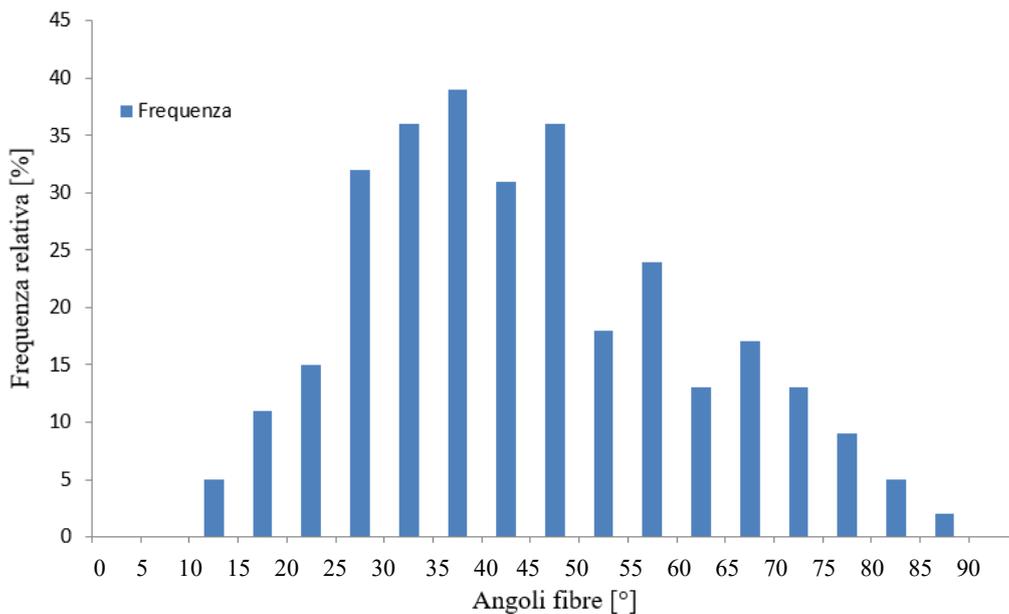


Fig. 4.45 Orientazione delle fibre di carbonio nella PA12/CF come risultato della stesura dei layer di polvere da parte del recoater

4.2.6 Caratterizzazione termica

4.2.6.1 PA12/CF

Per valutare le proprietà termiche ed in particolare la % di cristallinità dei provini realizzati per SLS sono state effettuate prove DSC. Le curve calorimetriche di due campioni di PA12/CF prodotti con diverse condizioni di processo sono rappresentate in Fig. 4.46, in cui è riportata anche la curva registrata sulla polvere.

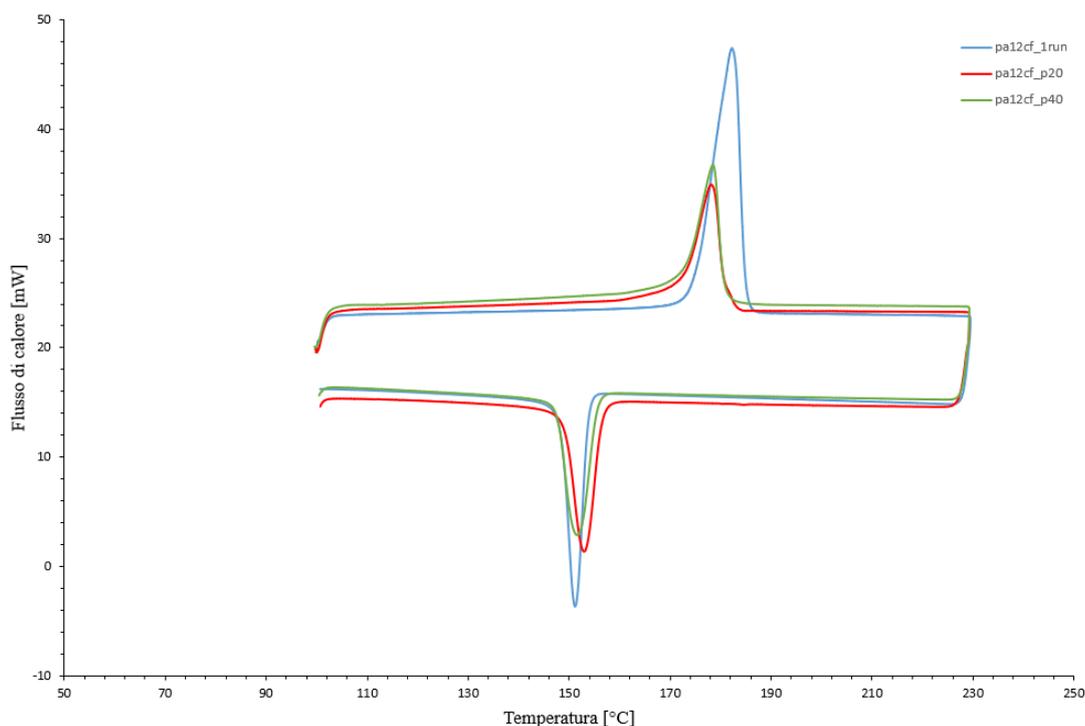


Fig. 4.46 Confronto tra tracciati DSC di polvere e provini fabbricati per SLS in PA12/CF

I risultati della caratterizzazione DSC per i campioni stampati di PA12/CF sono mostrati in Tab. 24.

Tabella 24 Temperature di fusione e cristallizzazione ed entalpia di fusione dei provini prodotti per SLS in PA12/CF.

Nome campioni	T _m peak [°C]	ΔH _m [J/g]	T _c peak [°C]
P20	178,12	45,11	152,97
P40	178,6	46,85	151,62

Per ciascun campione analizzato è stata determinata la frazione di fase cristallina χ_c in % ed il valore ottenuto è stato confrontato con quello ricavato in precedenza per la polvere. I risultati sono riassunti in Tab. 25, da cui si nota che la polvere di PA12/CF è più cristallina dei campioni stampati.

Tabella 25 Percentuale di fase cristallina per polvere e provini stampati in PA12/CF.

Nome campioni	Densità di energia E _v [J/mm ³]	χ_c [%]
PA12/CF polvere	-	49,33
P20	0,117	26,61
P40	0,203	27,63

In Fig. 4.47 è invece riportato il confronto tra i diffrattogrammi della polvere di PA12/CF e dei due campioni già analizzati con la DSC.

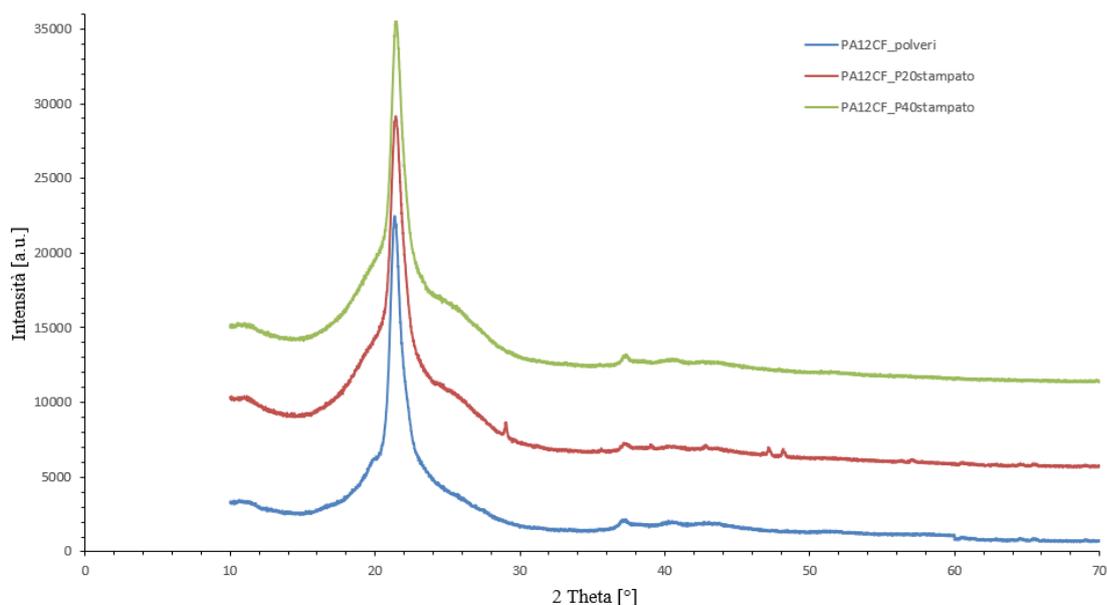


Fig. 4.47 Confronto tra gli spettri XRD tra polvere e provini stampati per SLS in PA12/CF

Dagli spettri dei campioni realizzati per SLS si evidenzia un picco di diffrazione localizzato in corrispondenza di 2θ pari a $21,37^\circ$ e tipico della fase cristallina γ con riferimento al piano 100. Anche in questo caso, per bassi angoli si osserva la banda relativa all'alone amorfo che identifica la frazione di materiale non cristallina.

Dal confronto tra i diffrattogrammi di Fig. 4.47 si nota che il picco di diffrazione dei campioni prodotti per SLS sono più larghi rispetto a quelli della polvere. Questo indica che i campioni prodotti per SLS in PA12/CF sono meno cristallini rispetto alla polvere, a conferma dei valori ricavati tramite l'analisi DSC (Tab. 23), in cui si evidenzia una diminuzione della frazione cristallina γ dal 49% della polvere al 26 -27% dei campioni fabbricati per SLS. L'elevata cristallinità delle polveri di PA12/CF è dovuta al loro metodo di produzione (polimerizzazione anionica in soluzione) che avviene con una velocità di raffreddamento molto alta. Invece, i campioni prodotti per SLS, vengono stampati ad una temperatura di 170°C , al di sopra dell'onset di cristallizzazione, e mantenuti a questa temperatura per tutto il processo di stampa. Solo al termine del processo i campioni iniziano gradualmente a raffreddare e quindi a cristallizzare, ma in maniera più lenta rispetto alle polveri; per questo motivo la percentuale di cristallinità è quindi inferiore.

4.2.6.2 PP

Per quanto riguarda invece i campioni stampati di PP, in Fig. 4.48 è riportato il confronto tra le curve calorimetriche delle polveri e di campioni stampati con diversi parametri di processo in modo da rappresentare l'intera finestra di lavoro. Dal grafico si vede che i campioni prodotti per SLS presentano due distinti picchi di fusione a temperature rispettivamente di 130°C e 141°C . Come già accennato per la PA12/CF la presenza di due picchi di fusione può essere legata a molteplici fattori tra cui due fasi cristalline separate o gli effetti della ricristallizzazione.

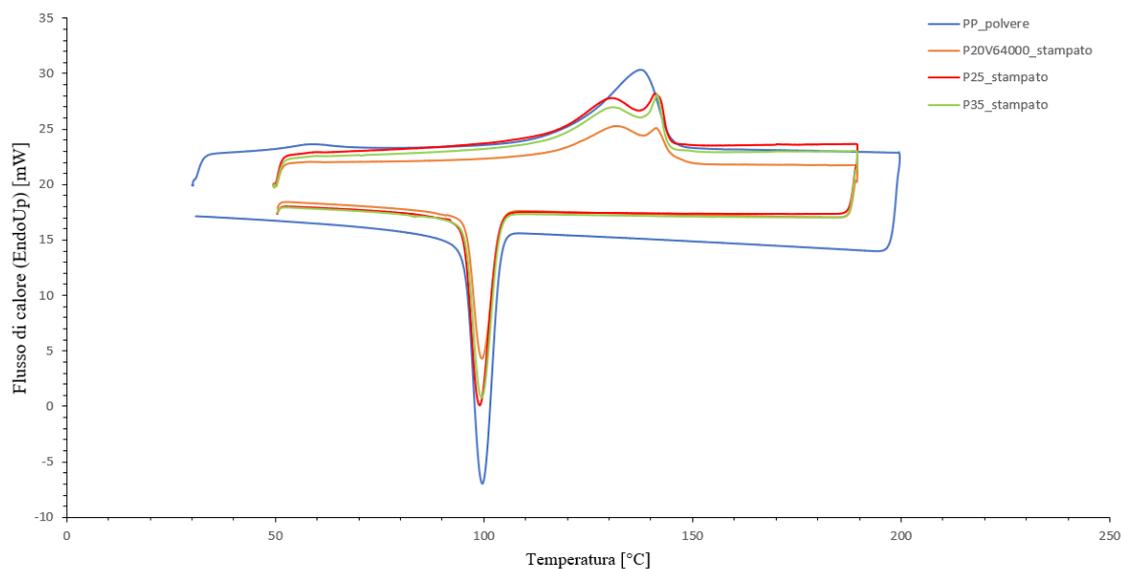


Fig. 4.48 Confronto tra tracciati DSC di polvere e provini fabbricati per SLS in PP

I risultati della caratterizzazione DSC per i campioni di PP realizzati per SLS sono mostrati in Tab. 26, mentre in Tab. 27 sono riportati i valori la frazione di fase cristallina χ_c in % sia per le polveri che per i campioni stampati.

Tabella 26 Temperature di fusione e cristallizzazione ed entalpia di fusione dei provini di PP prodotti per SLS.

Nome campioni	T_m onset [°C]	T_m peak1 [°C]	T_m peak2 [°C]	T_m endset [°C]	ΔH_m [J/g]	T_c peak [°C]
PP_P20V64000	116,8	131,7	141,4	145,2	60,9	99,47
PP_P25	120,3	129,9	141	144,2	61,6	98,9
PP_P35	119,6	129,9	141,4	143,7	60	99,48

Tabella 27 Percentuale di fase cristallina per polvere e provini stampati in PP.

Nome campioni	Densità di energia E_v [J/mm ³]	χ_c [%]
PP polvere	-	32,76
PP_P20V64000	0,073	34,4
PP_P25	0,146	34,8
PP_P35	0,204	33,8

La percentuale di cristallinità non varia modificando i parametri di processo ed è simile a quella delle polveri. In Fig. 4.49 è invece riportato lo spettro XRD di un campione di PP fabbricato per SLS.

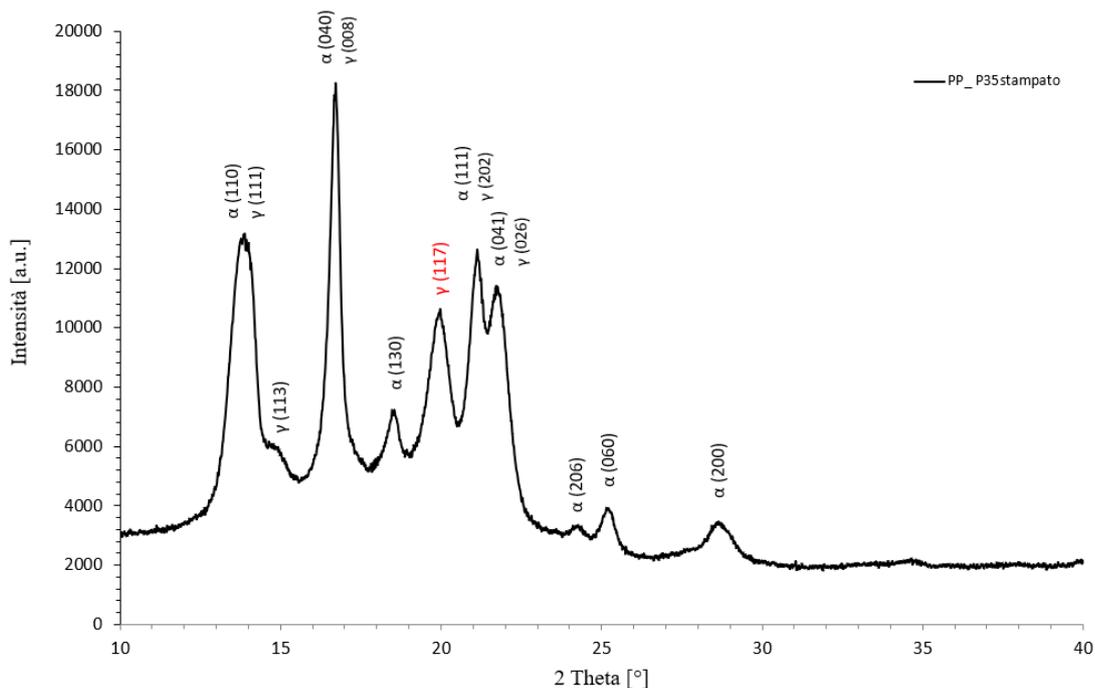


Fig. 4.49 Spettro XRD di un provino stampato per SLS in PP

Dallo spettro si nota la presenza di picchi di diffrazione relativi sia alla fase cristallina α sia alla fase cristallina γ [58]. In particolare i due picchi di diffrazione in corrispondenza di angoli $2\theta=15^\circ$ e 20° relativi agli indici di Miller (113) e (117) sono caratteristici della fase γ del PP, come descritto anche in letteratura [42]. La presenza di due fasi cristalline può spiegare i due picchi di fusione delle curve calorimetriche di Fig.4.48.

In Fig. 4.50 sono riportati gli spettri XRD di campioni di PP fabbricati per SLS con diverse condizioni di processo, confrontati con quello relativo alla polvere.

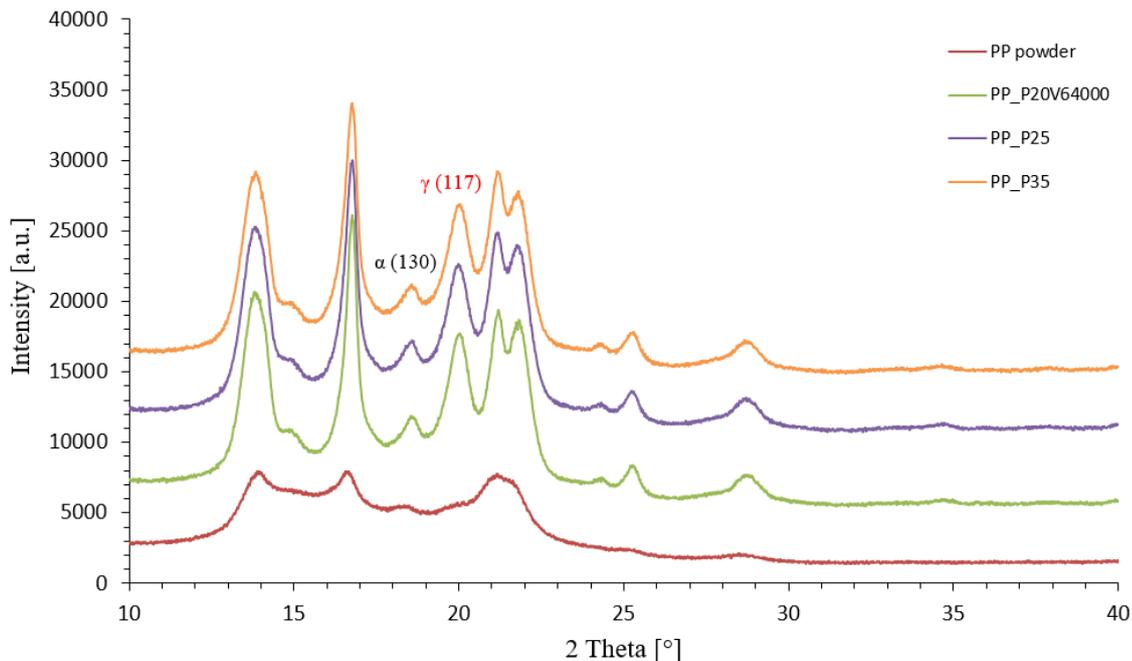


Fig. 4.51 Confronto tra gli spettri XRD tra polvere e provini stampati per SLS in PP

Dal confronto tra i diffrattogrammi si può osservare che i picchi di diffrazione dei campioni prodotti per SLS siano più stretti e più intensi rispetto a quelli della polvere. Inoltre la comparsa della fase γ , non presente invece nella polvere, può essere riconducibile al lento raffreddamento caratteristico del processo SLS e che permette alla fase γ di avere il tempo sufficiente per poter cristallizzare.

Dagli spettri XRD dei campioni prodotti per SLS è anche possibile determinare la frazione relativa di fase γ (k_γ) rispetto alla cristallinità totale del campione, utilizzando l'equazione (3) [42]:

$$k_\gamma = \frac{H_\gamma}{H_\alpha + H_\gamma} \cdot 100\% \quad (3)$$

dove H_γ e H_α sono rispettivamente le intensità dei picchi relativi agli indici di Miller $\alpha(130)$ e $\gamma(117)$ e indicati in Fig. 4.50.

Il calcolo della frazione relativa di fase γ (k_γ) è stato effettuato per tutti i campioni di Fig. 4.50 ed i risultati sono riportati in Tab. 27.

Tabella 27 Calcolo della frazione relativa di fasi cristalline nei campioni prodotti per SLS

Nome campioni	Densità di energia E_v [J/mm ³]	H_α [a.u.]	H_γ [a.u.]	K_α [%]	K_γ [%]	Rapporto γ/α
P20V64000	0,073	8852	14697	37,6	62,4	1,7
P25	0,146	9224	14633	38,7	61,3	1,6
P35	0,204	9200	14874	38,2	61,8	1,6

Dai risultati si è riscontrato che la frazione relativa di fase γ (k_γ) per i vari campioni è pressoché costante intorno al 60% del totale della frazione cristallina campione del materiale, ossia la fase γ è presente 1,6 volte più della fase α . Questi valori sono confrontabili con quelli riportati in letteratura [42].

5. Conclusioni

Il presente lavoro di tesi ha avuto l'obiettivo di valutare la validità di una metodologia innovativa di ottimizzazione dei parametri del processo SLS, alternativa al tradizionale approccio di tipo empirico ("trial & error approach"), e in grado di prevedere la finestra di sinterizzazione stabile dei materiali polimerici unicamente sulla base della caratterizzazione delle polveri. Per validare questo metodo sono stati processati tramite la tecnologia *Selective Laser Sintering* due materiali polimerici, il composito PA12/CF ed il PP. La prima fase dell'attività sperimentale si è focalizzata sulla caratterizzazione delle polveri. Dall'analisi morfologica e dimensionale si è evidenziata una differenza tra le particelle di PA12, che hanno una forma a "cavolfiore", tipica del loro processo di produzione, con una superficie liscia e dimensioni omogenee e le polveri di PP, che invece mostrano una forma molto irregolare e una distribuzione granulometrica più ampia ed asimmetrica. La morfologia irregolare delle particelle di PP peggiora la loro capacità di impaccamento durante la stesura del letto di polveri, influenzando la porosità dei pezzi stampati.

La caratterizzazione termica delle polveri effettuata tramite analisi DSC e TGA ha evidenziato come i due materiali abbiano caratteristiche differenti. Nel caso del materiale PA12/CF sia *l'intervallo tra la fusione e la cristallizzazione* all'interno del quale individuare la temperatura del letto di polvere sia la *regione di sinterizzazione stabile* (compresa tra la fusione e la degradazione del polimero) sono più ampi rispetto a quelli del PP. Queste differenze implicano che il PP è meno adatto ad essere processato con tecnologia SLS e l'ottimizzazione dei parametri di processo è più ardua.

La seconda fase dell'attività sperimentale si è incentrata sull'applicazione del metodo di ottimizzazione dei parametri di processo. Tale metodo è basato sulla individuazione dei limiti inferiore e superiore della finestra di lavoro, che viene condotta utilizzando i dati sperimentali ottenuti dalla caratterizzazione delle polveri. La finestra di lavoro, all'interno della quale poter variare i parametri di processo in modo da ottimizzare la sinterizzazione laser, è risultata più ampia per la PA12/CF, confermando quanto osservato nelle analisi termiche.

La terza fase dell'attività sperimentale ha riguardato la caratterizzazione di provini, realizzati tramite SLS variando i parametri di processo all'interno della corrispondente finestra di lavoro. Dall'analisi morfologica dei provini si è evidenziato che per la PA12/CF i valori di densità e porosità variano molto all'aumentare della densità di energia fornita dal laser, mentre il PP ne risulta meno influenzato. Nella PA12/CF la porosità raggiunge valori molto bassi (1%) in corrispondenza della seconda parte della finestra di lavoro, mentre nel PP non scende al di sotto del 3,5% - 4%: questa differenza può essere attribuita alla forma irregolare delle particelle di PP.

La caratterizzazione meccanica dei provini ha dimostrato che le loro proprietà meccaniche migliorano complessivamente all'aumentare della densità di energia fornita dal laser fino a raggiungere un valore massimo oltre il quale rimangono stabili o diminuiscono lievemente. Questo aumento è molto marcato per la PA12/CF mentre per il PP l'andamento delle proprietà meccaniche è meno influenzato dalle condizioni di processo, a conferma dei risultati ottenuti per densità e porosità.

Per entrambi i materiali si osserva che le migliori proprietà meccaniche si registrano applicando 4-5 volte l'energia teorica necessaria a fondere il singolo layer, ossia per condizioni di processo localizzate nella parte centrale della finestra di lavoro. Infatti, all'aumentare della densità di energia il processo di sinterizzazione e coalescenza delle polveri migliora e si riduce la porosità nei provini stampati. Per realizzare le condizioni ottimali di processo il laser deve quindi fornire alle polveri un surplus di energia rispetto a quella teorica per fonderle che potrebbe essere dovuto a due fattori: i) i materiali non sono in grado di assorbire completamente la radiazione emessa dal laser; ii) l'interazione laser-polimero avviene in un tempo molto breve e quindi è necessario che il fuso polimerico raggiunga una viscosità sufficientemente bassa per accelerare la coalescenza tra grani adiacenti di polvere.

Per entrambi i materiali si è inoltre osservato un peggioramento dell'accuratezza dimensionale dei provini sia sul piano XY sia lungo l'asse di costruzione dei pezzi (direzione Z) all'aumentare della densità di energia fornita dal laser. Questo peggioramento si registra nella parte più alta della finestra di lavoro ed è molto superiore nei provini di PP (30-40%) rispetto a quelli di PA12/CF (13-15%). Considerando le proprietà meccaniche e l'accuratezza dimensionale dei provini è stato possibile definire 5 zone, comprendenti anche la finestra di lavoro, corrispondenti a differenti densità di energia fornita dal laser:

- nella 1^a zona, al di sotto della densità di energia necessaria a fondere il singolo layer (e quindi al di sotto del margine inferiore della finestra di lavoro), il materiale non è in grado di sinterizzare;
- nella 2^a zona, ossia per basse densità di energia, il laser è in grado di fondere le polveri ma non di consolidare perfettamente i layer e le proprietà meccaniche rimangono insoddisfacenti;
- nella 3^a zona, posizionata nella parte centrale della finestra di lavoro, le condizioni di sinterizzazione delle polveri sono ottimali e si raggiungono le migliori proprietà meccaniche;
- nella 4^a zona, ossia nella parte superiore della finestra di lavoro, le proprietà meccaniche rimangono elevate ma l'accuratezza dimensionale dei provini peggiora sensibilmente e il materiale subisce un imbarcamento nella direzione Z;
- la 5^a zona è quella localizzata oltre la densità di energia necessaria a degradare la polvere (e quindi al di sopra del margine superiore della finestra di lavoro), in cui il polimero subisce degradazione termica al passaggio del laser.

Le condizioni di processo ottimali vengono raggiunte per entrambi i materiali in corrispondenza della parte centrale della finestra di lavoro (3^a zona), in cui si osserva il miglior compromesso tra proprietà meccaniche e accuratezza dimensionale. Nel caso del PP questa regione risulta posizionata su valori della densità di energia di poco inferiori rispetto alla PA12/CF.

Infine dall'analisi DSC e XRD sono state identificate le fasi cristalline ed il grado di cristallinità nelle polveri e nei campioni stampati al variare della densità di energia del laser. Nel caso della PA12/CF sia le polveri che i provini stampati sono costituiti solo da fase γ ; inoltre questi ultimi presentano un grado di cristallinità meno elevato. Nel caso del PP le polveri presentano solo fase α , mentre i campioni stampati contengono anche la fase γ che si genera in seguito al lento raffreddamento del processo SLS; inoltre, la percentuale di cristallinità e la frazione di fase γ rispetto alla fase α (60%) non variano modificando i parametri di processo.

Concludendo, è possibile affermare che l'obiettivo del lavoro di tesi è stato raggiunto poiché è stata confermata l'efficacia del metodo di ottimizzazione dei parametri di processo sperimentato sui due materiali oggetto di studio. Partendo dai dati relativi alla caratterizzazione delle polveri è stato possibile definire i limiti della finestra di lavoro ed individuare un range abbastanza ristretto di condizioni di processo, che coincidono con la parte centrale di questa finestra, che determina le migliori proprietà del materiale stampato. Conoscere questo intervallo di densità di energia è molto utile nello studio e nello sviluppo di nuovi materiali polimerici e compositi destinati alla tecnologia SLS in quanto permette di ridurre al minimo le prove sperimentali, e di conseguenza i tempi e i costi, nella fase di ottimizzazione dei parametri di processo.

Per migliorare ulteriormente i risultati ottenuti, si potrebbe integrare il metodo considerando le proprietà ottiche e reologiche delle polveri e il loro processo di coalescenza (ad esempio tramite hot-stage microscopy) in modo da prevedere con maggiore accuratezza i parametri di processo ottimali. Inoltre, l'applicazione del metodo ad altri polimeri semicristallini consentirebbe di confermarne la validità generale.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Amit Bandyopadhyay, Susmita Bose, “*Additive Manufacturing*”, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York.
- [2] S.Ford, M.Despeisse. “*Additive manufacturing and sustainability: an exploratory study of the advantages and challenges*”, Journal of Cleaner Production, Vol. 137, 2016, Pages 1573-1587.
- [3] Rasheedat M. Mahamood, Esther T. Akinlabi, Mukul Shukla and Sisa Pityana, “*Revolutionary Additive Manufacturing: An Overview*”.
- [4] I.Campbell, D. Bourell, I.Gibson, “*Additive manufacturing: rapid prototyping comes of age*”.
- [5] Ian Gibson, David Rosen, Brent Stucker “*Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing*”, Springer Science+Business Media New York 2010,2015.
- [6] Manfred Schmida, Konrad Wegenerb “*Additive Manufacturing: Polymers applicable for Laser Sintering (LS)*”, International Conference on Manufacturing Engineering and Materials, ICMEM 2016, 6-10 June 2016, Nový Smokovec, Slovakia.
- [7] Hopkinson N., Hague R., Dickens P., “*Rapid manufacturing: an industrial revolution for a digital age*”, Berlin: Wiley-Blackwell 2005.
- [8] R.D. Goodridge, C.J. Tuck, R.J.M. Hague, “*Laser sintering of polyamides and other polymers*”, 2011 Elsevier Ltd.
- [9] Hague, R.J.M., Campbell, R.I. and Dickens, P.M., 2003, “*Implications on design of rapid manufacturing*”, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science, 217 (1), pp. 25-30.
- [10] Campbell, R.I., Hague, R.J.M., Sener B., Wormald, P.W., “*The potential for the bespoke industrial designer*”, Des. J. 2003; 6, 24–34.
- [11] Hague R., Mansour S., Saleh N, “*Material and design considerations for rapid manufacturing*”. International Journal of Production and Research 2004; 42(22):4691–708.
- [12] *Wohlers Report 2009*, Wohlers Associates, 250 p.
- [13] Du Plessis P., “*A functional application of RM in a military environment*”, Saab Group Presentation, In: TCT Conference Ricoh Arena Coventry; 21–22 October, 2008.
- [14] Master M, Mathey M., “*Direct manufacturing of custom-made hearing instruments: an implementation on digital mechanical processing*”, In: Proceedings of the SME RPA conference, Cincinnati, USA; 30 April–2 May, 2002.
- [15] Montgomery John T., Vaughan Meagan R., Crawford Richard H., “*Design of an actively actuated prosthetic socket*”. Rapid Prototype Journal 2010;16(3):194–201.
- [16] Gibson I, Rosen DW, Stucker B., “*Additive manufacturing technologies: rapid prototyping to direct digital manufacturing*”, US: Springer; 2010. p. 385–99.
- [17] Evans R.S., Bourell D.L., Beaman J.J., Campbell M.I., “*SLS materials development method for rapid manufacturing*”. In: Sixteenth solid freeform fabrication symposium, The University of Texas; August 2005. p. 184–96.
- [18] Levy G.N., Schindel R., Kruth J.P., “*Rapid manufacturing and rapid tooling with layer manufacturing (LM) technologies, state of the art and future perspectives*”, Ann CIRP 2003; 5215:589–609.
- [19] Hague R., Mansour S., Saleh N., “*Material and design considerations for rapid manufacturing*”. International Journal of Production and Research 2004; 42(22):4691–708.
- [20] Gokuldoss P.K., Kolla S., Eckert J., “*Additive Manufacturing Processes: Selective Laser Melting, Electron Beam Melting and Binder Jetting-Selection Guidelines*”.
- [21] Olaf, Diegel, Axel, Nordin, Damien, Motte, “*Jetting—Selection Guidelines A Practical Guide to Design for Additive Manufacturing*”.

- [22] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6061505/>
- [23] <https://www.3dprintingmedia.network/the-global-additive-manufacturing-market-2018-is-worth-9-3-billion/>
- [24] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6061505/>
- [25] Paesano, A., SAMPE Journal 50(5):34-43, 2014.
- [26] Camden A. Chatham, Timothy E. Long, Christopher B. Williams, “*A review of the process physics and material screening methods for polymer powder bed fusion additive manufacturing*”
- [27] R. Goodridge, S. Ziegelmeier, “*Power bed fusion of polymers*” University of Nottingham, Nottingham, United Kingdom; 2BMW Group, Munich, Germany.
- [28] C.Yan, Y.Shi, L. Hao, “*Investigation into the Differences in the Selective Laser Sintering between Amorphous and Semi-crystalline Polymers*”.
- [29] Shangqin Yuan, Fei Shen, Chee Kai Chua, Kun Zhou, “*Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: Materials and applications*”.
- [30] J.-P. Kruth, G. Levy, R. Schindel, T. Craeghs, E. Yasa, “*Consolidation of Polymer Powders by Selective Laser Sintering*”.
- [31] Wu Jing, Chen Hui, Wu Qiong, Liu Hongbo, Luo Zhanju, “*Surface modification of carbon fibers and the selective laser sintering of modified carbon fiber/nylon 12 composite powder*”.
- [32] Anton Jansson, Lars Pejryd, “*Characterisation of carbon fibre-reinforced polyamide manufactured by selective laser sintering*”, Örebro University, Department of Mechanical Engineering, Fakultetsgatan, 1, 701 82 Örebro.
- [33] Wei Zhu, Chunze Yan, Yunsong Shi, “*Study on the selective laser sintering of a low-isotacticity polypropylene powder.*”
- [34] S. Negi, S. Dhiman, and R. K. Sharma, “*Determining the effect of sintering conditions on mechanical properties of laser sintered glass filled polyamide parts using RSM,*” Measurement, vol. 68, pp. 205–218, 2015.
- [35] M. Vasquez, B. Haworth, N. Hopkinson, “*Methods for Quantifying the Stable Sintering Region in Laser Sintered Polyamide-12*”.
- [36] Shangqin Yuan, Jiaming Bai, Chee Kai Chua, Jun Wei and Kun Zhou, “*Material Evaluation and Process Optimization of CNT-Coated Polymer Powders for Selective Laser Sintering*”.
- [37] S. Berretta, K.E. Evans, O.R. Ghita, “*Predicting processing parameters in high temperature laser sintering (HT-LS) from powder properties*”.
- [38] Chunze Yan, Liang Hao, Lin Xu, Yusheng Shi “*Preparation, characterisation and processing of carbon fibre/polyamide-12 composites for selective laser sintering*”.
- [39] Wei Zhu, Chunze Yan, Yunsong Shi, Shifeng Wen, Jie Liu, Qingsong Wei & Yusheng Shi, “*A novel method based on selective laser sintering for preparing high-performance carbon fibres/ polyamide12/epoxy ternary composites*”.
- [40] Wen See Tan, Chee Kai Chua, Tzyy Haur Chong, Anthony G. Fane & An Jia, “*3D printing by selective laser sintering of polypropylene feed channel spacers for spiral wound membrane modules for the water industry*”.
- [41] “*Preparation of SLS Polypropylene Powder by Solvent Method*”, Liang Fang, Yan Wang and Yang Xu.
- [42] Wei Zhu, Chunze Yan, Yunsong Shi, Shifeng Wen, Jie Liu, Yusheng Shi, “*Investigation into mechanical and microstructural properties of polypropylene manufactured by selective laser sintering in comparison with injection molding counterparts*”.
- [43] Matthias Michael Lexow and Dietmar Drummer, “*New Materials for SLS: The Use of Antistatic and Flow Agents*”.

- [44] Iñigo Flores Ituarte, Olli Wiikinkoski and Anton Jansson, “*Additive Manufacturing of Polypropylene: A Screening Design of Experiment Using Laser-Based Powder Bed Fusion*”.
- [45] Andreas Wegner, “*New polymer materials for the laser sintering process: polypropylene and others*”.
- [46] Manfred Schmid, Antonio Amado, Konrad Wegener, “*Materials perspective of polymers for additive manufacturing with selective laser sintering*”.
- [47] Manfred Schmid, Rob Kleijnen, Marc Vetterli and Konrad Wegener, “*Influence of the Origin of Polyamide 12 Powder on the Laser Sintering Process and Laser Sintered Parts*”.
- [48] Karine Loyen, Holger Senff, Francois-Xavier Pauly, “*Process for the manufacture of polyamide-12 powder with a high melting point*”, United States, Patent Application Publication, Arkema, 2005.
- [49] S Russo and E Casazza, “*Ring-Opening Polymerization of Cyclic Amides (Lactams)*”.
- [50] Giudice Serena, “*Preparazione e caratterizzazione di nuovi materiali per stampa 3D a base di PLA e idrossiapatite*”. Tesi di Laurea, 2015.
- [51] T. Laumer T. Stichel, K. Nagulin, M. Schmidt, “*Optical analysis of polymer powder materials for Selective Laser Sintering*”.
- [52] Sasan Dadbakhsh, Leander Verbelen, Olivier Verkinderen, Dieter Strobbe, Peter Van Puyvelde, Jean-Pierre Kruth “*Effect of PA12 powder reuse on coalescence behaviour and microstructure of SLS parts*”.
- [53] Stéphane Dupin, Olivier Lame, Claire Barrès, Jean-Yves Charneau “*Microstructural origin of physical and mechanical properties of polyamide 12 processed by laser sintering*”.
- [54] Technical Data Sheet AdSint® PA12 CF, Advanc3D.
- [55] Technical Data Sheet AdSint® PP flex, Advanc3D.
- [56] T.L. Starr, T.J. Gornet, J.S. Usher, “*The effect of process conditions on mechanical properties of laser sintered nylon*”, Rapid Prototyping Journal 17 (2001) 6.
- [57] Grewell, D.; Rooney, P.; Kagan, V.A., “*Relationship between optical properties and optimized processing parameters for through-transmission laser welding of thermoplastics*”, J. Reinf. Plast. Compos. 2004, 23, 239–247.
- [58] D. J. Blundell, “*On the interpretation of multiple melting peaks in poly (ether ether ketone)*”.
- [59] Li Feng, Yan Wang, Qinya Wei, “*PA12 Powder Recycled from SLS for FDM*”.
- [60] G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti, “*Dependence of the melting point of isotactic polypropylenes on their molecular weight and degree of stereospecificity of different catalytic systems*”
- [61] Toshihiko Ishikawa and Susumu Nagai, “*Thermal Behavior of a Nylon-12*”.

