

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Additive manufacturing di compositi conduttivi con
matrice polimerica e fillers carboniosi**



Relatori

Prof. Claudio Badini
Dott.ssa Elisa Padovano

Candidato

Alessandro Russo

Marzo 2020

Sommario

1. Introduzione	6
2. Stato dell'arte	7
2.1 Compositi polimerici conduttivi	7
2.1.1 Introduzione ai materiali compositi	7
2.1.2 Polimeri conduttivi	8
2.1.3 Fondamenti sui compositi polimerici conduttivi.....	9
2.1.4 Metodi tradizionali di produzione di compositi polimerici conduttivi	13
2.2 Selective Laser Sintering (SLS).....	14
2.2.1 Additive manufacturing	14
2.2.2 Tecnologie a letto di polvere (PBF) per polimeri.....	15
2.2.3 Selective Laser Sintering (SLS): funzionamento	16
2.2.4 Requisiti dei materiali per SLS.....	17
2.2.5 Proprietà morfologiche	18
2.2.6 Proprietà termiche	19
2.2.7 Proprietà ottiche	22
2.2.8 Proprietà reologiche.....	22
2.3 Materiali polimerici per SLS	23
2.3.1 PA12	23
2.3.2 Compositi PA12/filler carboniosi.....	24
2.3.3 PEEK/grafite	25
2.4 Parametri di processo nella tecnologia SLS	26
2.4.1 Spessore dello strato	27
2.4.2 Parametri del laser e di scansione.....	27
2.4.3 Strategia di scansione	28
2.4.4 Metodo di ottimizzazione dei parametri di processo	29
3. Materiali e metodi	32
3.1 Materiali	32
3.1.1 Poliammide12	32
3.1.2 Fibre di carbonio	32
3.1.3 Grafite.....	33
3.2 Composizioni utilizzate	34
3.3 Prove di conducibilità elettriche	35
3.3.1 Conducibilità elettrica delle polveri	36
3.3.2 Conducibilità elettrica dei provini stampati per SLS	37
3.4 Prove di scorrevolezza	38

3.5	Analisi della densità.....	38
3.5.1	Tap density	38
3.5.2	Picnometro	39
3.5.3	Bilancia di Archimede	40
3.6	Analisi termiche	40
3.6.1	DSC	41
3.6.2	TGA	42
3.7	Processo SLS.....	43
3.7.1	Sharebot SnowWhite	43
3.7.2	Produzione dei provini	45
3.8	Caratterizzazione meccanica	46
3.8.1	Prova di trazione	46
3.9	Caratterizzazione morfologica e microstrutturale	47
3.9.1	SEM	47
3.9.2	Microscopio ottico	48
4.	Risultati	50
4.1	Caratterizzazione delle polveri.....	50
4.1.1	Prove di conducibilità elettrica delle polveri	50
4.1.2	Caratterizzazione morfologica e dimensionale.....	54
4.1.3	Analisi della densità e della scorrevolezza delle polveri.....	59
4.1.4	Caratterizzazione termica – Calorimetria differenziale a scansione	60
4.1.5	Caratterizzazione termica – Analisi termogravimetrica	65
4.2	Processo di stampa SLS.....	69
4.2.1	Definizione dei parametri di processo.....	69
4.3	Caratterizzazione e analisi dei campioni stampati per SLS.....	72
4.3.1	Analisi di densità	72
4.3.2	Prove di trazione	73
4.3.3	Conducibilità elettrica dei provini stampati.....	76
4.3.4	Caratterizzazione microstrutturale	77
5.	Conclusioni	82
6.	Bibliografia	85

1. Introduzione

Le tecniche di additive manufacturing hanno vissuto negli ultimi anni un notevole incremento di interesse e utilizzo in ambito accademico e industriale. Esse permettono di creare oggetti dalle forme più complesse senza i vincoli tecnologici tipici delle tecniche tradizionali. Inoltre, l'additive manufacturing permette di produrre anche piccole serie con un costo relativamente basso. Queste tecniche sono quindi divenute, con il passare degli anni, di interesse per le industrie come alternativa a quelle tradizionali.

In questo contesto, l'obiettivo del presente lavoro di tesi è quello di produrre un composito ibrido a matrice polimerica, con la capacità di condurre elettricamente, tramite una di queste tecniche di additive manufacturing chiamata "Selective Laser Sintering" (SLS). La tecnologia SLS rientra nell'ambito delle tecniche di additive manufacturing a letto di polveri e permette la creazione di oggetti in materiale polimerico o composito con matrice polimerica. Il suo funzionamento è comune ad altre tecnologie (Selective Laser Melting, Multi Jet Fusion, Electron Beam Melting) e prevede che un layer di polveri venga disteso sul piano di stampa e fuso selettivamente tramite una sorgente termica come un laser. Il laser ha il compito di riprodurre fedelmente la forma e le dimensioni dell'oggetto creato tramite modellazione CAD. Nonostante molteplici opportunità la tecnica SLS presenta un notevole svantaggio: ad oggi pochi polimeri sono adatti ad essere processati con questa tecnologia. Tra questi la famiglia di materiali più utilizzata è composta dalla poliammide 12 (PA12) e dai suoi compositi (ad esempio rinforzati con sfere di vetro o fibre di carbonio) [1].

Questo lavoro di tesi si è quindi proposto di formulare una composizione ibrida, ovvero che presenti più fillers diversi fra loro, a partire da un composito poliammide 12/fibre di carbonio. Il filler scelto per il composito ibrido è la grafite in modo tale da ridurre i costi di produzione del materiale e sfruttare l'effetto sinergico tra i rinforzanti per raggiungere la conducibilità elettrica desiderata (10^{-2} S/m pari al valore del composito PA12/fibre di carbonio di partenza).

Nella prima parte dell'attività sperimentale sono state sviluppate e studiate dal punto di vista delle proprietà elettriche diverse composizioni del composito PA12-fibre di carbonio-grafite al fine di individuare quelle più adatte allo scopo della tesi. In seguito, l'attività è proseguita con la caratterizzazione della morfologia e delle proprietà termiche delle polveri in modo da valutare i migliori parametri di processo da utilizzare per processare i materiali con la tecnologia SLS e con la produzione di un quantitativo sufficiente di polveri a questo scopo. Infine, si è proceduto con la caratterizzazione e lo studio dei provini stampati per valutare la microstruttura, la presenza di eventuali difetti e le proprietà meccaniche ed elettriche.

Il capitolo 2 presenta lo stato dell'arte relativo agli argomenti affrontati in questa tesi: la conducibilità elettrica dei materiali, i compositi conduttivi a matrice polimerica e una descrizione approfondita della tecnologia SLS e del metodo di ottimizzazione dei relativi parametri di processo.

Il capitolo 3 descrive i materiali, le apparecchiature e i metodi utilizzati durante l'attività sperimentale. È presente, al suo interno, la descrizione degli strumenti usati per effettuare analisi termiche, morfologiche, microstrutturali e di densità e la caratterizzazione meccanica.

Il capitolo 4 presenta i risultati e la loro relativa discussione. La prima parte di questo capitolo è relativa ai risultati ottenuti dalle prove di conducibilità elettrica sulle differenti composizioni di polveri composite studiate, alla scelta di quelle migliori e alla loro caratterizzazione utile ad ottimizzare i parametri del processo SLS. Successivamente sono analizzati i risultati derivati dalla caratterizzazione dei campioni prodotti per additive manufacturing.

2. Stato dell'arte

2.1 Compositi polimerici conduttivi

2.1.1 Introduzione ai materiali compositi

In ambito scientifico e industriale vengono utilizzati materiali dalle proprietà e dalle caratteristiche più disparate. Essi sono suddivisi in famiglie note a tutti come i metalli o i polimeri. Ognuno di essi presenta pregi e difetti che definiscono la loro possibile funzione o campo di impiego. Ad esempio, i metalli sono ottimi conduttori termici ed elettrici. Al contrario i polimeri non presentano queste caratteristiche ma sono più leggeri ed economici.

Nel XIX secolo sono stati sviluppati nuovi materiali più performanti unendo i punti di forza di classi di materiali diversi. Questa nuova famiglia ha preso il nome di materiali compositi. L'idea è quella di utilizzare una matrice a cui viene aggiunto un rinforzante o seconda fase sotto forma di filler particellare, whiskers o fibra. La matrice e il rinforzante possono avere diversa natura: metallica, ceramica o polimerica. Questo ha permesso di sviluppare materiali con caratteristiche uniche, non riscontrabili nelle classi di materiali tradizionali e di garantire loro proprietà che altrimenti non avrebbero avuto. È stato così possibile, ad esempio, ottenere polimeri con una migliore stabilità termica oppure ceramici meno fragili o con una migliore resistenza a trazione [2].

Questa innovazione ha permesso inoltre di rendere i polimeri, notoriamente isolanti elettrici, dei conduttori elettrici. Per comprendere come un polimero possa diventare conduttivo occorre fare una breve introduzione sulla conducibilità elettrica dei materiali. Infatti, è possibile distinguere tre classi di materiali in funzione della loro capacità di condurre corrente elettrica: conduttori, semiconduttori e isolanti. Ogni classe è contraddistinta da intervallo di valori di conducibilità elettrica σ espressa, nel sistema internazionale, in S/m.

Il valore della conducibilità elettrica di un materiale è l'inverso della sua resistività ρ :

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Nella figura 2.1 sono riassunti i valori di resistività elettrica per ogni classe di materiale.

Classification	Type of Electrical Conductor	Typical Resistivities
Metals	Good electrical conductors	$\sim 10^{-6} \Omega\text{-cm}$
Insulators	Low electrical conductivity	$\sim 10^9 \text{ to } 10^{20} \Omega\text{-cm}$
Semiconductors	Intermediate levels of conductivity	$\sim 10^{-3} \text{ to } 10^7 \Omega\text{-cm}$

Figura 2.1 Classificazione dei materiali in base al comportamento elettrico [3].

La teoria delle bande permette in modo semplice di descrivere il diverso comportamento elettrico dei materiali conduttori, semiconduttori e isolanti. Secondo questa teoria, ogni materiale presenta almeno due delle tre bande fondamentali: banda di valenza, banda di conduzione e banda proibita.

Gli elettroni all'interno di un atomo possiedono livelli energetici discreti. In funzione della reciproca posizione degli atomi nel materiale si osserva la formazione di una struttura a bande in cui la banda di valenza e quella di conduzione possono essere sovrapposte, adiacenti o separate da una banda proibita. Quest'ultima definisce i valori di energia che un elettrone non può assumere e la sua ampiezza è descritta da un energy gap E_g .

Nella figura 2.2 è mostrato il diagramma a bande per le tre differenti categorie di materiali.

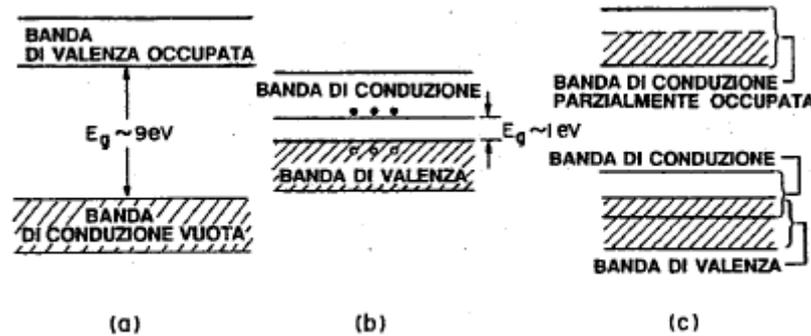


Figura 2.2 Diagramma a bande per un isolante (a), un semiconduttore (b) e un conduttore [4].

In un isolante gli elettroni formano legami molto forti con il proprio nucleo. Questo comporta una minore mobilità degli elettroni e quindi una maggiore difficoltà del materiale nel condurre cariche elettriche. In questo caso è presente un E_g con un'ampiezza così estesa da non permettere la transizione degli elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione, che quindi sarà priva di elettroni. Il valore di E_g di un materiale isolante è tipicamente superiore a 4 eV.

In un conduttore, come un metallo, la banda di conduzione si sovrappone alla banda di valenza per cui l' E_g si annulla. Gli elettroni presenti nella banda di valenza potranno spostarsi nella banda di conduzione senza difficoltà.

Nei semiconduttori si osserva una situazione intermedia fra quella di un isolante e quella di un conduttore. In questo caso è presente un E_g ma con un'ampiezza inferiore a quello di un isolante (il Si ad esempio presenta un E_g pari a 1.12 eV). Fornendo energia, ad esempio energia termica, è possibile rompere i legami fra atomi vicini così da permettere la formazione di un elettrone libero e una lacuna. L'elettrone libero potrà quindi spostarsi dalla banda di valenza a quella di conduzione [4].

2.1.2 Polimeri conduttivi

I materiali polimerici presentano diversi vantaggi, come basso costo, leggerezza e facilità di lavorazione. Negli ultimi decenni molti ricercatori hanno cercato di sviluppare metodi che potessero rendere conduttivo un polimero, che è altrimenti isolante. A questo scopo, vengono utilizzati due metodi:

- Drogaggio delle macromolecole
- Utilizzo di filler conduttivi

Nel 2000 il fisico Alan Heeger e i chimici Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa vinsero il premio Nobel per la chimica grazie ai loro studi sui polimeri conduttivi e il rispettivo drogaggio. Essi notarono che per avere un efficiente drogaggio è sufficiente utilizzare un polimero che presenti legami coniugati, ovvero un'alternanza di doppi legami e legami singoli. Questo metodo si richiama

alla teoria a bande: in questo caso il ruolo della banda di valenza è svolto dall'orbitale π di legame mentre il ruolo della banda di conduzione è svolto dall'orbitale π^* di anti-legame. A temperatura ambiente, l'energia termica non è sufficiente da innescare la transizione degli elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione. Il drogaggio, tramite elementi come lo iodio, permette di ottenere dei polimeri conduttivi [5].

2.1.3 Fondamenti sui compositi polimerici conduttivi

I compositi polimerici conduttivi (CPC) suscitano un notevole interesse in ambito accademico e industriale da diversi decenni. Questi materiali presentano uno o più filler (possono essere di natura carboniosa o metallica) dispersi all'interno di una matrice polimerica (un singolo polimero o un blend polimerico). Grazie alla facile lavorabilità e alle proprietà elettriche raggiunte ad un costo relativamente basso i CPC sono stati utilizzati come materiali antistatici, per la schermatura dalle interferenze elettromagnetiche (EMI shielding), come sensori e conduttori. In funzione della resistività elettrica del composito è possibile definire il suo campo di impiego: ad esempio, per un serbatoio è necessaria una resistività di circa $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$; al contrario, per la schermatura EMI è richiesta una maggiore conducibilità elettrica e quindi una minore resistività rispetto al caso precedente. Nella figura 2.3 sono riassunte le principali applicazioni dei compositi polimerici conduttivi [6].

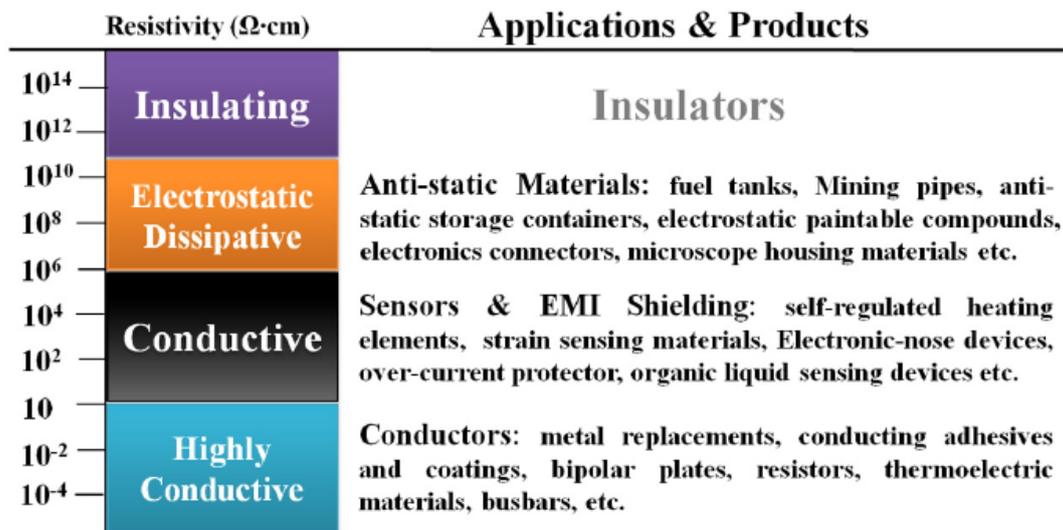


Figura 2.3 Comportamenti elettrici e applicazioni dei compositi polimerici in funzione del valore di resistività elettrica [6].

Poiché la maggior parte dei materiali polimerici usati come matrice nei compositi sono isolanti, le proprietà elettriche dei CPC si basano esclusivamente sulla formazione di network conduttivi (definiti “reticoli percolativi”) a seguito dell’aggiunta di filler conduttivi.

Materiali carboniosi come il carbon black o la grafite sono tradizionalmente utilizzati come filler conduttivi per i compositi polimerici perché, oltre alle proprietà elettriche, migliorano le proprietà meccaniche e permettono di abbassare i costi di produzione del composito [7].

Quando il contenuto di filler raggiunge un valore critico, il materiale composito mostra una transizione isolante/conduttore. In questo frangente quindi è possibile apprezzare un significativo aumento della conducibilità elettrica dovuto a due fenomeni: il contatto reciproco fra le particelle conduttive di seconda fase oppure l’effetto tunnel. L’effetto tunnel è il fenomeno grazie al quale una

particella può superare una barriera di energia potenziale pur non avendo l'energia richiesta per farlo [8]. Grazie a questo processo, gli elettroni possono muoversi tra filler conduttivi vicini tra loro (anche se non in contatto) ed è quindi possibile osservare un passaggio di corrente elettrica.

La frazione di volume critica Φ_C oltre la quale il composito assume comportamento conduttivo viene definita soglia di percolazione o soglia di conduttività. Man mano che il contenuto di filler conduttivo aumenta, ulteriori percorsi per gli elettroni possono formarsi all'interno della matrice polimerica. Per questo motivo la conducibilità elettrica aumenta gradualmente fino a raggiungere un plateau di saturazione.

Una delle maggiori sfide nella produzione di compositi polimerici conduttivi è quella di diminuire il quantitativo di filler utilizzato per avere comportamento conduttivo. Infatti, nonostante un alto contenuto di rinforzante migliori le proprietà elettriche del composito, esso comporta anche un aumento della viscosità del fuso, della difficoltà di lavorazione e dei costi [9].

La conducibilità elettrica dei compositi polimerici conduttivi viene rappresentata tramite una curva di percolazione, come illustrato nella figura 2.4.

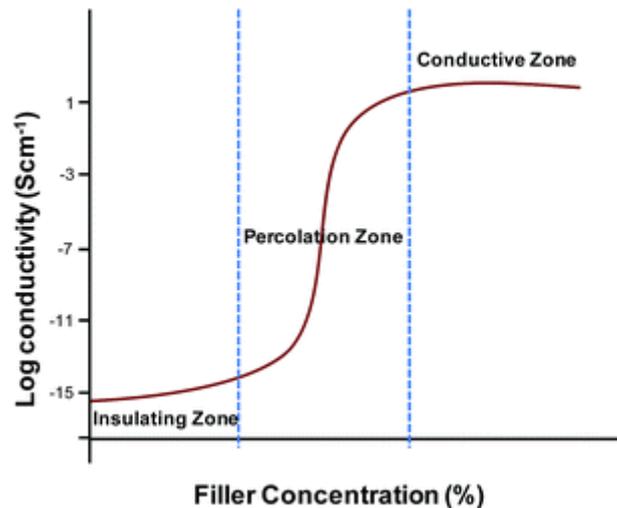


Figura 2.4 Esempio di una curva di percolazione [10].

La curva, a bassi quantitativi di filler, presenta un valore quasi costante di conducibilità elettrica. In questo primo tratto il composito presenta il comportamento isolante tipico dei polimeri poiché non è ancora presente al suo interno un quantitativo minimo di filler tale da permettere la creazione di un reticolo conduttivo. All'aumentare del contenuto di filler la curva presenta una certa pendenza: in questo secondo tratto si è raggiunto il valore critico o soglia di percolazione tipica del composito e si può osservare un sensibile aumento della conducibilità elettrica. Nell'ultima parte della curva si osserva invece un plateau nei valori di conducibilità elettrica. È stato quindi raggiunto il valore massimo di conducibilità elettrica e ogni ulteriore aggiunta di filler sarebbe vana.

La conducibilità elettrica di un composito polimerico è descritta da una legge empirica:

$$\sigma = \sigma_0 (\Phi - \Phi_c)^t$$

dove σ rappresenta la conducibilità elettrica, Φ la frazione in volume di filler, Φ_C la soglia di percolazione, ovvero il contenuto minimo di filler per ottenere la formazione di reticoli conduttivi e

t un esponente correlato al numero di dimensioni occupate dal reticolo conduttivo ($t \approx 2$ per reticoli tridimensionali e $t \approx 1,3$ per reticoli bidimensionali) [6].

I compositi polimerici conduttivi prodotti con tecnologie tradizionali, come la miscelazione allo stato fuso, spesso richiedono un alto quantitativo di fillers per permettere la creazione di reticoli conduttivi. Teoricamente, la soglia di percolazione per fillers dispersi in modo casuale è del 10-20% in volume. Per questo motivo, negli ultimi anni sono stati introdotti compositi ibridi, ovvero polimeri rinforzati con due o più filler di natura e morfologia differente. Questi nuovi materiali sfruttano l'effetto sinergico di cariche di forma e dimensione anche molto diverse tra loro per abbassare il valore della soglia di percolazione.

In letteratura sono presenti diversi esempi di compositi ibridi conduttivi. Lo studio condotto da Caradonna et al. ha valutato la conducibilità elettrica di un composito ibrido composto da una resina epossidica rinforzata con nanotubi di carbonio e grafene o grafite. I risultati ottenuti mostrano un effetto sinergico dei filler in grado di incrementare la conducibilità elettrica del composito per via della loro differente morfologia. L'utilizzo dello 0.1% in peso di nanotubi di carbonio insieme all'1% in peso di grafene permette di superare la soglia di percolazione, raggiungendo un valore di conducibilità elettrica pari a $1,2 \cdot 10^{-3}$ S/m, come si osserva nella figura 2.5. L'effetto sinergico è dovuto all'orientazione preferenziale del filler, causata dal metodo produttivo usato, che permette di ottenere un materiale anisotropo e conduttivo lungo una direzione preferenziale [7].

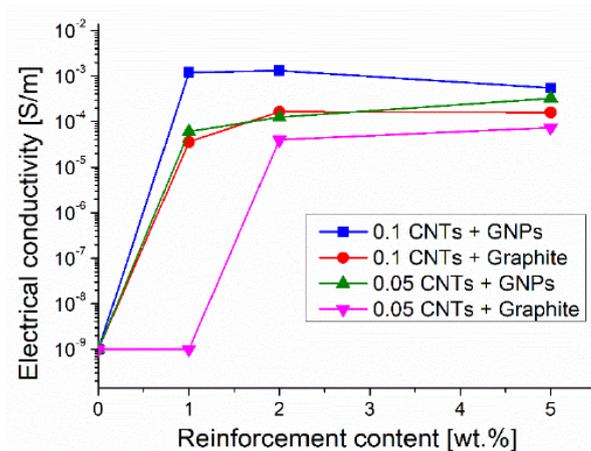


Figura 2.5 Curve di percolazione per differenti compositi ibridi [7].

Un altro studio, condotto da Yoo et al., si concentra sull'aspetto morfologico di compositi ibridi, prodotti per stampaggio ad iniezione, composti da poliammide 6 come matrice e fibre di carbonio e grafite come fillers. Le osservazioni al microscopio ottico mostrano che le fibre di carbonio sono disposte lungo la direzione del flusso di iniezione caratteristica del processo tecnologico, come è possibile osservare nella figura 2.6, mentre la grafite si orienta in modo casuale. L'orientazione preferenziale delle fibre di carbonio permette di ottenere un composito conduttivo lungo quella direzione. I risultati delle prove meccaniche mostrano che l'aggiunta di grafite e fibre di carbonio comporta un incremento della resistenza meccanica e del modulo elastico e una diminuzione della duttilità del composito [11].

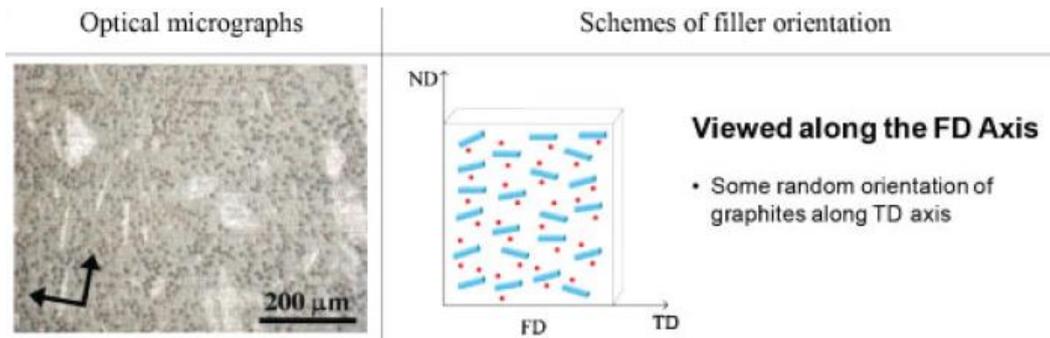


Figura 2.6 Immagine al microscopio ottico della sezione perpendicolare alla direzione del flusso di iniezione [11].

Un'ulteriore innovazione in questo campo riguarda lo studio di compositi con struttura segregata che sono caratterizzati da una soglia di percolazione molto bassa [6]. Infatti, il meccanismo fisico utile a formare un reticolo conduttivo segregato si basa sull'utilizzo di una matrice polimerica con una precisa microstruttura (ad esempio blend polimerici) in cui i filler conduttivi sono situati in posizioni definite: in questo modo si ottiene un reticolo conduttivo con il minimo quantitativo di seconda fase possibile, migliorandone la dispersione e la distribuzione all'interno del composito. Esempi di network segregati o random sono mostrati nella figura 2.7.

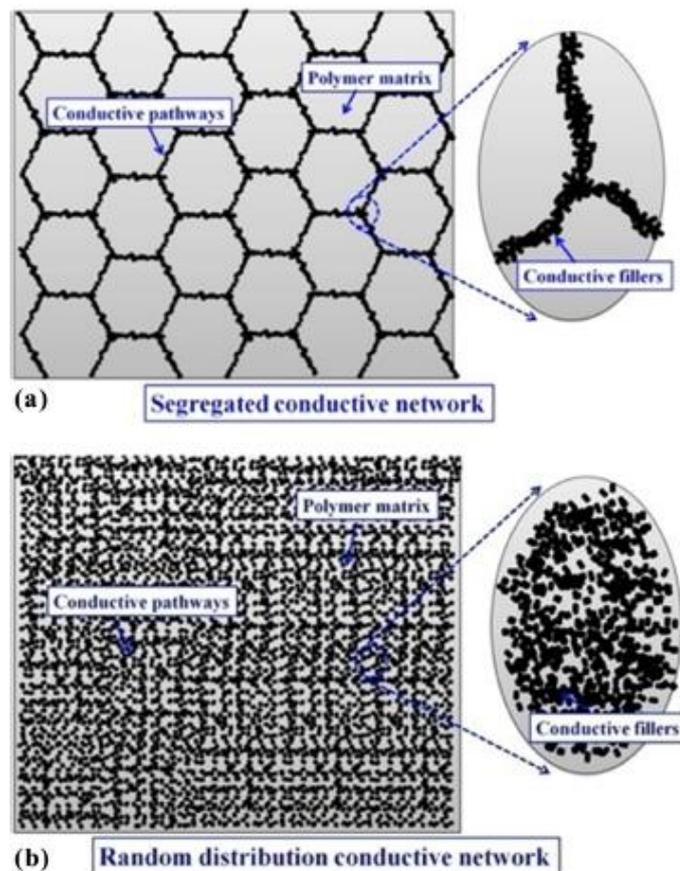


Figura 2.7 Differenze microstrutturali fra un composito con un reticolo conduttivo segregato (a) e un composito con fillers distribuiti in modo casuale nella matrice polimerica (b) [6].

2.1.4 Metodi tradizionali di produzione di compositi polimerici conduttivi

I metodi di produzione più comuni in ambito industriale per ottenere compositi polimerici conduttivi sono: la miscelazione in soluzione (“*solution mixing*”), la polimerizzazione in-situ e la miscelazione da fuso (“*melt blending*”).

Il più comune tra essi è il cosiddetto “*solution mixing*”, riassunto nella figura 2.8. Il suo successo è dovuto alla facilità di dispersione del filler [12]. Questo metodo prevede l’uso di un solvente, che può essere acqua o un solvente organico [13]. I fillers sono dispersi nel solvente tramite agitazione meccanica, magnetica o usando ultrasuoni. I rinforzanti usati possono anche essere modificati superficialmente in modo tale da favorire la loro dispersione. Una volta che il filler è disperso in modo omogeneo nel solvente, il polimero, che era stato precedentemente dissolto nello stesso solvente, viene aggiunto alla soluzione e le catene polimeriche si inseriscono tra le particelle di carica. Lo step finale prevede la rimozione del solvente tramite evaporazione [12]. Grazie a questo metodo è possibile utilizzare vari filler conduttivi come nanotubi di carbonio, particelle metalliche o grafene [6].

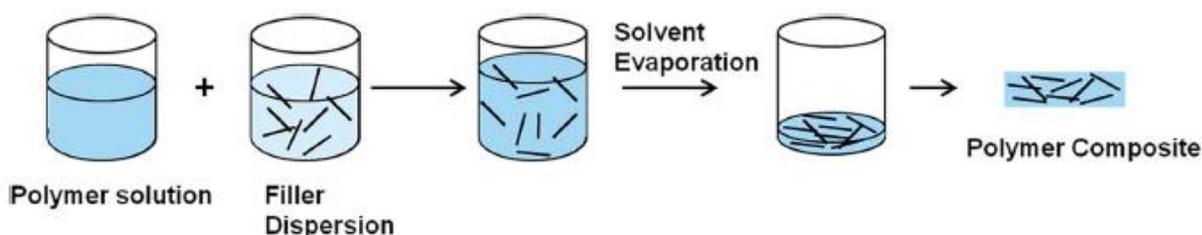


Figura 2.8 Rappresentazione schematica del processo di “*solution mixing*” [10].

Il secondo metodo è la “*polimerizzazione in situ*”. Il primo step consiste nell’aggiungere il filler al monomero liquido. Un adeguato iniziatore della polimerizzazione è successivamente aggiunto per favorire l’inizio della reazione di polimerizzazione tramite calore o radiazione.

Questo metodo è utilizzato perché permette di instaurare legami covalenti fra la matrice e la seconda fase. La presenza del filler nella soluzione di monomero non solo permette di ottenere un’adeguata dispersione del filler all’interno delle catene polimeriche ma allo stesso tempo consente la formazione di un legame forte all’interfaccia fra le due fasi. Inoltre, con questa tecnica di produzione è possibile utilizzare un alto contenuto di filler senza comprometterne la lavorabilità [10].

Il terzo metodo, il “*melt blending*”, ha riscontrato successo in ambito industriale in quanto non è necessario utilizzare un solvente. In questo caso il filler è miscelato con la matrice polimerica allo stato fuso usando gli sforzi di taglio applicati nelle tecnologie tradizionali come l’estrusione. In questo modo, le particelle di filler vengono disperse tra le catene polimeriche così da formare il composito [10]. Questo metodo di produzione è più semplice rispetto a quelli esposti in precedenza ma al contempo rende più difficoltoso la formazione di un reticolo conduttivo: alcuni parametri come la viscosità del fuso o le dimensioni delle particelle di filler devono essere presi in considerazione per ottenere risultati adeguati [6].

Un metodo innovativo per la produzione di CPC è invece rappresentato dalla tecnologia “*latex*”. Poiché la capacità di condurre di un composito è data dalla formazione di un network conduttivo tra i fillers utilizzati come seconda fase, è necessario che la loro dispersione nella matrice polimerica sia omogenea. La tecnologia “*latex*” permette, con un processo relativamente semplice, di raggiungere questo scopo. Il primo step prevede la dispersione del filler in una soluzione colloidale;

questa soluzione viene poi miscelata con particelle di lattice della matrice polimerica così da formare una miscela colloidale con due componenti. Lo step successivo consiste in una liofilizzazione della miscela seguita dalla produzione del composito finale [14]. Nella figura 2.9 è mostrata una rappresentazione del suddetto processo tecnologico.

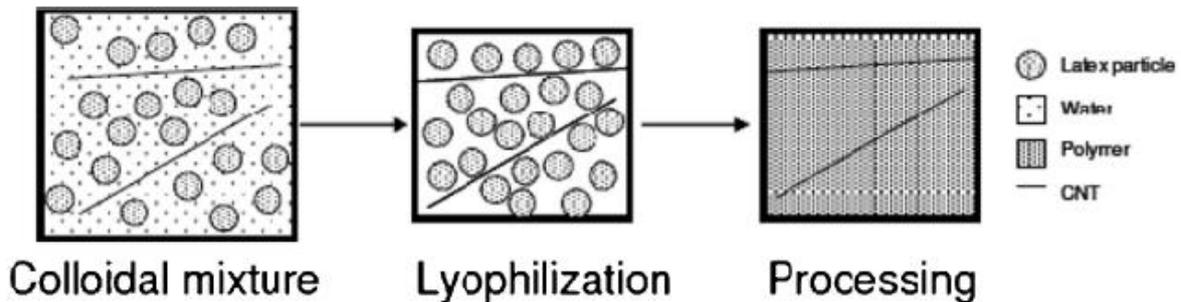


Figura 2.9 Rappresentazione schematica di latex technology per un composito con nanotubi di carbonio [14].

2.2 Selective Laser Sintering (SLS)

2.2.1 Additive manufacturing

Secondo lo standard ASTM F2792-12, l'Additive Manufacturing (AM) è "il processo di unione dei materiali per creare oggetti partendo da un modello 3D, solitamente strato per strato, in opposizione ai metodi di produzione di natura sottrattiva" [15].

Pur essendo una tecnologia relativamente recente, l'additive manufacturing ha subito negli anni cambiamenti ed innovazioni. La "prototipazione rapida" nasce a metà degli anni '80 con lo scopo di produrre prototipi in modo rapido con l'obiettivo di studiare e migliorare il prodotto finale. Il principio alla base delle tecnologie di prototipazione rapida, considerate gli albori dell'additive manufacturing, era quello di costruire un oggetto tridimensionale creando e consolidando uno strato alla volta [16].

La diffusione dell'AM ha inizio con l'avvento delle prime macchine capaci di realizzare oggetti tramite indurimento di una resina per foto polimerizzazione (come la Stereolitografia o SLA, realizzata da 3D System), sinterizzazione di polveri (come il Selective Laser Sintering o SLS, sviluppato da DTM), estrusione di un filamento plastico (come il Fused Deposition Modeling o FDM, realizzato da Stratasys) o il consolidamento di laminati (come la Laminated Object Manufacturing o LOM sviluppata da Helisys). Queste tecnologie sono ancora oggi utilizzate, eccetto la LOM a causa dell'eccessivo scarto di materiale, e nel corso degli anni sono state migliorate sia in termini di velocità di produzione che di accuratezza dimensionale [17].

L'innovazione, che ha reso possibile il successo dell'AM nei confronti delle tecniche tradizionali, risiede nel fatto che questa metodologia presuppone la costruzione dell'oggetto finale tramite la creazione di uno strato dopo l'altro, e per questo motivo definita "additiva". Per questo motivo, l'additive manufacturing è concettualmente l'opposto delle tecnologie tradizionali, come foratura o fresatura, che prevedono la rimozione di materiale per ottenere la forma finale (metodi sottrattivi) [17].

Questo aspetto peculiare che contraddistingue le tecniche di AM comporta un vantaggio: nella realizzazione di un oggetto non sono previsti scarti di materiale ma al contrario verrà utilizzato esclusivamente il materiale necessario per la sua produzione.

Un ulteriore vantaggio dell'additive manufacturing risiede nella possibilità di produrre oggetti con design più complessi rispetto ai metodi più tradizionali, superando alcuni limiti tecnologici per la realizzazione di geometrie complesse [17]. Questo elemento comporta un ulteriore vantaggio in termini economici. Nell'ambito delle tecniche tradizionali esiste una correlazione fra complessità delle parti e costo, ovvero dove sono richiesti forme più complesse, è necessario svolgere più lavorazioni con un conseguente aumento dei costi. Le tecniche di AM, al contrario, non presentano una correlazione diretta fra complessità del disegno e i costi di produzione [18].

Inoltre, le tecnologie AM non prevedono l'utilizzo di dispositivi ausiliari come utensili di taglio o refrigeranti, viceversa utilizzati ampiamente in ausilio delle tecniche sottrattive [19].

Inoltre, l'additive manufacturing permette la produzione di piccole serie in modo economico: questo è dovuto alla flessibilità della tecnologia: per modificare la forma o la dimensione dell'oggetto in produzione, è necessario soltanto cambiare il modello CAD ed in alcuni casi i parametri di processo. Quest'ultimo aspetto ha permesso di soddisfare ulteriormente le aspettative del mercato, concedendo al cliente la possibilità di personalizzare il proprio prodotto.

Le tecnologie di AM si basano su un processo comune: si crea il disegno 3D dell'oggetto desiderato tramite modellazione CAD e si scompone in strati grazie al formato STL. Questo file verrà inviato alla stampante che si occuperà della produzione dell'oggetto, dopo aver inserito i parametri di processo adeguati alla sua realizzazione. Ovviamente il meccanismo di consolidamento utilizzato e i parametri di lavorazione variano in base al tipo di tecnologia o al materiale scelto [19].

L'evoluzione della tecnologia di AM ha permesso a quest'ultima di essere, ad oggi, rilevante in alcuni dei settori industriali più importanti, come descritto nel seguito.

- Settore Automotive: l'industria automobilistica è uno dei settori più competitivi del mercato per cui è fondamentale la riduzione del tempo che intercorre fra l'idea e la produzione di un manufatto. Inoltre, negli ultimi decenni, si è sviluppata la domanda, sempre più frequente da parte del consumatore, di personalizzazione, soprattutto nel campo delle auto di alta gamma. Alla luce di queste considerazioni, l'AM, soprattutto nel campo dei metalli, ha dimostrato di poter rispondere al meglio alle esigenze del mercato [20].
- Settore medicale: l'additive manufacturing offre un'ampia capacità di personalizzazione degli impianti grazie ai dati raccolti sul singolo paziente. Tramite queste tecnologie è possibile produrre protesi, tessuti molli, strutture vascolari e altri dispositivi specie in ambito ortopedico [21].
- Settore aerospaziale: la capacità dell'AM di realizzare oggetti con geometrie complesse è un aspetto fondamentale del suo successo all'interno dell'industria aerospaziale. Queste tecnologie hanno infatti permesso di ridurre gli assemblaggi delle parti, producendo direttamente oggetti di forma complessa, e ha consentito di creare strutture interne come canali di raffreddamento o strutture a nido d'ape in grado di migliorarne la funzionalità o diminuire la massa dei componenti [16].

2.2.2 Tecnologie a letto di polvere (PBF) per polimeri

Tra le tecniche di additive manufacturing la tecnologia "a letto di polvere" ("Powder Bed Fusion" o PBF) ha avuto molto successo per la sua flessibilità. In questo processo viene utilizzata una sorgente di calore, come un laser, per consolidare "layer by layer", ovvero "strato dopo strato", il materiale in forma di polvere ed ottenere l'oggetto voluto: dopo ogni operazione di consolidamento di uno strato, viene depositato un nuovo strato di polvere così da ripetere il ciclo fino alla realizzazione dell'oggetto [1].

Nel caso dei materiali polimerici la tecnica PBF ha il vantaggio di non necessitare di supporti durante le operazioni dato che le parti create sono sostenute dalla polvere non sinterizzata dalla sorgente termica utilizzata [22].

L'assenza di supporti permette l'ottenimento di oggetti dalle forme più complesse e di realizzare pezzi uno sopra l'altro così da aumentare la produttività del processo. La tecnologia PBF più diffusa per i materiali polimerici è il Selective Laser Sintering (SLS) che utilizza un laser come sorgente di calore per consolidare il materiale [1].

2.2.3 Selective Laser Sintering (SLS): funzionamento

Il Selective Laser Sintering (SLS) è una tecnica di additive manufacturing, che permette di realizzare strato per strato oggetti fondendo selettivamente polveri polimeriche o composite tramite un fascio laser a CO₂ che emette radiazione infrarossa. La polvere è depositata sopra la piattaforma di costruzione e livellata tramite un rullo o una lama. Questa tecnica permette di produrre oggetti dalla forma complessa senza utilizzare stampi come avviene nello stampaggio ad iniezione.

All'inizio della lavorazione il letto di polveri viene scaldato gradualmente dalla temperatura ambiente alla temperatura di processo scelta, per circa 1-2 ore, tramite resistenze o lampade alogene. Questa fase viene comunemente chiamata "warm-up". La temperatura prescelta, una volta raggiunta, sarà mantenuta costante durante tutto il processo [1].

Un esempio del sistema di funzionamento della tecnologia SLS è rappresentato nella figura 2.10.

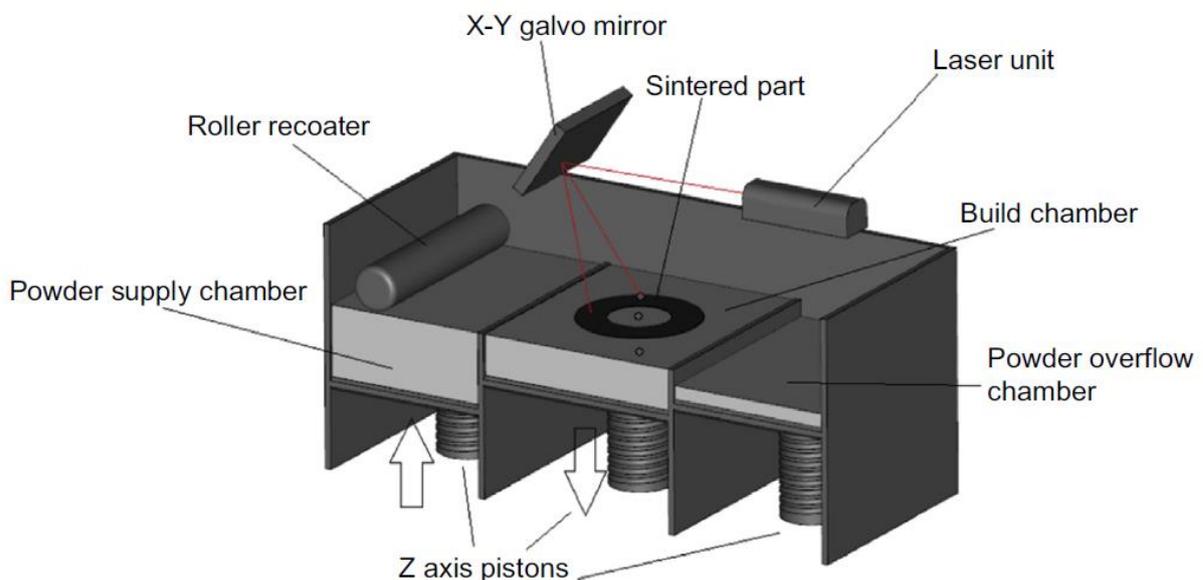


Figura 2.10 Schema del funzionamento di una stampante SLS [1].

La stampante SLS presenta tre piattaforme: in quella centrale avviene la fusione delle polveri per azione del raggio laser e la costruzione dell'oggetto stampato mentre le altre due ai lati di quella centrale hanno il ruolo di alimentare il processo con nuova polvere e raccogliere quella in eccesso.

Le tre piattaforme possono muoversi verticalmente tramite dei pistoni: questo movimento permette ad ogni ciclo la stesura di un nuovo strato di polvere che sarà sinterizzato dal laser. La polvere viene stesa tramite un recoater. Nella parte superiore della stampante è presente l'unità che genera il fascio laser e ne regola i movimenti sul letto di polvere.

Durante il processo la piattaforma centrale su cui viene depositata la polvere si muove lungo la direzione verticale z: in questo modo essa viene abbassata di un'altezza definita per stendere un nuovo strato di polvere. Il laser viene focalizzato in modo selettivo per costruire la sezione del disegno CAD dell'oggetto da realizzare. L'azione del laser si ripete ad ogni strato fino a quando, al termine della lavorazione, il letto di polveri e l'oggetto finale sono raffreddati e poi rimossi dalla camera di lavoro della stampante SLS. La polvere non sinterizzata dal laser potrà essere riutilizzata e questo permette di risparmiare sui costi del materiale.

2.2.4 Requisiti dei materiali per SLS

Uno dei problemi principali che ostacola la diffusione della tecnologia SLS in ambito industriale è la bassa compatibilità con molti polimeri disponibili commercialmente. Al contrario, molte tecniche tradizionali come lo stampaggio ad iniezione possono essere usate per processare una grande quantità di polimeri diversi. Questo fattore limita l'utilizzo della tecnologia SLS ad un numero ristretto di materiali [23].

Tra le tre classi di polimeri (termoplastici, termoindurenti ed elastomeri) gli unici che possono essere lavorati per SLS sono quelli termoplastici perché possono essere fusi per azione del calore. Generalmente, questi materiali sono divisi in due categorie: amorfi e semi-cristallini. I polimeri amorfi presentano delle catene polimeriche disposte in modo casuale nello spazio, così come avviene nel policarbonato. Al contrario, i polimeri semi-cristallini presentano una percentuale di catene polimeriche disposte in modo ordinato mentre la restante parte rimane orientata in modo casuale come in un polimero amorfo. Un esempio di polimeri semicristallini è rappresentato dalle poliammidi [24].

Fra queste due tipologie di polimeri termoplastici esistono significative differenze che possono incidere sostanzialmente sui parametri di sinterizzazione e sulle caratteristiche finali degli oggetti ottenuti tramite SLS [25].

Nella figura 2.11 seguente è possibile osservare la piramide dei materiali plastici e le differenze tra il mercato globale e quello della tecnologia SLS in termini di tipologie e quantità di polimeri utilizzati. È evidente che i polimeri semicristallini ed in particolare la poliammide 12 e la poliammide 11 siano i materiali più ampiamente lavorati per SLS; in secondo luogo si osserva la presenza sul mercato di poliuretani e polipropilene [17].

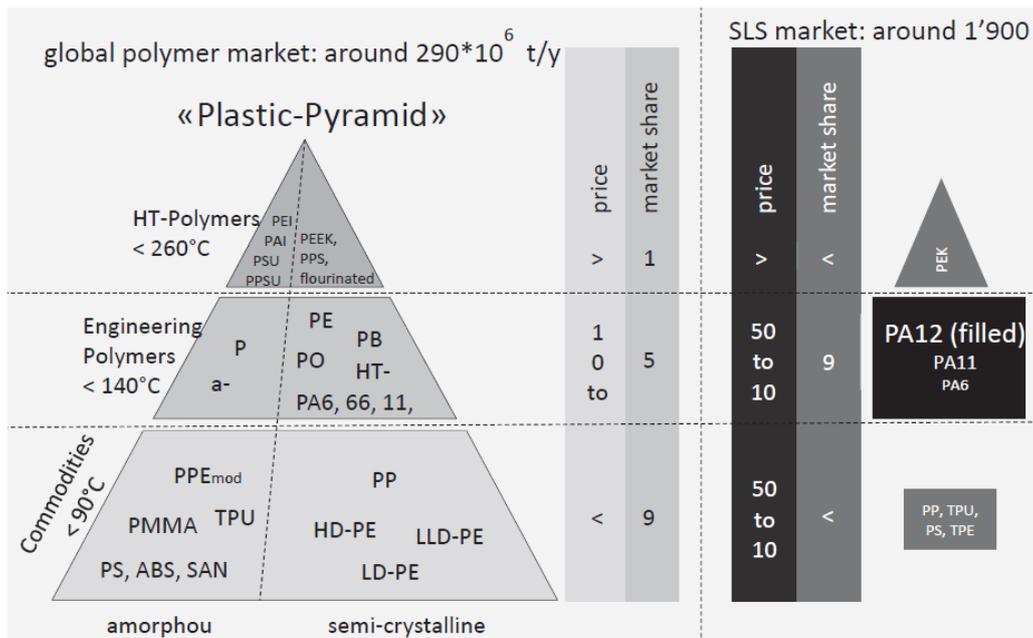


Figura 2.11 Differenze fra il mercato globale dei polimeri e il mercato relativo alla tecnologia SLS [17].

Questa evidente differenza fra la quantità di polimeri processati con metodi di produzione tradizionali e quelli lavorabili per SLS, è dovuta al fatto che quest’ultimo processo richiede materiali con requisiti specifici. Infatti, una polvere polimerica deve possedere una combinazione di caratteristiche diverse per essere processato con successo con questa tecnologia. Queste proprietà sono di varia natura:

- Proprietà estrinseche, ovvero non dipendenti dalla struttura molecolare del polimero ma dalla forma e dalla morfologia delle polveri utilizzate.
- Proprietà intrinseche, dipendenti dalla struttura chimica del polimero come le sue caratteristiche fisiche e termiche [17].

2.2.5 Proprietà morfologiche

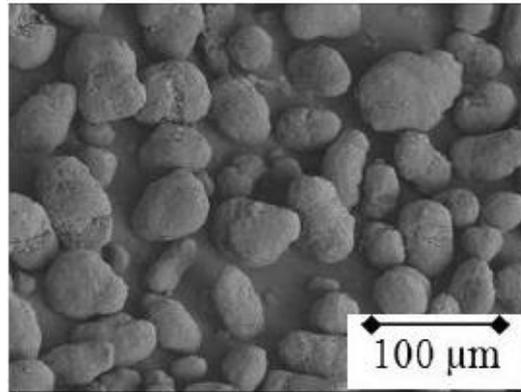
Per quanto riguarda le proprietà estrinseche, la forma e la dimensione della polvere utilizzata è un requisito fondamentale.

La disponibilità di polveri di forma, dimensione e morfologia adeguata è uno dei primi fattori discriminanti per l’utilizzo di un polimero nel processo SLS. Questo aspetto è basilare perché le caratteristiche della polvere influiscono su alcuni aspetti del processo, come la deposizione degli strati di polvere o la capacità di sinterizzazione delle particelle, e conseguentemente sulle caratteristiche finali dell’oggetto come la rugosità superficiale e la porosità [26].

Per questo motivo la forma delle particelle di polvere deve essere il più possibile simile a una sfera: la forma sferica infatti permette alle polveri di avere una buona scorrevolezza (“flowability”), fattore imprescindibile dato che ad ogni ciclo di scansione un recoater stende un nuovo strato di polveri. Inoltre, la forma sferica permette di ridurre il rapporto fra area superficiale e volume delle particelle, aumentare la densità del letto di polveri e garantire una migliore reattività delle polveri durante la sinterizzazione [17].

La scorrevolezza delle polveri può essere valutata con metodologie diverse, che saranno descritte nel seguito [27]. Per migliorare la scorrevolezza delle polveri, vengono spesso utilizzate piccole quantità di additivi inorganici come silice, allumina o ossido di titanio [28].

A titolo di esempio, la figura 2.12 mostra una delle polveri commercialmente più utilizzate nella tecnologia SLS ovvero la poliammide 12. Sovente essa esibisce una forma cosiddetta “potato-shaped”.



potato shape particles

Figura 2.12 Aspetto morfologico delle polveri di PA12 osservate al microscopio elettronico [17].

Per quanto concerne la dimensione delle polveri, è importante che essa sia compresa fra 20 µm e 90 µm [27].

Alcune caratteristiche come la qualità superficiale o la densità dell’oggetto stampato possono essere migliorate usando polveri di piccola taglia. Allo stesso tempo, è opportuno non utilizzare delle polveri con dimensioni inferiori ai 20 µm. [30]. Particelle molto piccole non hanno una buona scorrevolezza per via delle forze coesive presenti tra loro e tendono a coalescere ad una velocità superiore rispetto a quelle più grossolane. Per questo motivo la presenza di polveri molto fini può compromettere le proprietà e l’accuratezza dimensionale del pezzo [31].

L’utilizzo di polveri con particelle di dimensioni differenti fornisce un ottimo compromesso poiché le particelle più piccole possono riempire i vuoti fra quelle di dimensioni più grossolane in modo tale da incrementare la densità del letto di polveri mantenendo allo stesso tempo un’adeguata scorrevolezza [30].

2.2.6 Proprietà termiche

Tra le proprietà intrinseche delle polveri polimeriche si distinguono per importanza le proprietà termiche.

Nella tecnologia SLS il laser ha il compito di fondere in modo selettivo le polveri. Esse, una volta colpite dal laser, dovranno coalescere e allo stesso tempo aderire agli strati sottostanti creati in precedenza. Per i polimeri semicristallini, ovvero quelli che presentano una percentuale di fase amorfa e una percentuale di fase cristallina, occorre usare una temperatura di processo scelta all’interno dell’intervallo formato tra le temperature di onset di fusione e di cristallizzazione del polimero. Questo range di temperature rappresenta la “finestra operativa” nella quale si potrà stabilire la temperatura di processo durante la lavorazione per SLS. Per studiare e valutare la finestra operativa viene utilizzata la tecnica DSC (calorimetria differenziale a scansione) per

individuare le temperature di cristallizzazione e fusione del polimero [17]. Nella figura 2.13 è illustrato un grafico ottenuto da un'analisi DSC di una poliammide 12.

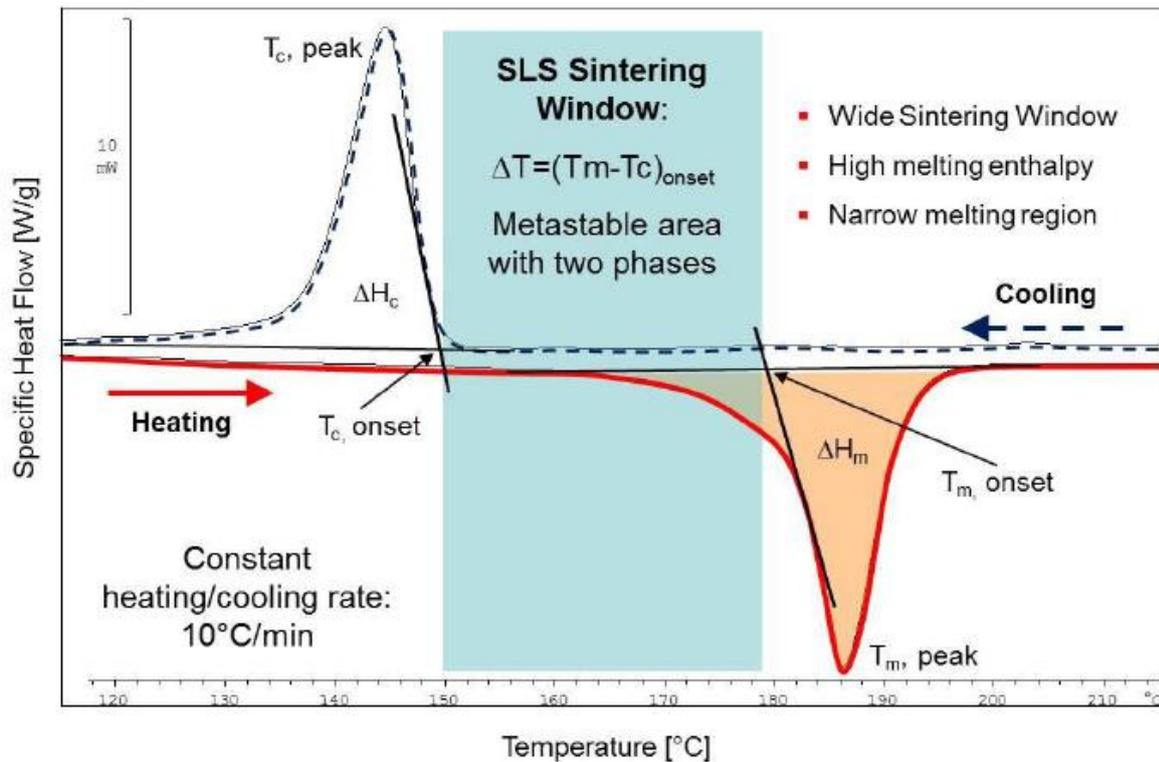


Figura 2.13 Esempio di termogramma ottenuto per DSC di polveri di PA12 [17].

La situazione appena descritta è però ideale: all'interno della stampante SLS la temperatura del letto di polveri non è sempre costante e potrebbero esserci delle variazioni in funzione della posizione all'interno della camera. Questo incide sostanzialmente se si lavora con polimeri che presentano una "finestra operativa" stretta. In particolare, se la temperatura è eccessivamente bassa si può verificare la cristallizzazione del materiale che porta alla formazione di tensioni residue e all'"imbarco" dell'oggetto stampato. Al contrario, una temperatura molto alta potrebbe far fondere anche le polveri polimeriche non sinterizzate dal laser e di conseguenza portare a una perdita di definizione delle dimensioni dell'oggetto. Infatti, le particelle nelle immediate vicinanze delle parti costruite portate a fusione aderiscono alle loro superfici e comportano una crescita laterale indesiderata del pezzo. Queste criticità sono illustrate nella figura 2.14 [17].

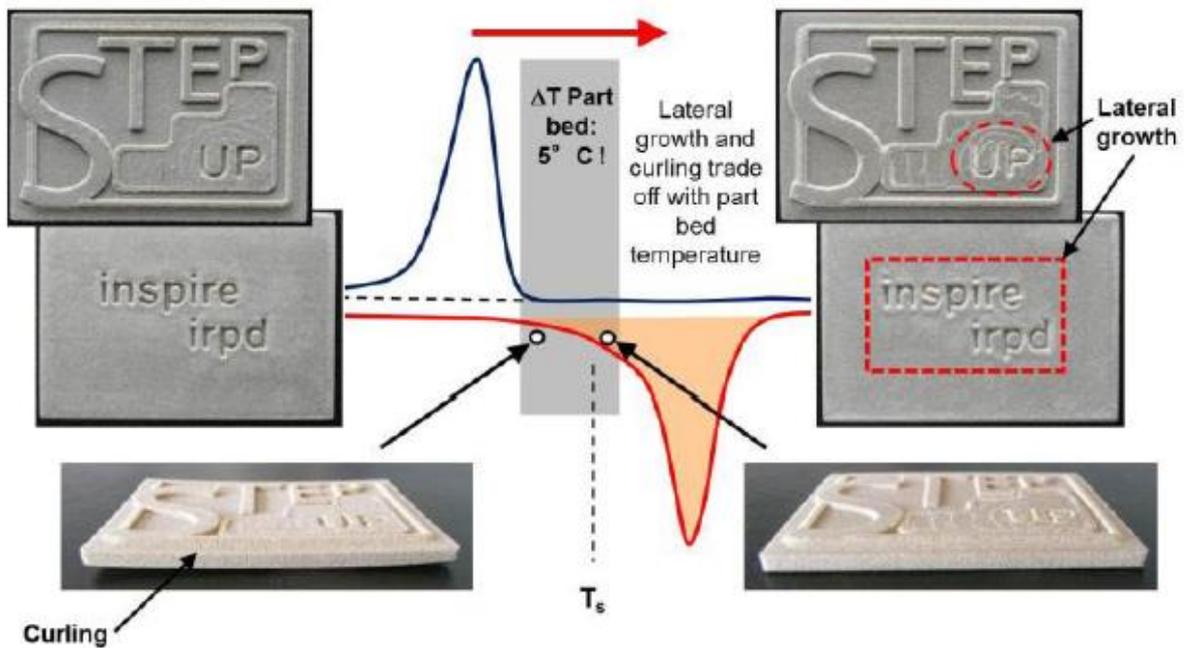


Figura 2.14 Rappresentazione dei difetti generati sui pezzi da un'errata temperatura di processo. A sinistra si osserva la deformazione dell'oggetto per via di una temperatura troppo bassa. A destra è illustrata la perdita di precisione dimensionale che si verifica quando si utilizza una temperatura di processo troppo alta [17].

In base alla tipologia di macchina utilizzata, è possibile monitorare la temperatura del letto delle polveri o la temperatura della camera di lavoro. Inoltre, in alcune macchine è possibile riscaldare anche le polveri prima che queste siano distese sulla piattaforma di costruzione. Ciò presenta vantaggi e svantaggi: riscaldando le polveri prima della stesura di un nuovo layer si riduce la differenza di temperatura fra il letto di polveri e la polvere non ancora utilizzata, diminuendo potenziali inconvenienti come la prematura cristallizzazione del polimero; viceversa, se le polveri polimeriche vengono mantenute ad alta temperatura per molto tempo durante il processo la loro riciclabilità diminuisce [1].

Un ulteriore aspetto riconducibile all'aspetto termico del processo è quello legato al ritiro volumetrico. Esso consiste in una contrazione del materiale durante il raffreddamento che di conseguenza limita l'accuratezza dimensionale dell'oggetto. I polimeri semicristallini sono più sensibili a questo fenomeno rispetto a quelli amorfi, ma è possibile limitarne gli effetti grazie ad alcuni accorgimenti. Il ritiro volumetrico è un altro motivo per cui durante l'intero processo di stampa è necessario il preriscaldamento e il mantenimento delle polveri a una temperatura leggermente inferiore rispetto alla temperatura di fusione del polimero utilizzato [30].

Dalla descrizione delle proprietà termiche richieste ai materiali per essere lavorati per SLS, si evince chiaramente come pochi polimeri siano adatti a questo processo. Infatti, la "finestra operativa" tra la temperatura di fusione e di cristallizzazione deve essere più ampia possibile. Pochi polimeri soddisfano questa condizione: tra questi vi è la poliammide 12 che presenta un'ampia finestra operativa e buone proprietà meccaniche [30].

Un problema presente in gran parte delle stampanti SLS in commercio è relativo alla disomogeneità della temperatura presente all'interno della camera di costruzione. Questa disomogeneità nella distribuzione della temperatura causa variazioni nelle proprietà meccaniche finali dell'oggetto.

Goodridge et al. [30] hanno condotto degli studi relativi alle differenze fra le proprietà meccaniche di provini di diversi materiali polimerici prodotti con la stampante 3D Systems Vanguard. Per quanto riguarda la poliammide 12, essi hanno riscontrato leggere differenze nelle proprietà meccaniche dei pezzi: i migliori risultati sono stati riscontrati nei pezzi posizionati nella parte centrale della camera, mentre le proprietà erano inferiori per quelli costruiti nelle parti più esterne. Queste differenze sono risultate più evidenti utilizzando un altro materiale, la poliammide 11. Questo comportamento è dovuto dal fatto che la poliammide 11 presenta una finestra operativa più stretta rispetto alla poliammide 12 e di conseguenza è influenzata in misura maggiore dalle variazioni di temperatura della camera della stampante.

2.2.7 Proprietà ottiche

Quando un fascio laser collide con un polimero possono instaurarsi tre effetti: assorbimento, riflessione e trasmissione della radiazione elettromagnetica. Per essere portato a fusione è necessario che il polimero abbia la capacità di assorbire la radiazione del laser. Il laser utilizzato nelle stampanti SLS è un laser a CO₂ che emette una radiazione con lunghezza d'onda pari a 10,6 μm. Questa tipologia di laser è stata scelta poiché molti polimeri riescono ad assorbire radiazione con lunghezza d'onda simile grazie alla presenza di catene alifatiche (legami C-H), caratterizzati da vibrazioni nella regione degli infrarossi.

L'effetto degli altri due fenomeni ottici, riflessione e trasmissione, non sono trascurabili in un processo SLS. È importante che una parte della radiazione laser venga trasmessa nel letto di polveri perché ciò permette di trasferire una porzione sufficiente di energia termica negli strati sottostanti così da indurre un'adeguata adesione fra i layer e limitare il rischio di delaminazione del manufatto. Nel caso il polimero presenti basso assorbimento o trasmissione della radiazione, è possibile incrementare la potenza del laser per compensare le scarse proprietà ottiche delle polveri; rimane però fondamentale non eccedere nell'aumento della potenza del laser per evitare la degradazione del polimero [17].

2.2.8 Proprietà reologiche

Le proprietà reologiche del polimero influenzano in modo significativo il processo di sinterizzazione e consolidamento delle polveri utile a raggiungere adeguati valori di densità o resistenza meccanica. In letteratura sono descritti diversi processi di consolidamento dei materiali:

- Sinterizzazione allo stato solido: è il processo di consolidamento che accade quando il materiale a temperature vicine alla sua temperatura di fusione. La diffusione di atomi ad alta temperatura può favorire la creazione di colli (“necks”) fra polveri adiacenti che possono accrescersi per effetto del calore. Questo metodo di consolidamento non è adeguato al processo di stampa di un oggetto polimerico per SLS dato che la diffusione è un processo lento e incompatibile con le alte velocità di scansione del laser della SLS [32].
- Sinterizzazione allo stato liquido: consiste nella fusione di una parte delle polveri, ad esempio quelle di un legante basso fondente, mentre il componente principale rimanente permane nello stato solido. La fase liquida può rapidamente ricoprire la fase solida tramite forze capillari [32].
- Parziale fusione: concettualmente è simile alla sinterizzazione allo stato liquido in quanto è presente quindi una fase solida e una liquida (polveri fuse). Le due fasi non devono essere necessariamente diverse ed è perciò possibile, ad esempio, fondere esclusivamente la parte esterna delle polveri. Il materiale fuso potrà quindi formare dei “necks” fra le polveri e fungere da legante fra le varie particelle [32].

- Fusione completa: consiste nel portare tutto il materiale alla temperatura di fusione [32].

Nel caso della tecnologia SLS, le polveri sono generalmente consolidate tramite fusione parziale, anche se in alcune circostanze si può verificare la fusione completa [30]. Quando si verifica la fusione parziale, il nucleo delle particelle rimane allo stato solido mentre la parte esterna fonde consentendo così al fuso polimerico di formare dei “necks” fra le particelle adiacenti [33].

Per ottenere un’adeguata coalescenza delle polveri è necessario utilizzare un polimero che presenti un basso valore del rapporto tra viscosità e tensione superficiale. La presenza di una bassa viscosità a bassissimi sforzi di taglio (“zero shear rate viscosity”) è fondamentale in un processo produttivo, come il Selective Laser Sintering, in cui non vengono applicati né pressione né sforzi di taglio, nella lavorazione del materiale perché permette di ottenere densità elevate.

Nella figura 2.15 è possibile osservare le differenze microstrutturali fra un oggetto prodotto con un polimero che presenta bassa viscosità (immagine di sinistra) e alta viscosità del fuso (immagine di destra). Si osserva che se un polimero è molto viscoso la coalescenza delle particelle è ostacolata e il manufatto risulta poroso e di conseguenza fragile. Al contrario, l’immagine di sinistra mostra con evidenza la mancanza di porosità nella sezione del pezzo prodotto con un polimero con bassa viscosità [17].

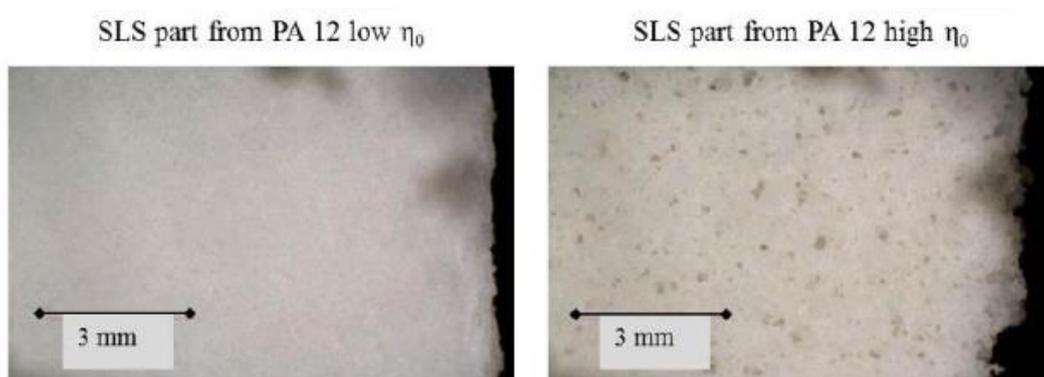


Figura 2.15 Influenza della viscosità del fuso sulla porosità di polimeri prodotti per SLS: a sinistra è presente la sezione di un manufatto prodotto con una PA12 con bassa viscosità del fuso; a destra un manufatto prodotto con una PA12 con un’alta viscosità del fuso [17].

2.3 Materiali polimerici per SLS

2.3.1 PA12

Le poliammidi, in particolare la poliammide 12, sono i polimeri più utilizzati ad oggi nella tecnologia SLS per via della facilità di lavorazione [34].

Il fattore prevalente che ha sancito il successo della poliammide 12 risiede nelle sue particolari proprietà termiche. Essa presenta infatti un’ampia finestra operativa, tra la temperatura di fusione e di cristallizzazione, che comporta la minimizzazione della velocità di ricristallizzazione del polimero e consente di evitare o ridurre al minimo le distorsioni dell’oggetto causate dal ritiro durante il raffreddamento [35].

Come tutte le poliammidi, anche la poliammide 12 è soggetta a fenomeni di invecchiamento. Dopo alcuni utilizzi, a causa dei cicli termici a cui è soggetta la polvere, si verifica la condensazione di ammine attive e gruppi carbossilici che causano la crescita del peso molecolare e di conseguenza si

osserva l'aumento della temperatura di fusione e della viscosità del fuso. Questi fenomeni possono causare un significativo peggioramento nelle proprietà meccaniche degli oggetti stampati [35].

Riepilogando, i punti di forza della PA12 sono un'ampia finestra operativa di temperature di utilizzo, che permette un'adeguata sinterizzazione delle polveri, e la presenza di una struttura a catena aperta. Questi fattori permettono di produrre manufatti con buona resistenza a trazione e una corretta adesione tra i layer sinterizzati così da ridurre l'anisotropia delle proprietà meccaniche.

2.3.2 Compositi PA12/filler carboniosi

Data l'ampia diffusione della poliammide 12 nella tecnologia della SLS sono stati eseguiti diversi studi sia in ambito accademico che industriale per cercare di migliorarne le proprietà e ampliare il mercato dei prodotti ottenuti con questo materiale. La strada più utilizzata per raggiungere questo obiettivo è quella di usare la poliammide 12 come matrice di un materiale composito, rinforzando con l'aggiunta di una seconda fase per ottenere un materiale che presenti caratteristiche migliori. Rientra in questo ambito l'utilizzo di fibre di carbonio come filler. Esse vengono comunemente utilizzate per migliorare le caratteristiche meccaniche o la conducibilità elettrica e termica dei polimeri. I compositi polimerici rinforzati con fibre di carbonio sono ampiamente utilizzati in ambito aerospaziale, marino e automotive [36].

In letteratura sono presenti diversi studi sui compositi di PA12 rinforzati con filler carboniosi prodotti per SLS.

Jing et al. [36] si sono focalizzati su un aspetto fondamentale dei materiali compositi: l'adesione all'interfaccia fra matrice e fibre. Questo fenomeno è basilare perché se il legame interfacciale fra filler e matrice polimerica è debole, non è possibile raggiungere buone proprietà meccaniche. Per migliorare l'adesione all'interfaccia tra filler e polimero è quindi necessario funzionalizzare la superficie del rinforzante. In questo studio Jing et al. [36] hanno eseguito sulle fibre un trattamento con acido nitrico HNO_3 : questo metodo permette l'introduzione di gruppi funzionali polari contenenti ossigeno sulla superficie delle fibre che portano ad un miglioramento del legame chimico e fisico con la matrice poliammidica. Le fibre di carbonio sono state trattate con una soluzione al 67% di HNO_3 a varie temperature per tempi differenti. Successivamente sono state lavate con acqua distillata ed essiccate in forno.

Il processo SLS si è svolto con i seguenti parametri: potenza del laser pari a 28 W, diametro del fascio pari a 200 μm , velocità di scansione del laser pari a 7,6 m/s, spessore del layer pari a 0,1 mm. I risultati hanno mostrato che i gruppi funzionali presenti sulla superficie delle fibre si decompongono con il rilascio di gas durante il processo di sinterizzazione causando la formazione di pori e di conseguenza scarse proprietà meccaniche. La soluzione a questo problema è stata individuata con un trattamento termico delle fibre a 400 °C, all'interno di un'atmosfera di N_2 , dopo la funzionalizzazione in acido nitrico. Questo trattamento ha permesso di ridurre la porosità nei manufatti prodotti per SLS e ha consentito di migliorarne le proprietà meccaniche [36].

Un ulteriore studio, condotto da Espera et al. [37], esamina le proprietà meccaniche ed elettriche di un composito PA12/carbon black. Lo studio è stato condotto valutando il comportamento di differenti composizioni del composito, ottenute variando il contenuto in peso del filler dallo 1,5 al 10%.

Le misure di conduttività elettrica sono svolte misurando le dimensioni dei campioni, ovvero la distanza fra gli elettrodi e l'area della sezione trasversale e la resistività elettrica. I risultati, riassunti nella figura 2.16, mostrano che all'aumentare del contenuto di filler, la resistività elettrica

diminuisce e allo stesso tempo si osserva l'incremento della conduttività elettrica. La resistività del composito decresce da 26950 a 895 $\Omega\cdot m$. La soglia di percolazione è valutata fra il 1,5 e il 3% in peso di filler.

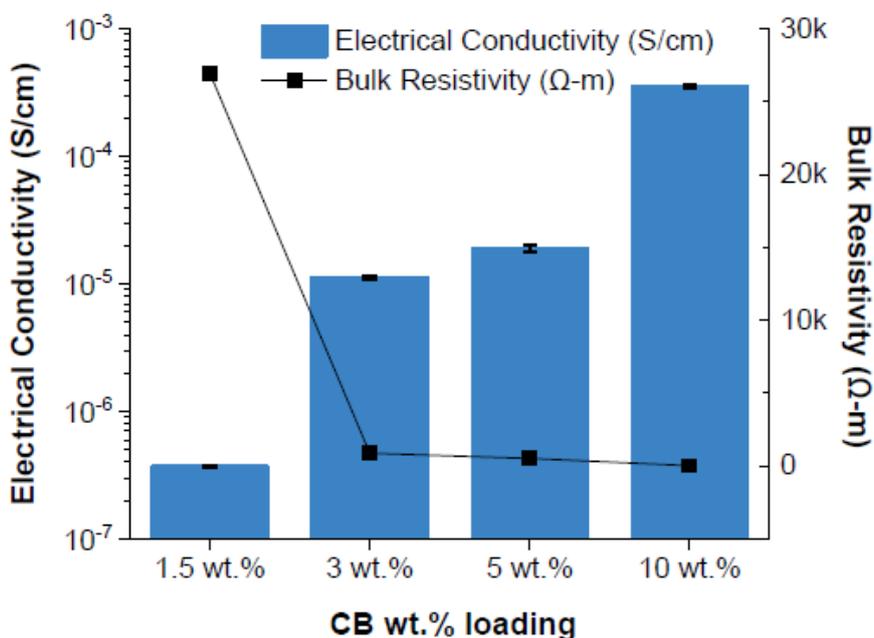


Figura 2.16 Conduttività elettrica del composito PA12/CB in funzione del contenuto di filler [37].

Per quanto riguarda il comportamento meccanico, si osserva che il composito con un contenuto di filler pari all'1,5% mostra le migliori proprietà a trazione. In teoria ci si aspetterebbe un incremento della resistenza meccanica all'aumentare del contenuto di filler. In questo caso, la debole adesione interfacciale fra matrice e particelle di carbon black influenza notevolmente il comportamento meccanico del composito. Per questo motivo le proprietà meccaniche dei compositi che presentano concentrazioni di filler superiori a 1,5% in peso sono molto basse. Nella figura 2.17 è possibile osservare le curve sforzo – deformazione delle prove di trazione [37].

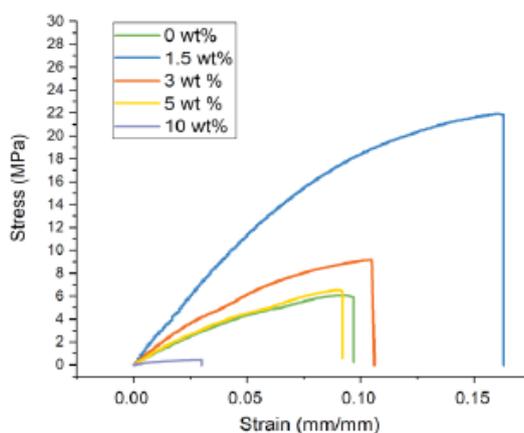


Figura 2.17 Curve sforzo-deformazione relative a compositi con diverso percentuale di filler [37].

2.3.3 PEEK/grafite

Un altro filler comunemente impiegato nella produzione di compositi polimerici è la grafite. Essa viene usata, come viene fatto in questo lavoro di tesi, per migliorare la conducibilità elettrica e

termica dei polimeri e ridurre il costo dato che il suo prezzo è inferiore ad altri rinforzanti (come le fibre di carbonio).

Wang et al. [38] hanno studiato compositi PEEK/grafite, prodotti con tecnologia SLS, con diverso contenuto di filler presente. Gli autori hanno osservato una dispersione omogenea del filler nella matrice. In secondo luogo, lo studio ha permesso di riscontrare un aumento dell'assorbimento dell'energia del laser all'aumentare del contenuto di grafite, fin dall' 1% in peso del filler. In particolare, le particelle di grafite assorbono l'energia del laser in misura maggiore rispetto al polimero, e cedono energia termica alla matrice circostante.

La presenza del filler influenza diverse proprietà del materiale come il comportamento meccanico e la porosità. Si è osservato un miglioramento delle proprietà meccaniche con l'utilizzo di grafite come seconda fase. Questo andamento è costante fino a quando il suo quantitativo non supera un certo valore: infatti, per un contenuto di grafite pari o superiore al 7,5% in peso, si verifica un notevole aumento della porosità del composito, probabilmente dovuto ad una diminuzione della scorrevolezza delle polveri all'aumentare della concentrazione di filler. Questo aspetto rende più difficile una stesura omogenea dei layer di polvere da parte del recoater. Inoltre, PEEK e grafite hanno conducibilità termiche molto differenti che possono causare disomogeneità di natura termica nel letto di polveri durante il processo SLS poiché i due materiali assorbono e dissipano il calore in modo differente.

Nella figura 2.18 è possibile osservare differenti curve ottenute da prove di trazione dei compositi.

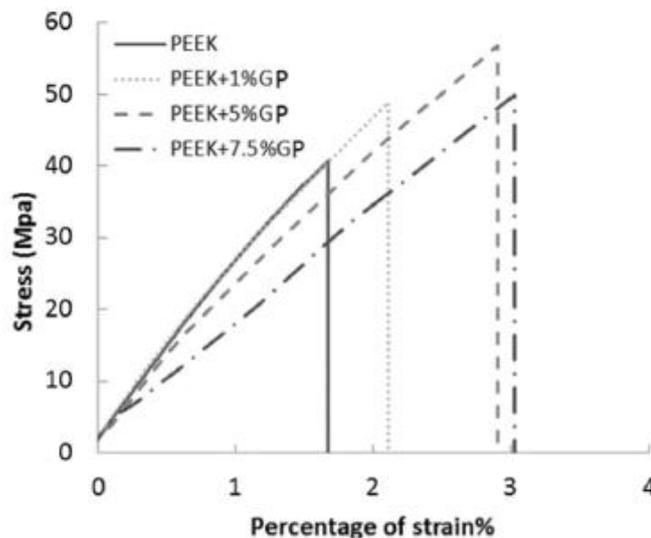


Figura 2.18 Curve di trazione del composito a differente concentrazione di filler [38].

2.4 Parametri di processo nella tecnologia SLS

I parametri di processo caratteristici della tecnologia SLS possono essere divisi in tre categorie [1]:

- Parametri relativi al laser
 - Potenza del laser: è la potenza applicata dal laser per la scansione dell'intera area all'interno di un layer.
 - Spot size: corrisponde al diametro del fascio laser e da esso dipende il limite teorico della risoluzione spaziale dell'oggetto.
- Parametri di scansione

- Velocità di scansione: è la velocità con la quale si muove il fascio laser.
- Distanza tra due scansioni (“hatching distance”): è la distanza fra due linee di scansione successive del laser.
- Strategia di scansione: definisce in quali direzioni il laser scansiona la sezione del pezzo all’interno del layer.
- Parametri di costruzione
 - Spessore dello strato: è definito come il valore con il quale si abbassa ad ogni layer la piattaforma di costruzione per permettere la stesura di un nuovo strato di polvere.
 - Temperatura di processo: la temperatura della camera di processo o del letto di polveri.

2.4.1 Spessore dello strato

Come detto in precedenza, il file STL dell’oggetto da produrre è suddiviso in strati successivi. In base allo spessore dello strato possono variare le caratteristiche dell’oggetto finale. Impostando un’altezza del layer maggiore è possibile incrementare la velocità di produzione; viceversa, diminuendola è possibile migliorare la qualità superficiale e l’accuratezza dimensionale dei pezzi. Lo spessore massimo del layer di polvere è limitato dalla profondità di penetrazione del laser che, a sua volta, è governata dall’energia della radiazione laser, dalla dimensione delle particelle polimeriche e dalla densità, dal calore specifico e dalla conduttività termica del letto di polveri. Al contrario, lo spessore minimo del layer dipende solamente dalla taglia delle polveri utilizzate. È consigliato utilizzare uno spessore del layer pari a due o tre volte la dimensione media delle particelle delle polveri [1].

2.4.2 Parametri del laser e di scansione

Fra i parametri caratteristici del laser i più importanti sono la potenza del laser, la velocità di scansione e la distanza tra due scansioni successive. Questi parametri influenzano in modo significativo le caratteristiche del prodotto finale. Infatti, per ottenere un oggetto con densità prossima a quella teorica e buona resistenza meccanica a trazione è necessario incrementare la potenza del laser e diminuire la velocità e la distanza tra due scansioni successive. Aumentare eccessivamente la potenza del laser però potrebbe portare a un effetto inverso a causa della degradazione del polimero.

Per valutare la quantità di energia trasferita dal laser alle polveri è stato introdotto il “numero di Andrew”. Questa relazione permette di correlare la densità di energia del laser con altri parametri come la velocità di scansione o l’hatching distance ed è descritta dall’equazione:

$$E_A = \frac{P_L}{v_S \cdot H}$$

dove E_A rappresenta la densità di energia per unità di area; P_L la potenza del laser; v_s la velocità di scansione e H la hatching distance.

Questa relazione può essere ampliata per prendere in considerazione un ulteriore parametro: lo spessore dello strato di polveri. In questo modo, è possibile definire la densità di energia per unità di volume definita dall’equazione:

$$E_V = \frac{P_L}{v_S \cdot H \cdot d_{\text{layer}}}$$

Questo approccio in realtà è approssimativo perché non considera tutti i fenomeni in gioco: infatti, la quantità di energia del laser assorbita dalle polveri dipende anche da altre discriminanti come l'assorbanza specifica del materiale.

Peraltro, il fascio laser non riscalda omogeneamente tutta l'area incidente. La distribuzione di temperatura generata dal laser è infatti di tipo gaussiano: nell'immagine seguente è possibile osservare come varia la temperatura nell'area colpita dal laser in cui la temperatura più alta verrà raggiunta nella parte più interna; al contrario, agli estremi del fascio laser la temperatura sarà inferiore. Questo si traduce in un riscaldamento non omogeneo delle polveri durante la scansione del laser (figura 2.19 a).

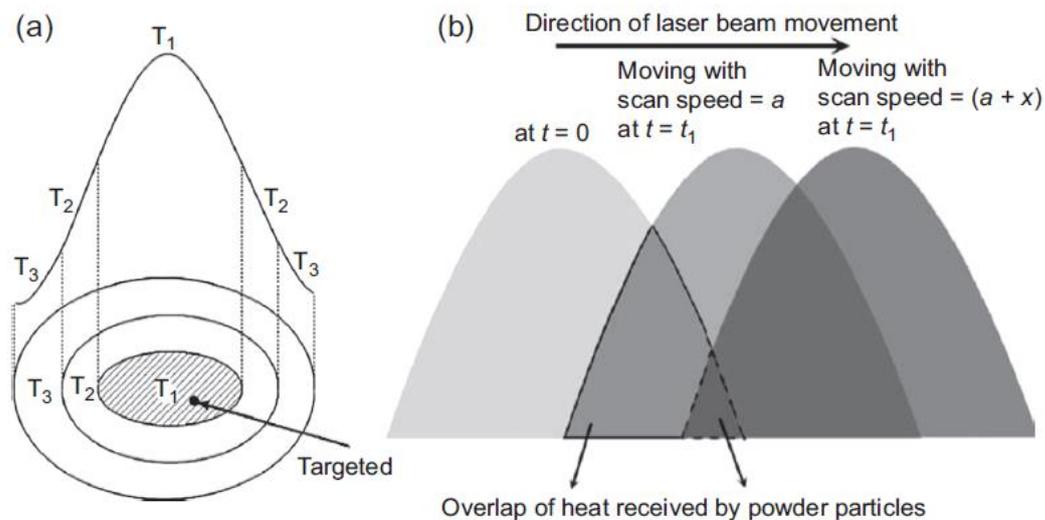


Figura 2.19 Andamento della temperatura nell'area colpita dal laser (a) e all'interno della camera di costruzione (b) [1].

Osservando la figura 2.19 b, si nota come esistono delle sovrapposizioni fra le curve di distribuzione della temperatura per via del movimento del laser. Perciò alcuni punti del letto di polveri verranno esposti più volte. Per evitare un eccessivo riscaldamento delle polveri è possibile incrementare la velocità di scansione così da ridurre il tempo di esposizione delle polveri alla sorgente termica della stampante SLS.

Un altro fattore fondamentale è la dimensione delle sezioni successive dell'oggetto da realizzare. Dato che un pozzetto di fusione ("melt pool") più ampio conduce il calore in modo meno efficiente rispetto a uno più piccolo, il fuso polimerico rimane allo stato liquido per un tempo più lungo tale da garantire la coalescenza tra particelle adiacenti e la formazione di un melt pool più omogeneo e un miglior legame con i layer sottostanti. La velocità di raffreddamento all'interno di un melt pool è quindi dipendente dalla dimensione della sezione trasversale che si vuole creare.

2.4.3 Strategia di scansione

La strategia di scansione è definita da parametri diversi come il numero di ripetizioni sullo stesso layer o le direzioni di scansione scelte.

Nelle stampanti SLS quando il laser scansiona uno strato di polvere, viene seguito inizialmente il perimetro per poi proseguire nella parte interna del pezzo, o viceversa. La scansione viene solitamente eseguita lungo linee rettilinee parallele rispettivamente agli assi X o Y. Queste due

direzioni, perpendicolari fra loro, vengono alternate ad ogni layer per ridurre la presenza di pori fra uno strato e l'altro e quindi garantire migliori caratteristiche meccaniche finali.

Il numero di scansioni si riferisce invece al numero di esposizioni al laser per un singolo layer prima che venga ricoperto con un nuovo strato di polveri. Normalmente viene svolta un'unica esposizione in modo da massimizzare la produttività. Tuttavia, per alcune geometrie, come ad esempio oggetti che presentano uno spessore sottile, è consigliato ripetere la scansione due volte così da consolidare meglio le polveri e fornire maggiore resistenza meccanica al pezzo.

Inoltre, alcuni materiali richiedono scansioni multiple del singolo layer con l'obiettivo di fornire l'energia richiesta in modo più graduale. In questi casi, si può abbinare una diminuzione della potenza del laser ad un numero di scansioni maggiore di uno così da evitare la formazione di gradienti di temperatura eccessivi e l'accumulo di tensioni residue e migliorare l'accuratezza dimensionale dei pezzi [1].

2.4.4 Metodo di ottimizzazione dei parametri di processo

La produzione di oggetti tramite Selective Laser Sintering richiede che il laser trasferisca una certa quantità di energia alle polveri per sinterizzarle; una quantità eccessiva di energia può però causare la degradazione termica del polimero e un peggioramento delle proprietà meccaniche del pezzo [39].

Non è semplice determinare in modo esatto i parametri di processo corretti per realizzare parti polimeriche per SLS a causa della complessità dei diversi fenomeni fisici, come l'assorbimento della radiazione laser, il trasferimento di calore, i cambiamenti di fase e la coalescenza delle polveri, che sono coinvolti nel processo. Questo aspetto incide sui tempi e sui costi per lo sviluppo di nuovi materiali rendendo difficoltosa l'ottimizzazione dei parametri di stampa. Nella maggior parte dei casi, la selezione dei parametri di processo viene eseguita con metodi empirici basati sulla semplice iterazione di tentativi di processo modificando di volta in volta i parametri principali per valutarne l'effetto sulle proprietà dei pezzi. In questo modo è necessaria una grande quantità di tempo e costi elevati per ottimizzare le condizioni di stampa per un dato polimero, specialmente se questo non è facilmente riciclabile [40].

Per ovviare a questi inconvenienti diversi gruppi di ricerca hanno introdotto metodologie analitiche con l'obiettivo di prevedere, con un certo margine di errore, i parametri di processo ideali così da rendere la tecnologia SLS più attraente nel mondo industriale, dove produttività e costi sono fattori fondamentali. Inoltre, per molti polimeri non è semplice definire con esattezza la temperatura a cui hanno inizio i fenomeni di degradazione: questa difficoltà è dovuta a fattori esterni alla sola temperatura come la velocità di riscaldamento, fenomeni di termo-ossidazione o invecchiamento del materiale.

In questo ambito si sono concentrati gli studi per correlare le proprietà del materiale con i parametri di processo e avere la possibilità di prevedere una finestra operativa di temperature adeguate per la lavorazione SLS di un polimero. Vasquez et al. [39] hanno introdotto un metodo per valutare il range di temperature adeguato per la sinterizzazione di polveri di poliammide 12 per SLS: questo intervallo compreso tra la temperatura di fusione e quella di degradazione è stato definito "regione di sinterizzazione stabile". Il metodo si basa sulla correlazione fra proprietà termiche del materiale, ricavate con analisi calorimetriche (DSC e TGA) e l'energia fornita dal laser alle polveri tramite il parametro "*Energy Melt Ratio*" (EMR) [39].

Le prime vengono usate per definire il limite inferiore della regione di sinterizzazione stabile ovvero l'energia teorica necessaria per fondere un singolo strato di polvere di un dato materiale

$$E_m = [C_p (T_m - T_b) + h_f] \cdot (Q) \cdot (\Phi)$$

dove C_p è il calore specifico alla temperatura di processo ($J/g \cdot K$), T_m è la temperatura di fusione ($^{\circ}C$), T_b è la temperatura del letto di polvere ($^{\circ}C$), h_f è l'entalpia di fusione (J/g), Q è la densità del materiale (g/cm^3) e Φ è definito packing factor. Esso rappresenta la capacità di impaccamento delle polveri ed è il rapporto tra la densità teorica del materiale e la bulk density. I termini presenti nell'equazione sono ottenuti tramite la caratterizzazione delle polveri preliminare al processo di stampa: ad esempio, il calore specifico C_p del materiale viene ricavato da una prova di DSC, così come la temperatura di fusione T_m e l'entalpia di fusione h_f .

Il parametro EMR, introdotto da Starr et al. [41], è il rapporto fra la densità di energia del laser, calcolata sulla base dei parametri di processo, e l'energia teorica richiesta per fondere un layer di polvere, secondo l'equazione:

$$EMR = \frac{\frac{P \cdot S}{y \cdot V_B \cdot z}}{[C_p (T_m - T_b) + h_f] \cdot (Q) \cdot (\Phi)}$$

dove P è la potenza del laser (W), S è il numero di scansioni di uno stesso strato, y è l'hatching distance (mm), V_B è la velocità di scansione del laser (mm/s) e z è lo spessore dello strato (mm).

Il parametro EMR è, ad oggi, il metodo migliore per ottimizzare i parametri di processo perché incorpora al suo interno sia le proprietà termiche e fisiche del materiale sia la temperatura del letto di polveri, che non è considerata nelle formulazioni classiche della densità di energia del laser [39].

L'effetto dell'incremento della densità di energia fornita dal laser sulle proprietà meccaniche è stato indagato da Caulfield et al. [4]. I risultati di questo lavoro hanno mostrato che con densità di energia basse si ottengono i provini porosi e con scarse proprietà meccaniche e una forte anisotropia; al contrario, quando la quantità di energia del laser è superiore sono stati realizzati provini densi con proprietà isotrope e resistenza meccanica maggiore [42].

Questi risultati non giustificano un incremento eccessivo della densità di energia: dallo studio di Vasquez et al. [39] è risultato che le proprietà meccaniche subiscono un peggioramento quando l'energia trasferita dal laser è troppo alta in quanto causa la degradazione termica del materiale.

Per questo il metodo prevede la definizione di un limite superiore della finestra operativa. Esso viene ricavato stabilendo l'inizio della degradazione del polimero tramite analisi TGA. Per quanto riguarda la poliammide 12 è stato proposto di valutare l'inizio della degradazione nel momento in cui si verifica una perdita di peso pari all'1% nella curva termo gravimetrica. Il limite superiore, definito da Vasquez et al. [39], è pari a:

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

$T_{DegOnset}$ rappresenta la temperatura di inizio degradazione; C_p è il calore specifico del materiale allo stato liquido; E_A è l'energia di attivazione per la degradazione termica del materiale e M_w è il peso molecolare del polimero.

Vasquez et al. [39] hanno dimostrato che questo metodo ha una buona affidabilità studiando le proprietà meccaniche di campioni di poliammide 12 prodotti per SLS con differenti potenze del laser.

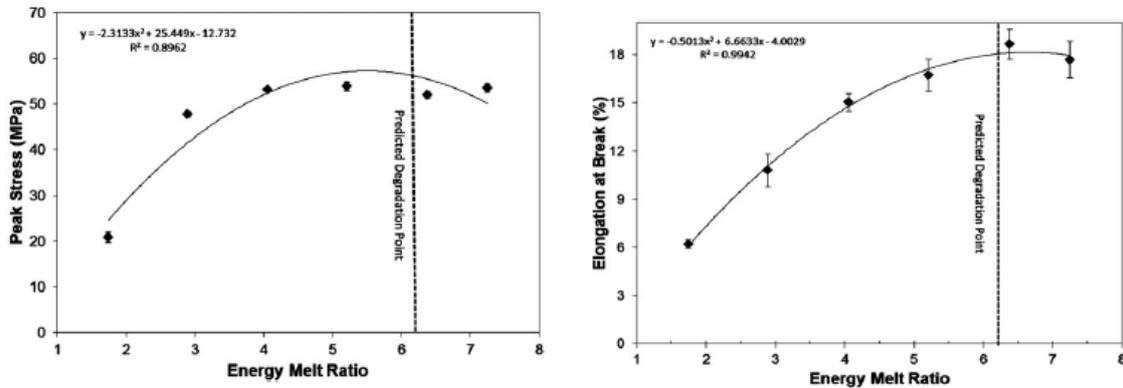


Figura 2.20 Andamento della resistenza a trazione e dell’allungamento a rottura in funzione del parametro energy melt ratio [39]

Dai risultati, mostrati nella figura 2.20, è evidente quanto già descritto in precedenza: la resistenza meccanica e allungamento a rottura incrementano il loro valore al crescere dell’Energy melt ratio, fino a raggiungere valori massimi che rimangono costanti fino al limite superiore della finestra operativa della SLS. A valori superiori di EMR si osserva un peggioramento del comportamento meccanico dovuto alla degradazione termica del materiale.

Dal punto di vista dei materiali, un polimero che presenta una regione di sinterizzazione stabile più ampia permette una maggiore libertà nella scelta dei parametri di processo e limita fenomeni indesiderati come la degradazione termica. Questo è un requisito fondamentale e spiega a sua volta perché la poliammide 12 abbia caratteristiche particolarmente adatte alla tecnologia SLS: infatti essa permette una maggiore flessibilità di processo in termini di densità di energia del laser [39].

3. Materiali e metodi

La tesi ha lo scopo di sviluppare un composito ibrido a matrice polimerica che presenti un basso costo e una conducibilità elettrica adeguata a un utilizzo nel settore automotive. Perciò, sono state inizialmente esaminate diverse composizioni del composito PA12/fibre di carbonio/grafite in modo da scegliere quelle ritenute più idonee per lo scopo descritto. In questo capitolo sono descritti i materiali, e le tecniche di caratterizzazione utilizzate durante l'attività di tesi.

3.1 Materiali

3.1.1 Poliammide 12

Come matrice del composito polimerico si è scelto di utilizzare la poliammide 12 in quanto è il materiale più adatto alla tecnologia SLS.

La poliammide 12 è un polimero termoplastico con struttura semicristallina. La formula chimica è la seguente: $[(CH_2)_{11}C(O)NH]_n$ [43].

Il nome deriva dal fatto che il monomero utilizzato per la sua sintesi presenta 12 atomi di carbonio. Esistono due vie per sintetizzare la poliammide 12: si può procedere con la policondensazione dell'acido ϵ -amminododecanoico oppure tramite polimerizzazione anionica per apertura dell'anello del lauro lattame [44].

Per la seguente attività di ricerca è stato scelto di utilizzare una poliammide 12, sviluppata specificatamente per la tecnologia SLS: il nome commerciale è *AdSint® PA12* ed è prodotta dall'azienda *Advanc3D Materials GmbH*.

Nelle tabelle 3.1 e 3.2 sono riportate le specifiche tecniche della polvere.

Tabella 3.1 Proprietà fisiche delle polveri *AdSint® PA12* [45]

Parametro	Normativa	Valore
Diametro medio delle particelle	ISO 13320	38 μm
Distribuzione granulometrica <ul style="list-style-type: none">• Granulometria fine < 28 μm• Granulometria grossolana > 51 μm	ISO 13320	10% max 10% max
Densità (dopo sinterizzazione) a 23 °C	ISO 61	0,99 \pm 0.05 g/cm ³

Tabella 3.2 Proprietà termiche e meccaniche delle polveri *AdSint® PA12* [45]

Parametro	Normativa	Valore
Temperatura di fusione	ISO 11357-3	182 \pm 2 °C
Temperatura di transizione vetrosa	ISO 11357-3	40 \pm 2 °C
Resistenza a trazione	ISO 527-2:93-1B	46 \pm 1 MPa
Modulo elastico	ISO 527-2:93-1B	1750 \pm 100 MPa
Allungamento a rottura	ISO 527-2:93-1B	22 \pm 2 %

Dal momento che la poliammide è molto sensibile all'umidità, è necessario essiccare le polveri in una stufa da laboratorio o all'interno della stampante SLS prima del processo.

3.1.2 Fibre di carbonio

Le fibre di carbonio sono uno dei rinforzanti più utilizzati per la produzione di compositi con elevata resistenza meccanica. Esse presentano alti valori di modulo elastico (fino a 900 GPa) e

resistenze longitudinali a trazione (fino a oltre 5000 MPa). Le fibre di carbonio possono essere prodotte a partire da tre possibili precursori: fibre di cellulosa o rayon, poliacrilonitrile (PAN) o pece [2].

L'aggiunta delle fibre di carbonio alle polveri di poliammide 12 permette di ottenere un materiale composito rigido, leggero e con un'elevata resistenza a trazione. Inoltre, il composito presenta una buona conducibilità elettrica e può essere usato per produrre componenti che possono sostituire i materiali metallici in alcune applicazioni non strutturali nei settori automotive o aerospaziale [46].

Nel lavoro di tesi sono state usate polveri di poliammide 12 rinforzate con il 20% di fibre di carbonio. Il nome commerciale della polvere, anch'essa sviluppata per il processo SLS, è *AdSint® PA12 CF* ed è stata acquistata dall'azienda *Advanc3D Materials GmbH*,

Nelle tabelle 3.3 e 3.4 sono riportati le specifiche tecniche del materiale.

Tabella 3.3 Proprietà fisiche delle polveri *AdSint® PA12 CF* [46]

Parametro	Normativa	Valore
Diametro medio delle particelle	ISO 13320	38 μm
Diametro massimo delle particelle	-	100 μm
Densità (dopo sinterizzazione) a 23 °C	ISO 61	1,06 \pm 0.05 g/cm ³

Tabella 3.4 Proprietà termiche, meccaniche ed elettriche delle polveri *AdSint® PA12 CF* [46]

Parametro	Normativa	Valore
Temperatura di fusione	ISO 11357-3	182 \pm 2 °C
Temperatura di transizione vetrosa	ISO 11357-3	40 \pm 2 °C
Resistenza a trazione	ISO 527-2:93-1B	58 \pm 1 MPa
Modulo elastico	ISO 527-2:93-1B	3360 \pm 100 MPa
Allungamento a rottura	ISO 527-2:93-1B	11 \pm 2 %
Resistività superficiale (X) o (Y)	-	4 \cdot 10 ³ Ω

3.1.3 Grafite

La grafite è la forma allotropica del carbonio più conosciuta insieme a quella del diamante. È costituita da piani grafenici sovrapposti che sono costituiti da atomi di carbonio, legati fra loro con angoli di 120° a formare degli esagoni. Il legame chimico all'interno degli strati grafenici è covalente, un legame chimico forte, con una ibridizzazione sp² degli atomi di carbonio. Al contrario, fra i singoli piani grafenici sono instaurati legami di Van Der Waals, che sono legami chimici deboli (figura 3.1). Questa differenza genera la forte anisotropia della grafite in termini di proprietà meccaniche e la sua facile sfaldabilità.

La presenza di una ibridizzazione sp² comporta che ogni atomo di carbonio condivida un elettrone dell'orbitale molecolare π con gli atomi di carbonio vicini. La presenza di una delocalizzazione elettronica, lungo la direzione planare della grafite, apporta una buona conducibilità elettrica e termica del materiale in questa direzione [47].

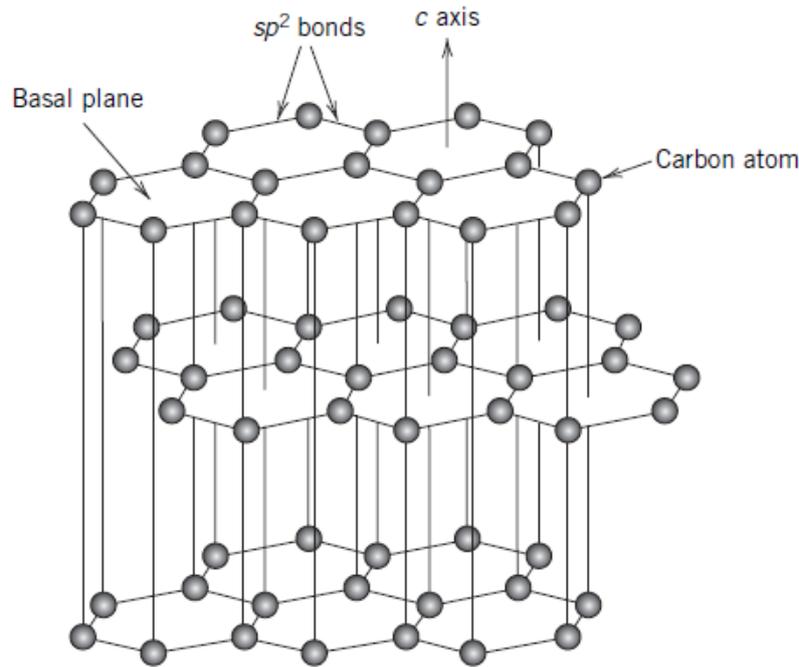


Figura 3.1 Struttura chimica della grafite [47].

Per questa attività di ricerca è stata utilizzata polvere di grafite prodotta dalla azienda *Alfa Aesar*. Si tratta di polvere di grafite cristallina con purezza pari al 99% granulometria inferiore a “300 mesh”.

3.2 Composizioni utilizzate

Prima di procedere con la produzione di campioni con la tecnologia SLS, è stato necessario scegliere le polveri composite più adeguate a raggiungere lo scopo di questa tesi. Sono state studiate differenti composizioni con lo scopo di ottenere un composito ibrido poliammide 12/fibre di carbonio/grafite con la conducibilità elettrica desiderata riducendo i costi dei materiali utilizzati come seconda fase. La prima parte di questa attività è stata incentrata sullo studio delle proprietà elettriche di polveri composite in cui erano presenti solamente fibre di carbonio, in differente quantità, come filler. In questo modo è stato possibile valutare quale fosse la composizione da cui partire per ottenere un composito ibrido. In seguito, è stata aggiunta la grafite sia alla sola matrice sia come secondo filler nel composito ed è stato determinato il contenuto necessario per ottenere la conducibilità elettrica desiderata. Ogni composizione è stata prodotta utilizzando una bilancia analitica e miscelando le polveri tramite un agitatore/miscelatore tridimensionale.

Il miscelatore utilizzato è il “Turbula” dell’azienda “WAB” che permette di ottenere una miscelazione di ottima qualità anche per polveri di dimensioni differente (figura 3.2). L’alta efficienza del miscelatore si ottiene attraverso l’interazione armonica di rotazione, traslazione e inversione durante tutto il processo.



Figura 3.2 Miscelatore *Turbula* [48].

In questa attività di ricerca sono state prodotte diverse composizioni, di circa 20g ciascuna, che sono state miscelate nella *Turbula* per 6 ore:

- Composizione n°1: 80 wt% PA12 – 20 wt% fibre di carbonio
- Composizione n°2: 85 wt% PA12 – 15 wt% fibre di carbonio
- Composizione n°3: 90 wt% PA12 – 10 wt% fibre di carbonio
- Composizione n°5: 95 wt% PA12 – 5 wt% fibre di carbonio
- Composizione n°6: 97 wt% PA12 – 3 wt% fibre di carbonio

- Composizione n°7: 80 wt% PA12 – 20 wt% grafite
- Composizione n°8: 85 wt% PA12 – 15 wt% grafite
- Composizione n°9: 90 wt% PA12 – 10 wt% grafite
- Composizione n°10: 95 wt% PA12 – 5 wt% grafite

- Composizione n°11: 80 wt% PA12 – 5 wt% fibre di carbonio – 15 wt% grafite
- Composizione n°12: 85 wt% PA12 – 5 wt% fibre di carbonio – 10 wt% grafite
- Composizione n°13: 90 wt% PA12 – 5 wt% fibre di carbonio – 5 wt% grafite
- Composizione n°14: 80 wt% PA12 – 10 wt% fibre di carbonio – 10 wt% grafite
- Composizione n°15: 85 wt% PA12 – 10 wt% fibre di carbonio – 5 wt% grafite

Sono state poi prodotti 500 gr di polvere delle due composizioni migliori sempre seguendo lo stesso procedimento.

3.3 Prove di conducibilità elettrica

La prima analisi eseguita sulle varie composizioni è stata la misura della conducibilità elettrica delle polveri. Il primo obiettivo è stato quello di definire la soglia di percolazione del composito PA12/fibre di carbonio in modo da così da ottenere un significativo aumento della sua conducibilità

elettrica aggiungendo quantità modeste di un secondo filler carbonioso. Come già accennato, è stata la grafite per il costo inferiore rispetto alle fibre di carbonio e le buone proprietà elettriche.

La misura della conducibilità elettrica è stata effettuata sia sulle polveri sia sui provini prodotti per SLS. Le prove preliminari sulle polveri sono state utili per definire le composizioni migliori dal punto di vista delle proprietà elettriche ed evitare spreco di materiale in quanto è necessario produrre almeno 500 g di miscela per stampare provini nella macchina SLS.

3.3.1 Conducibilità elettrica delle polveri

Si è quindi proceduto a valutare la conducibilità elettrica delle varie composizioni in funzione della pressione applicata. L'idea è quella di valutare la conducibilità elettrica dei campioni a pressioni molto basse in quanto nel processo SLS il consolidamento del polimero avviene senza applicare sollecitazioni meccaniche.

La prova è stata effettuata usando la pressa manuale idraulica "Atlas Manual Hydraulic Press 15T" della azienda "Specac" opportunamente modificata per poter valutare la conducibilità elettrica di un campione di polveri in funzione della pressione applicata (figura 3.3). La pressa permette di raggiungere una forza massima di 15 tonnellate [49].

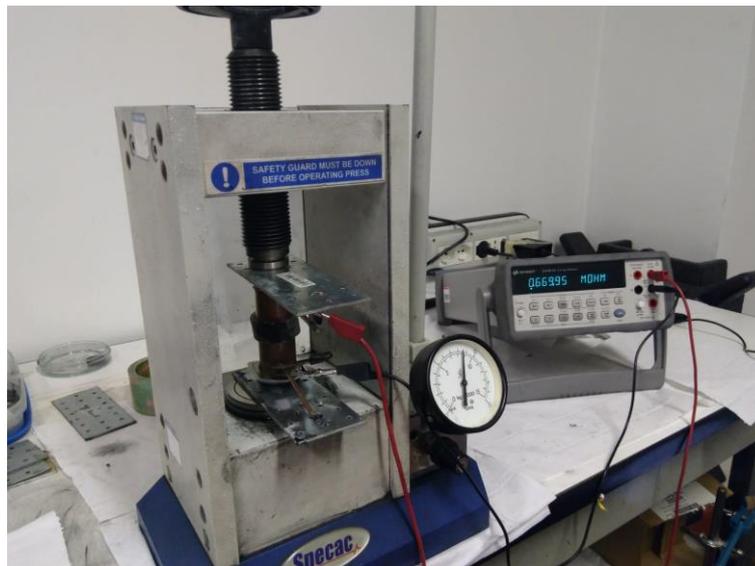


Figura 3.3 Sistema comprendente pressa manuale idraulica ed elettrodi per misura della resistenza elettrica del campione di polveri.

La pressa è stata modificata inserendo due elettrodi cilindrici di Cu collegati ad un circuito elettrico. La prova è stata eseguita inserendo circa 1,3 g di polvere all'interno di un cilindro posto tra i due elettrodi. Applicando una differenza di potenziale al sistema è possibile registrare tramite un multimetro la resistenza elettrica in funzione della pressione applicata. La pressione è stata calcolata dividendo la forza applicata dalla pressa (da 0 a 10 ton) per l'area degli elettrodi (7 cm^2) e convertendo ton/cm^2 in bar.

Il calcolo della conducibilità elettrica è stato effettuato ogni 150 bar misurando la distanza tra gli elettrodi e l'area superficiale occupata dalle polveri (A), pari all'area degli elettrodi. Sono state utilizzate due piastre metalliche, opportunamente isolate elettricamente dal sistema, per facilitare la misura della distanza fra gli elettrodi al variare della pressione applicata al campione.

Prima di svolgere la misura della conducibilità elettrica delle differenti composizioni, è stata misurata la distanza tra gli elettrodi senza polvere in funzione della pressione applicata. In questo modo è stato possibile calcolare la resistenza elettrica intrinseca degli elettrodi di rame (R_{Cu}) e la loro distanza a pressioni diverse (D_{Cu}) da sottrarre ai valori di resistenza elettrica e distanza ottenuti sulle polveri (rispettivamente $R_{campione}$ e $D_{campione}$) secondo le relazioni:

$$R_{eq} = R_{campione} - R_{Cu}$$

$$D_{eq} = D_{campione} - D_{Cu}$$

I valori di resistenza elettrica e distanza tra gli elettrodi così ottenuti (R_{eq} e D_{eq}) sono necessari per ottenere la resistività elettrica delle polveri tramite la seguente equazione:

$$\rho = R_{eq} \cdot \frac{A}{D_{eq}}$$

Successivamente si ottiene il valore della conducibilità elettrica applicando la formula già descritta nel paragrafo 2.1:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Per le misure di conducibilità elettrica si è utilizzato il multimetro digitale “34401A 6½ Digit Multimeter” della azienda “Keysight Technologies” (figura 3.4)



Figura 3.4 Multimetro utilizzato per le misure di resistenza [50].

Sulla base dei risultati delle prove di conducibilità elettrica sono state scelte le composizioni 11 (PA12 rinforzata con il 5% di fibre di carbonio e 15% di grafite) e 14 (PA12 rinforzata con il 10% di fibre di carbonio e 10% di grafite) per essere processate per SLS. Su queste due miscele si sono quindi concentrate le attività di caratterizzazione e stampa SLS descritte nel seguito del capitolo.

3.3.2 Conducibilità elettrica dei provini stampati per SLS

La misura della conducibilità elettrica dei provini stampati per SLS è stata eseguita su provini a forma di parallelepipedo (10x8x3 mm). In questo modo è stata valutata la conducibilità elettrica dei provini nella direzione X, che coincide con quella del movimento del recoater, e sia nella direzione Y.

Prima di effettuare la misura è stato necessario lappare le superfici opposte dei provini lungo la direzione da analizzare per ridurre la rugosità superficiale e verniciarle con una pasta conduttiva con polveri di argento. Il multimetro digitale “34401A 6½ Digit Multimeter” è stato utilizzato anche per queste misure.

3.4 Prove di scorrevolezza

La prova di scorrevolezza è stata usata per comprendere il comportamento delle polveri durante la deposizione dei layer che avviene nel processo SLS. Il metodo usato, descritto nella normativa ASTM B855-17 [51], permette di valutare la portata di uno specifico volume di polvere che scorre attraverso un orifizio con flusso libero (senza sollecitazioni applicate). Essa prevede l'utilizzo di un imbuto ("Hall Flowmeter Funnel" con un orifizio di diametro pari a 2,5 mm o "Arnold Flowmeter Funnel" di diametro maggiore). La prova è stata eseguita secondo la seguente procedura:

- viene misurata una quantità di polvere pari ad un volume di 20 cm³;
- la polvere viene inserita nell'imbuto e viene valutato il tempo (t) necessario ad essa per passare attraverso l'orifizio;
- viene calcolata la portata in secondi per 20 cm³.

La prova è stata ripetuta tre volte. Il valore di "scorrevolezza di Arnold/Hall" è determinato dall'equazione sottostante:

$$\text{Scorrevolezza di Hall/Arnold} = \frac{t \cdot \text{fattori di correzione}}{20 \text{ cm}^3}$$

I fattori di correzione sono forniti dal produttore.

3.5 Analisi della densità

3.5.1 Tap density

La prova di tap density è stata effettuata per valutare la densità delle polveri prima e dopo essere stata compattata seguendo il metodo descritto dalla norma ASTM B527-15 [52].

La prova prevede la misura della densità della polvere usando un cilindro di volume noto, pari a 25 cm³. Il primo step consiste nel riempire l'intero volume del cilindro con la polvere che si vuole studiare. Tramite una bilancia analitica la polvere contenuta nel cilindro viene pesata: in questo modo è possibile valutare la sua densità apparente, detta bulk density (ρ_{bulk}).

Per determinare la tap density (ρ_{tap}), viene calcolato invece il rapporto fra la massa della polvere dopo compattazione e il volume del cilindro. Per effettuare la compattazione si fa vibrare manualmente per 10-20 s il cilindro per consentire l'impaccamento delle polveri, che riempiono una parte dei vuoti presenti tra loro. Questo procedimento viene ripetuto fino a quando si osserva una diminuzione dell'altezza delle polveri all'interno del cilindro per effetto della vibrazione [27, 52].

La prova di tap density può essere utile per valutare la scorrevolezza delle polveri, a partire dai valori della tap density (ρ_{tap}) e della densità apparente, detta anche bulk density (ρ_{bulk}). I parametri da calcolare, ovvero il rapporto di Hausner e l'indice di compressibilità sono definiti dal rapporto fra questi valori di densità:

$$H_R = \frac{\rho_{\text{tap}}}{\rho_{\text{bulk}}}$$

$$\text{Indice di compressibilità} = \frac{\rho_{\text{tap}} - \rho_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{bulk}}} \cdot 100$$

Questi parametri consentono di definire la scorrevolezza delle polveri secondo una classificazione riportata nella normativa ASTM B527-15 [52]. Secondo questa classificazione, riportata nella

tabella 3.5, una polvere presenta una buona o discreta scorrevolezza quando il valore di H_R è inferiore a 1,25. Al contrario, quando il rapporto H_R è superiore a 1,4 la scorrevolezza delle polveri è scarsa [17].

Tabella 3.5 Scorrevolezza delle polveri in funzione dei valori del rapporto di Hausner e dell'indice di compressibilità [53]

Capacità di scorrimento	Rapporto di Hausner	Indice di compressibilità [%]
Eccellente - flusso molto libero	1,00 - 1,11	≤ 10
Buona - flusso 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

3.5.2 Picnometro

La picnometria è una tecnica adoperata per valutare la densità teorica delle polveri. Lo strumento, usato, illustrato nella figura 3.5, presenta una camera di volume noto al cui interno è possibile inserire le polveri e il liquido di riferimento. L'ampolla viene chiusa da un tappo che presenta nella sua sommità un capillare: quest'ultimo permette l'espulsione del liquido in eccesso dalla camera interna. Il liquido di riferimento utilizzato per la misura è l'etanolo.



Figura 3.5 Picnometro

Per determinare la densità teorica delle polveri è necessario effettuare diverse pesate, con una bilancia analitica secondo la procedura descritta nella normativa BS EN ISO 1183-1:2012 [53]:

- inizialmente si misura la massa W_0 del picnometro vuoto;
- in seguito, viene misurata la massa W_1 del picnometro riempito dal liquido di riferimento;
- si prosegue svuotando il picnometro e misurandone la massa W_2 dopo aver inserito un campione delle polveri da esaminare;
- infine, si misura la massa W_3 del picnometro contenente il campione di polveri, a cui è stato aggiunto il liquido di riferimento fino a riempire tutto il volume dell'ampolla.

Nell'ultimo step è importante che il liquido bagni quanto più possibile tutte le particelle di polvere così da evitare la formazione di bolle che potrebbero diminuire l'affidabilità della misura. Questi

valori, insieme alla densità dell'etanolo ($0,789 \text{ g/cm}^3$) sono necessari per determinare la densità delle polveri tramite la seguente equazione [53]:

$$\rho_{\text{polvere}} = \rho_{\text{etanolo}} \cdot \frac{(W_2 - W_0)}{(W_1 - W_0) - (W_3 - W_2)}$$

La prova è stata ripetuta su tre campioni per ognuna delle composizioni scelte per limitare gli errori sistematici.

3.5.3 Bilancia di Archimede

La bilancia di Archimede è stata usata per valutare la densità dei provini stampati per SLS secondo il metodo è descritto nella normativa ASTM B962- 17 [54]. La prova richiede:

- un becher contenente un liquido di riferimento di densità nota (in questo caso etanolo);
- un treppiede utilizzato per sostenere il becher;
- un sistema composto da due piatti, uno all'interno del becher e uno al di sopra, sorretti da un portapiatti collegato al piatto di misura della bilancia.

La bilancia di precisione "Orma Model BC" è stata usata per la misura. Il sistema è rappresentato nella figura 3.6. La posizione dei piatti permette di valutare la massa dei provini sia in aria che immersi nel liquido.



Figura 3.6 Bilancia di Archimede

La densità dei provini viene calcolata tramite l'equazione [54]:

$$\rho_{\text{SLS}} = \rho_{\text{etanolo}} \cdot \frac{W_{\text{air}}}{W_{\text{dried}} - W_{\text{wet}}}$$

dove ρ_{SLS} è la densità del campione, W_{air} è la massa del campione in aria, W_{wet} è la massa del campione immerso nell'etanolo e W_{dried} è la massa del campione in aria dopo l'immersione.

3.6 Analisi termiche

3.6.1 DSC

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) è una delle principali tecniche di analisi termica per la caratterizzazione dei campioni. Essa si basa sulla misurazione della differenza di flusso di calore necessario per mantenere il campione e un riferimento alla stessa temperatura durante un ciclo termico imposto dall'operatore. Infatti, è possibile utilizzare la DSC con due modalità differenti [55]:

- Modalità dinamica: il campione e il riferimento seguono un ciclo di riscaldamento e raffreddamento con velocità controllata.
- Modalità isoterma: il campione e il riferimento sono mantenuti alla stessa temperatura.

Le analisi DSC sono state eseguite sulle polveri di entrambe le composizioni scelte per la stampa SLS (11 e 14): 10 mg di campione sono pesati all'interno di un crogiolo in alluminio che poi viene chiuso da una piccola pressa. Il riferimento è un identico crogiolo senza il campione. Prima di effettuare la misura è necessario svolgere una prova preliminare con entrambi i crogioli vuoti (detta "bianco") seguendo lo stesso ciclo termico a cui si vuole sottoporre il campione. Questa prova permette di eliminare successivamente il contributo del crogiolo dal termogramma ottenuto.

L'analisi DSC ha permesso di [55]:

- valutare i fenomeni endotermici o esotermici che accadono durante un ciclo di riscaldamento e raffreddamento e misurare le temperature di transizione termica caratteristiche del polimero e l'entalpia di fusione e cristallizzazione;
- misurare il calore specifico di un materiale al variare della temperatura.

Nel primo caso le polveri sono state sottoposte al seguente ciclo termico: un'isoterma a 100 °C per 1 minuto seguita da un ciclo di riscaldamento e raffreddamento da 100 °C a 230 °C con velocità pari a 10 °C/min.. È stata eseguita anche una seconda run con il solo ciclo di riscaldamento per valutare il comportamento termico del polimero eliminando l'influenza della storia termica del materiale. La camera della DSC è sempre mantenuta in atmosfera inerte grazie ad un flusso di azoto pari a 30 ml/min.

Da questa analisi è stato possibile ricavare informazioni sulla fusione e sulla cristallizzazione dei compositi e di ottenere una stima della percentuale di fase cristallina presente nelle polveri. Il calcolo è eseguito utilizzando la seguente equazione:

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

dove χ_c è il grado di cristallinità del materiale, ΔH_m rappresenta l'entalpia di fusione valutata dall'area sottesa al picco di fusione della prima run, f è la percentuale in peso della carica presente nel composito e ΔH^0 l'entalpia di fusione della matrice 100% cristallina (209,2 J/g) [56].

Il calore specifico è invece stato misurato con un differente ciclo termico, denominato "step-scan mode": è composto da una successione di cicli di riscaldamento e isoterme. La velocità di riscaldamento è pari a 10 °C/min e le isoterme vengono effettuate ogni 5 °C per 1 minuto. Nel complesso la prova è stata eseguita a partire da 80 °C fino a 260 °C.

Durante la prova lo strumento valuta la variazione di flusso di calore in funzione della temperatura. Il flusso termico consta di due contributi: il contributo termodinamico e il contributo cinetico, descritti rispettivamente nel primo e nel secondo termine della seguente equazione:

$$dQ = C_p \left(\frac{dT}{dt} \right) + f(T, t)$$

dove dQ è il flusso di calore misurato, C_p rappresenta il calore specifico del materiale, $\frac{dT}{dt}$ è la velocità di riscaldamento del materiale e $f(T, t)$ rappresenta il contributo cinetico del campione. Quando la temperatura rimane costante, la derivata nel primo termine dell'equazione è 0 e di conseguenza il flusso di calore dipende solamente dal contributo cinetico. In questa condizione è possibile valutare il calore specifico del campione che è stato calcolato, ad ogni isoterma tramite l'equazione:

$$C_p = \frac{\frac{dQ_{\text{campione}} - dQ_{\text{bianco}}}{\text{heating rate}}}{m}$$

dove dQ_{campione} è la differenza di flusso di calore del campione durante l'isoterma (considerando la temperatura massima prima della variazione di Q e la temperatura minima, corrispondente al minimo della curva); dQ_{bianco} è la differenza di flusso di calore del bianco durante l'isoterma; heating rate è la velocità di riscaldamento pari a $0,16 \text{ }^\circ\text{C/s}$ e m è la massa del campione inserita all'interno del crogiolo. Il valore del calore specifico alla temperatura di processo (170°C) è stato usato per il calcolo dell'energia necessaria a fondere un layer di polveri.

Durante la tesi è stata utilizzata la DSC "Pyris 1" dell'azienda "Perkin Elmer" (figura 3.7).



Figura 3.7 DSC "Pyris 1" [57].

3.6.2 TGA

L'analisi termo gravimetrica è una tecnica che permette di valutare la variazione della massa di un campione sottoposto ad un ciclo di riscaldamento. La prova può essere svolta utilizzando due differenti modalità in funzione del gas presente all'interno della camera:

- Un flusso di argon, gas inerte, consente di esaminare la stabilità termica del campione e valutare il contenuto effettivo di filler di un composito polimerico;
- Un flusso di aria permette di valutare la degradazione termo-ossidativa del campione e la rispettiva perdita di massa all'aumentare della temperatura.

L'analisi prevede l'uso di un crogiolo in allumina in cui è inserito il campione. Lo strumento registra la perdita di peso del campione che avviene durante il ciclo impostato dall'operatore (velocità di riscaldamento, temperatura iniziale e finale e atmosfera con cui condurre la prova).

Nel lavoro di tesi si sono svolte le seguenti prove termo gravimetriche usando lo strumento "TGA/SDTA851" dell'azienda "Mettler Toledo":

- Analisi TGA della grafite in aria da 25 °C a 800 °C, con una velocità di riscaldamento pari a 10 °C/min.
- Analisi TGA delle composizioni n°11 e n°14 in aria da 25 °C a 800 °C, con una velocità di riscaldamento pari a 10 °C/min.
- Analisi TGA delle stesse composizioni in argon da 25 °C a 800 °C, con una velocità di riscaldamento pari a 10 °C/min.

L'analisi in argon ha permesso di confermare il contenuto di filler presente nei compositi. L'analisi in aria ha permesso di ottenere la temperatura di inizio degradazione (a cui si verifica una perdita di peso pari all'1%) utile per definire la "regione di sinterizzazione stabile" dei compositi in quanto la stampante SLS usata in questa tesi lavora in aria. Questo intervallo è compreso fra la T_{endset} della fusione ricavata dalla DSC e la $T_{DegOnset}$ ricavata tramite la TGA.

3.7 Processo SLS

3.7.1 Sharebot SnowWhite

Per produrre dei provini SLS è stata utilizzata la stampante *SnowWhite* della azienda *Sharebot*, visibile nella figura 3.8. È una macchina adatta a produrre prototipi in materiale polimerico ed utilizza un laser a CO₂ con potenza massima pari a 14 W per fondere e sinterizzare le polveri. Il sistema di riscaldamento, che permette di regolare la temperatura della camera e del letto di polveri, è sopra la camera di costruzione ed è composto da un castello contenente quattro lampade alogene. La camera non è in atmosfera inerte per cui il processo SLS avviene in aria.



Figura 3.8 Sharebot SnowWhite [58].

La stampante utilizza un recoater per stendere la polvere sul piano di costruzione prelevandola alternativamente da una delle due aree di carico poste ai suoi lati. Il piano di costruzione si abbassa lungo la direzione z dopo il passaggio del laser e viceversa le aree di carico si muovono nella direzione opposta per consentire la stesura di un nuovo layer. Il piano di costruzione ha un'area doppia rispetto a quella delle aree di carico: questo comporta che il movimento minimo dei pistoni di carico debba essere almeno tre volte l'altezza del singolo strato dell'oggetto da costruire. Ai lati delle aree di carico si trovano due contenitori per la raccolta delle polveri in eccesso che possono essere riutilizzate, dopo setacciatura, in un nuovo processo di stampa.

La stampante presenta due differenti modalità di utilizzo: è possibile controllare la temperatura del letto di polveri o la temperatura della camera di costruzione. La prima modalità permette di ottenere dei provini di maggiore qualità a spesa di una minore produttività. Controllando la temperatura della camera di costruzione invece è possibile ottenere i provini più rapidamente ma la qualità è inferiore: questo è dovuto alla difficoltà nel controllare con esattezza la temperatura del letto di polveri che vengono scaldate eccessivamente durante il processo.

I parametri di processo della macchina che possono essere modificati sono [59]:

- Rate: è la velocità di scansione in punti al secondo del laser per la parte interna dei provini. Può assumere valori fra 1 e 64000 punti/sec; questo valore può essere convertito in mm/sec moltiplicando per un fattore di conversione pari a 0,06.
- Power: è la potenza del laser per costruire la parte interna. È valutata in percentuale, da 20% a 100%, rispetto alla potenza massima del laser (14 W).
- Border rate: è la velocità di scansione del laser per il perimetro dei provini.
- Border power: è la potenza del laser adoperata per costruire il perimetro dei provini.
- Temp. Control: permette di scegliere la modalità di funzionamento del sistema di riscaldamento della stampante: "Powder" per controllare la temperatura del letto di polveri; "Environment" per controllare la temperatura della camera di costruzione.
- Plate temp: è la temperatura del letto di polveri che corrisponde alla temperatura di processo scelta per la lavorazione SLS.
- Env. Temp: è la temperatura alla quale viene mantenuta la camera di costruzione.
- Warming layers: rappresenta il numero di strati di polvere stesi dal recoater prima della costruzione dei pezzi.
- Wait temp: è il tempo a cui viene mantenuta la polvere alla temperatura di processo prima di iniziare la realizzazione dei provini dopo il riscaldamento.
- Wait layer: è il tempo che passa tra la fine della costruzione di un layer e la stesura del layer successivo da parte del recoater.
- Powder layer: rappresenta il movimento effettuato dai pistoni che alzano le aree di carico della polvere ad ogni nuovo strato e influenza la quantità di polvere che viene stesa dal recoater.
- Tank offset mm: è l'altezza delle aree di carico di polvere prima di iniziare il processo di stampa.
- X Shrinking: è la percentuale di ritiro dei provini da compensare lungo la direzione X, a causa della cristallizzazione del polimero.
- Y Shrinking: è la percentuale di ritiro dei provini da compensare lungo la direzione Y.

Dopo aver impostato i parametri di stampa la polvere viene caricata nella macchina dopo essere stata opportunamente setacciata. In seguito, il letto di polvere viene compattato usando una

bacchetta metallica che favorisce la fuoriuscita dell'aria presente al suo interno. La camera viene quindi chiusa e una volta caricato il file STL è possibile avviare il processo di stampa, che segue questi passaggi:

- Riscaldamento della camera fino alla temperatura di processo impostata (plate temp);
- Ciclo di attesa per essiccare ulteriormente le polveri, impostato tramite il parametro “wait temp”;
- Ciclo di stesura dei “warming layers”;
- Realizzazione strato per strato dei provini per azione del laser;
- Raffreddamento della camera.

Lo step finale consiste nel liberare i provini stampati dalla polvere che li circonda in modo da prelevarli dalla camera e procedere alla successiva pulizia. A questo punto è possibile recuperare la polvere non sinterizzata per realizzare altri job.

Per ogni composizione sono state svolte due trattamenti preliminari prima di iniziare la produzione dei provini:

- Essiccazione in stufa a 80 °C per 12 ore per eliminare l'umidità.
- Operazione di “aging” all'interno della stampante SLS. Si tratta dell'esposizione della polvere, stesa in layer successivi, ad una temperatura di 115°C, utile a stabilizzare le caratteristiche fisiche della polvere di PA12 prima del suo utilizzo.

3.7.2 Produzione dei provini

La stampante SnowWhite è stata usata per produrre due tipologie differenti di provini (figura 3.9):

- Provini con forma “ad osso di cane” per la caratterizzazione meccanica secondo la geometria 1BA descritta nella normativa ISO 527-2 [60] sulle proprietà meccaniche dei materiali polimerici.
- Provino con forma di parallelepipedo (con dimensioni 10x8x3 mm), per eseguire prove di conducibilità elettrica e densità.



Figura 3.9 Provino per prove di densità e conducibilità elettrica (a sinistra) e provino per prove di trazione (a destra) prodotti per SLS

Entrambe le tipologie di provini sono state disegnate tramite CAD per essere poi convertite nel formato STL e posizionate sul piano di stampa tramite il software Slic3r.

La temperatura del letto di polveri è stata fissata a 170°C per entrambe i materiali al fine di ridurre la distorsione termica dei provini. L’ottimizzazione dei parametri di processo è stata eseguita sulla base delle equazioni relative all’energia necessaria a fondere un layer di polveri e al parametro EMR (descritte nel paragrafo 2.4.4) variando potenza e velocità del laser, come descritto nelle tabelle 3.6 e 3.7. Questi parametri sono stati scelti sulla base dei risultati ottenuti sulla polvere *AdSint® PA12 CF* in un altro lavoro di tesi [61]. L’hatching distance e l’altezza del layer sono stati mantenuti costanti (pari a 100 µm).

Tabella 3.6 Parametri di processo utilizzati per la produzione dei provini con il composito n°11 (PA12 – 5% fibre di carbonio – 15% grafite)

Numero stampa	Potenza (%)	Velocità di scansione (punti/s)	Densità di energia (J/mm ³)
1	40	40000	0.233
2	45	40000	0.263
3	35	40000	0.204
4	45	35000	0.300

Tabella 3.7 Parametri di processo utilizzati per la produzione dei provini con il composito n°14 (PA12 – 10% fibre di carbonio – 10% grafite)

Numero stampa	Potenza (%)	Velocità di scansione (punti/s)	Densità di energia (J/mm ³)
5	40	40000	0.233
6	45	40000	0.263

3.8 Caratterizzazione meccanica

3.8.1 Prova di trazione

Le prove di trazione sono state eseguite per valutare le caratteristiche meccaniche dei provini stampati tramite SLS. Pur non essendoci, in questa tesi, vincoli sulle proprietà meccaniche dei compositi, la prova di trazione è utile per valutare il processo SLS: un valore di resistenza a rottura basso è indice della presenza di porosità dovuta a parametri del laser non ottimali.

I provini sono stati essiccati in stufa la notte prima della prova per eliminare l’influenza che l’umidità ha sulla matrice poliammidica.

La macchina utilizzata è la macchina universale “MTS Criterion Model 43” (figura 3.10). La prova è stata svolta secondo la normativa ISO 527-2 [60] con velocità della traversa mobile pari a 1 mm/min e carico uniassiale.



Figura 3.10 Macchina per prove di trazione [62].

3.9 Caratterizzazione morfologica e microstrutturale

3.9.1 SEM

Il microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo, meglio conosciuto come FESEM, è uno strumento che permette di analizzare i materiali tramite un fascio elettronico. La sorgente di elettroni è un filamento di tungsteno con una punta, di 2 nm. Dopo l'emissione, il fascio elettronico viene deviato da lenti elettromagnetiche. La colonna del microscopio è mantenuta in condizioni di alto vuoto. L'interazione fra il campione e il fascio elettronico può stimolare la produzione di diversi elettroni utili ad analisi morfologiche, microstrutturali e chimiche [63]:

- Elettroni retro diffusi (“back-scattered electrons”): gli elettroni del fascio possono interagire con gli elettroni del campione in differenti modi: uno di questi è l'urto elastico. In questo caso l'energia cinetica dell'elettrone viene conservata mentre la sua direzione varia. Questi elettroni vengono usati per studiare morfologia e composizione chimica del campione.
- Elettroni secondari: sono elettroni che interagiscono con il campione tramite urto anelastico. Essi presentano un'energia inferiore rispetto agli elettroni “back-scattered”. Questa tipologia di elettroni è utile per studiare la morfologia del campione.
- Raggi X: vengono emessi quando il campione emette un elettrone di core. La lacuna che si forma viene occupata da un altro elettrone, proveniente dal livello energetico superiore e questa transizione comporta la liberazione di energia con emissione di raggi X. L'analisi della loro energia permette di conoscere la composizione chimica del materiale.

In questa attività di ricerca, è stato utilizzato il microscopio FESEM “Zeiss Supra 40” (figura 3.11) per studiare morfologia e dimensioni delle polveri di grafite e dei compositi scelti per la produzione dei provini per SLS e per esaminare le superfici di frattura dei provini dopo le prove di trazione. Prima di procedere con l'osservazione di tutti i campioni, è stato necessario metallizzarli con platino per evitare l'accumulo di cariche elettrostatiche. I provini sono stati posizionati su appositi stub utilizzati come supporto.



Figura 3.11 FESEM “Zeiss Supra 40” [64]

Le immagini SEM delle polveri sono state usate anche per valutare la distribuzione dimensionale delle particelle di grafite, di PA12 e delle fibre di carbonio usando il software *ImageJ*.

3.9.2 Microscopio ottico

Il microscopio ottico *Leica DMI 5000 M* è stato utilizzato per studiare la microstruttura dei provini di trazione stampati tramite SLS (figura 3.12). Sono state analizzate sia la sezione Y-Z perpendicolare al movimento del recoater sia la sezione X-Y parallela al piano di costruzione. In questo modo è stato possibile valutare qualitativamente sia la porosità presente che l'orientazione dei filler nella matrice.



Figura 3.12 Microscopio ottico Leica DMI 5000 M” [65].

I campioni da analizzare sono stati ottenuti tagliando i provini di trazione tramite una troncatrice “Remet TR 100S” (figura 3.13).



Figura 3.13 Troncatrice “Remet TR 100S” [66].

Una volta tagliati, i campioni sono stati inglobati a freddo in una resina acrilica ottenuta tramite polimerizzazione di due precursori. La reticolazione della resina avviene all’interno di stampi in silicone.

Per poter osservare i campioni al microscopio ottico è stato necessario lucidare la loro superficie usando la lappatrice *Mecatech 234* (figura 3.14). I provini sono stati lappati utilizzando carte abrasive in carburo di silicio con granulometria decrescente: 400-800-1200-2400-4000. Infine, si opera uno step di lucidatura con un panno e una pasta diamantata con granulometria pari a 1 μm .



Figura 3.14 Lappatrice “Mecatech 234”

4. Risultati

Nel capitolo seguente sono riportati i risultati delle prove sperimentali effettuate in questa tesi e la relativa discussione.

4.1 Caratterizzazione delle polveri

4.1.1 Prove di conducibilità elettrica delle polveri

Per valutare la conducibilità elettrica delle differenti composizioni di polveri composite è stato utilizzato il metodo descritto nel paragrafo 3.3.1. Nella figura 4.1 è mostrato il grafico relativo ai valori di conducibilità elettrica dai compositi di poliammide 12 con 20% o 10% in peso di fibre di carbonio, al variare della pressione applicata.

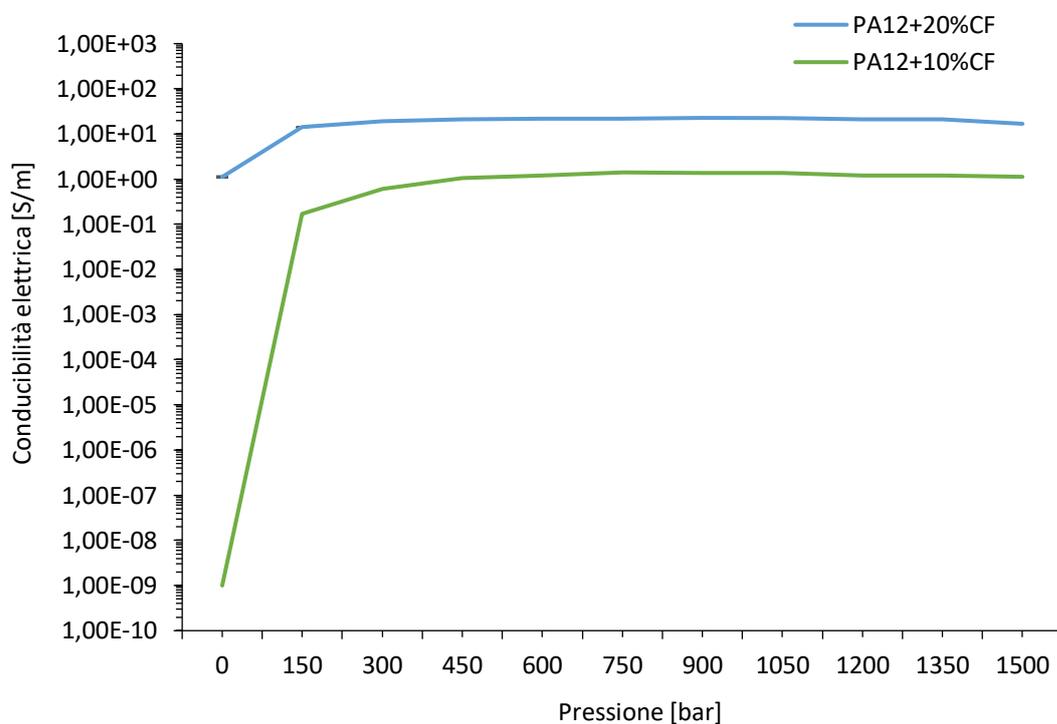


Figura 4.1 Andamento della conducibilità elettrica al variare della pressione applicata da una pressa idraulica manuale.

La prova è stata eseguita variando la pressione applicata tramite una pressa manuale. Si osserva, dalla figura 4.1, che la polvere composta con il 10% in peso di fibre di carbonio, a basse pressioni presenta un comportamento elettrico isolante. All'aumentare della pressione i fillers entrano in contatto reciproco e permettono la formazione di un reticolo conduttivo. Infine, si osserva che per pressioni pari o superiori a 150 bar la conducibilità elettrica raggiunge un plateau che corrisponde al raggiungimento di un valore di saturazione: una volta formato un reticolo percolativo l'aumento di pressione non influenza il comportamento elettrico delle polveri.

Nonostante siano stati valutati i valori di conducibilità elettrica delle polveri fino a una pressione di 1500 bar, è stato scelto di considerare e presentare esclusivamente i valori ottenuti a 0 e 150 bar. Questa scelta è dettata dal fatto che, a differenza di altre tecnologie, il processo SLS non comporta l'applicazione sforzi o pressioni sul materiale, il cui consolidamento avviene solo per azione del laser; per questo motivo la conducibilità delle polveri ad alte pressioni non è considerata

significativa per l'attività di ricerca. Nella tabella 4.1 e 4.2 sono riportati i valori di conducibilità elettrica delle differenti composizioni di polveri composite a una pressione di 0 bar e 1 bar.

Tabella 4.1 Valori di resistività e conducibilità elettrica delle polveri ad una pressione pari a 0 bar

PA12 [%]	Fibre di carbonio [%]	Grafite [%]	ρ [Ω cm]	σ [S/m]
80	20	0	$4,87 \cdot 10^2$	$2,05 \cdot 10^{-1}$
85	15	0	$3,66 \cdot 10^3$	$2,73 \cdot 10^{-2}$
90	10	0	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{-9}$
92,5	7,5	0	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{-9}$
95	5	0	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{-9}$
97	3	0	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{-9}$
80	0	20	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{-9}$
85	0	15	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{-9}$
90	0	10	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{-9}$
95	0	5	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{-9}$
80	5	15	$1,76 \cdot 10^7$	$5,66 \cdot 10^{-6}$
85	5	10	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{-9}$
90	5	5	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{-9}$
80	10	10	$8,92 \cdot 10^4$	$1,12 \cdot 10^{-3}$
85	10	5	$4,67 \cdot 10^5$	$2,14 \cdot 10^{-4}$

Tabella 4.2 Valori di resistività e conducibilità elettrica delle polveri ad una pressione pari a 150 bar.

PA12 [%]	Fibre di carbonio [%]	Grafite [%]	ρ [Ω cm]	σ [S/m]
80	20	0	6,029	$1,666 \cdot 10^1$
85	15	0	$2,19 \cdot 10^1$	4,57
90	10	0	$1,46 \cdot 10^3$	$6,83 \cdot 10^{-2}$
92,5	7,5	0	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{-9}$
95	5	0	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{-9}$
97	3	0	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{-9}$
80	0	20	$5,9 \cdot 10^1$	1,70
85	0	15	$2,76 \cdot 10^4$	$3,62 \cdot 10^{-3}$
90	0	10	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{-9}$
95	0	5	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{-9}$
80	5	15	$3,2 \cdot 10^1$	3,21
85	5	10	$6,9 \cdot 10^1$	1,45
90	5	5	$9,63 \cdot 10^6$	$1,04 \cdot 10^{-5}$
80	10	10	$2,33 \cdot 10^1$	4,29
85	10	5	$9,39 \cdot 10^1$	1,06

Le misure di conducibilità elettrica mostrano come ad una pressione di 0 bar le polveri composite hanno comportamento conduttivo solamente in presenza di un alto quantitativo di filler: nel caso del composito contenente fibre di carbonio la soglia di percolazione è prossima al 15% in peso di filler. Il composito contenente poliammide 12 e grafite ha invece un comportamento isolante, anche con il 20% in peso di filler. Questo risultato conferma come le fibre di carbonio abbiano una conducibilità

elettrica maggiore rispetto alla grafite utilizzata in questo lavoro (“graphite powders” con area superficiale piccola) .

I valori di conducibilità elettrica ottenuti a 0 bar sono stati utilizzati per descrivere le curve di percolazione, presentate nella figura 4.2, così da mostrare la transizione del comportamento elettrico delle polveri da isolanti a conduttori.

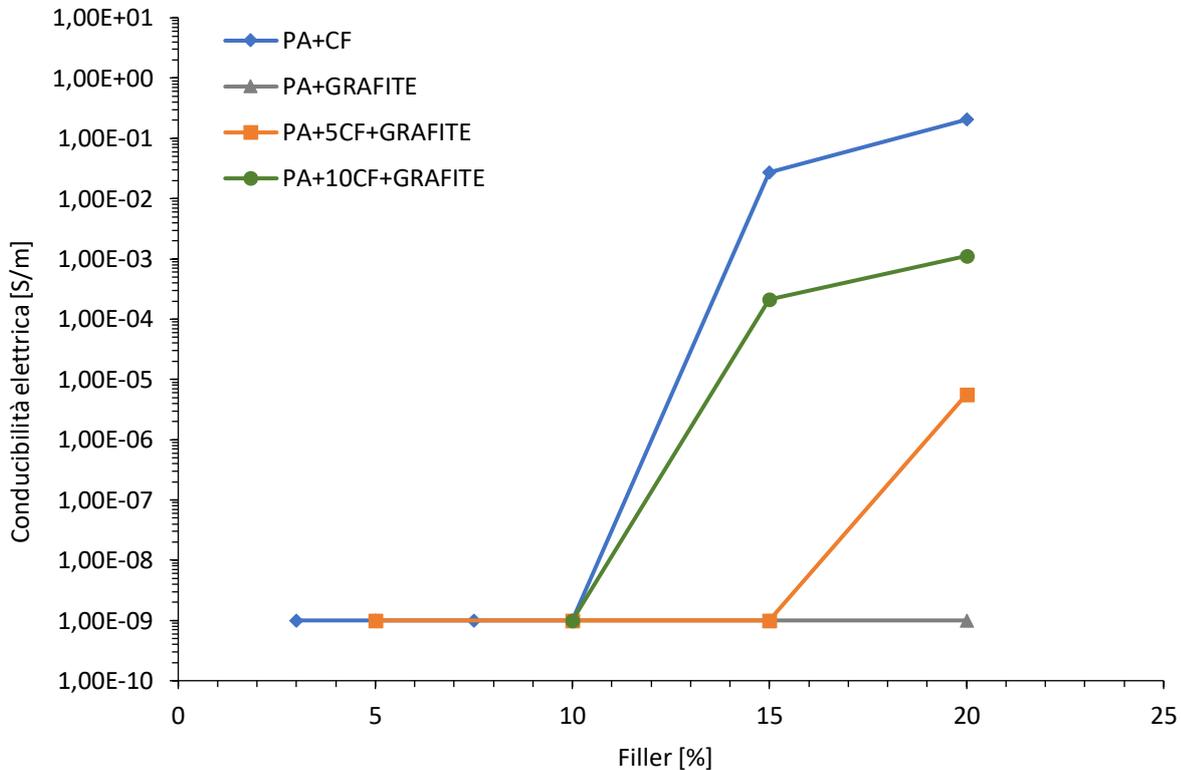


Figura 4.2 Curva di percolazione delle polveri composite a 0 bar.

Dalla curva di percolazione è evidente che un contenuto di fibre di carbonio pari al 15% è sufficiente per ottenere un composto con comportamento conduttivo. Per il composto contenente solamente grafite sono stati invece riscontrati i valori di resistenza superiori al limite di misurazione del voltmetro utilizzato per cui la curva di percolazione rimane costante (pari ad un valore di 10^{-9} S/m). Di maggior interesse sono i valori ricavati dalle prove di conducibilità elettrica delle polveri composite ibride in cui è stato ridotto il contenuto di fibre di carbonio al di sotto della soglia di percolazione, sostituendole con la grafite. Tra esse le polveri contenenti il 10% di fibre di carbonio + 10% di grafite, permettono di raggiungere valori di conducibilità elettrica adeguati per un composto conduttivo e di conseguenza vengono considerate come una composizione candidata per essere studiata e caratterizzata nel seguito dell’attività di ricerca.

Poiché nella tecnologia SLS non sono applicate pressioni ma le polveri vengono sinterizzate per azione del laser è necessario considerare l’aumento di densità dovuto al loro consolidamento layer dopo layer. Questo aumento di densità, che avviene nel processo SLS, può essere considerato paragonabile a quello ottenuto dall’applicazione di una pressione di 150 bar, che permette di limitare i vuoti tra le particelle e avvicinare i fillers conduttivi. Per questo motivo è stato ritenuto significativo analizzare il comportamento elettrico delle polveri anche per una pressione poco

superiore a 0 bar. Nella figura 4.3 sono quindi mostrate le curve di percolazione delle polveri composite soggette a una pressione pari a 150 bar.

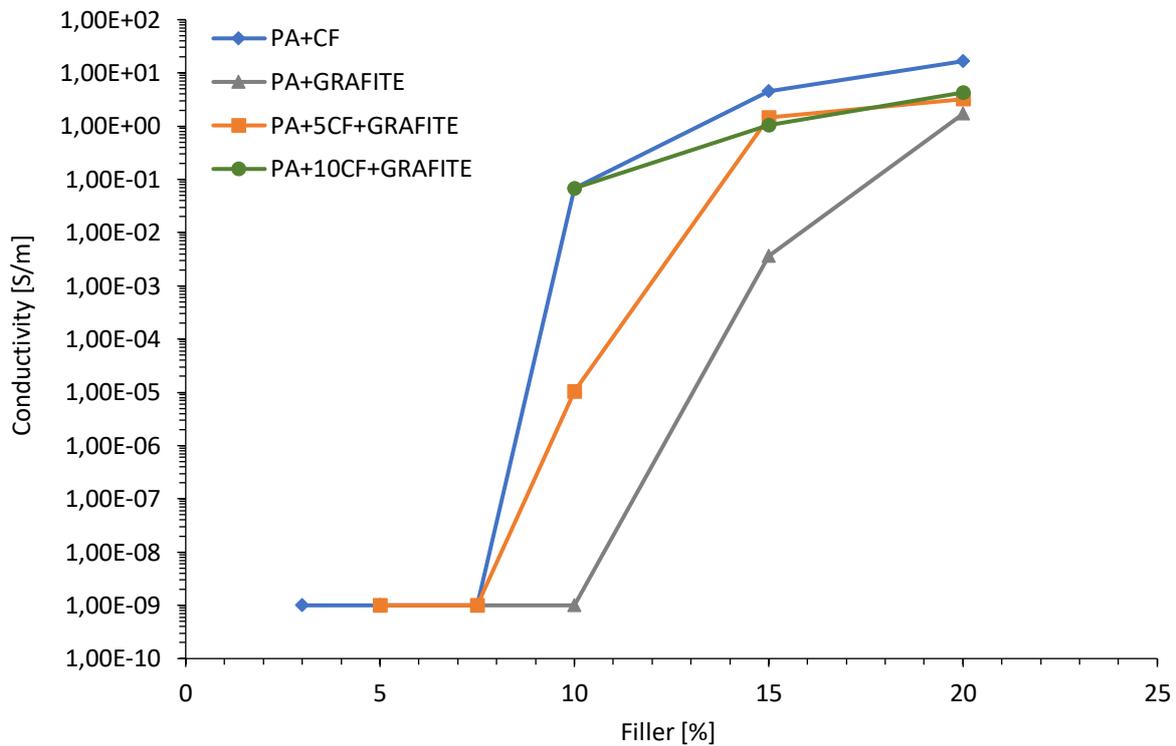


Figura 4.3 Curva di percolazione delle polveri composite a 150 bar.

Nel caso di una pressione di 150 bar un quantitativo di fibre di carbonio pari al 10-15% permette di ottenere un composito conduttivo. La soglia di percolazione diventa quindi prossima al 10 % in peso di fibre. La polvere costituita da poliammide 12 e grafite mostra una conducibilità elettrica inferiore rispetto ai valori ottenuti utilizzando le fibre di carbonio come filler. Poiché questa attività di ricerca ha lo scopo di ottenere un composito utilizzando un filler più economico rispetto alle fibre di carbonio, la grafite è stata aggiunta riducendo il contenuto di fibre di carbonio al 10% e al 5% (valore inferiore anche alla soglia di percolazione ottenuta a 150 bar).

Le curve dimostrano come il composito contenente soltanto fibre di carbonio abbia proprietà elettriche migliori rispetto ai sistemi ibridi. Dalla figura 4.3 si osserva però come le curve di percolazione siano relativamente simili, soprattutto alle più alte concentrazioni di filler (a partire dal 15%). Questo risultato testimonia come i sistemi ibridi fibre + grafite mantengono una buona conducibilità elettrica e consentono al tempo stesso una riduzione dei costi del materiale.

Sulla base dei valori di conducibilità delle polveri ottenuti sia a 0 che a 150 bar sono state scelte due composizioni specifiche su cui proseguire l'attività di caratterizzazione e produzione di campioni tramite Selective Laser Sintering. Queste composizioni presentano i valori di conducibilità elettrica più elevati tra i sistemi ibridi studiati ad entrambe le pressioni e una percentuale totale di fillers del 20% con diverse proporzioni tra fibre e grafite:

- 5 wt% fibre di carbonio; 15 wt% grafite (5CF/15G)
- 10 wt% fibre di carbonio; 10 wt% grafite (10CF/10G)

4.1.2 Caratterizzazione morfologica e dimensionale

È stato utilizzato il microscopio elettronico a scansione per poter osservare e analizzare le caratteristiche morfologiche e dimensionali delle polveri delle composizioni scelte. La caratterizzazione dimensionale è stata svolta valutando, tramite il software ImageJ, la grandezza delle particelle osservate nelle immagini raccolte dal microscopio elettronico. Lo scopo di questa analisi consiste nello studio della distribuzione granulometrica delle polveri, che influisce sulla loro scorrevolezza, nonché di quello che accade ai fillers a seguito del processo di miscelazione. Esso potrebbe, ad esempio, rompere le fibre diminuendo la loro lunghezza caratteristiche e il loro effetto rinforzante. Prima di esaminare le polveri composite sono stati studiati gli aspetti morfologici delle particelle della matrice polimerica e delle seconde fasi utilizzate.

Nell'immagine 4.4 sono visibili le polveri di poliammide 12, che presentano una taglia e una morfologia omogenea con la caratteristica forma “a cavolfiore”, conseguenza del processo di produzione.

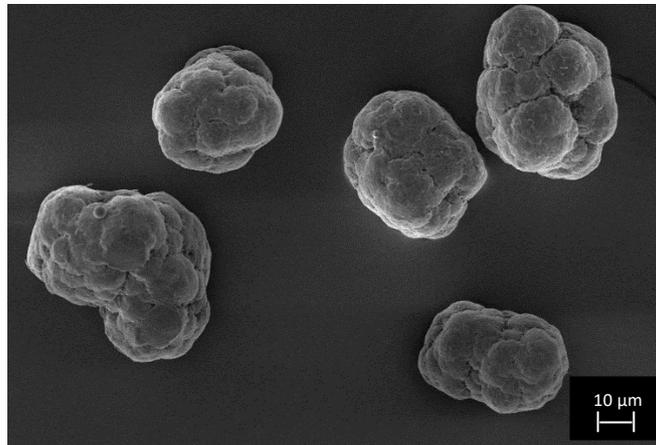


Figura 4.4 Particelle di poliammide 12 osservate al SEM.

Per valutare la distribuzione granulometrica delle polveri di poliammide 12 sono state eseguite circa 150 misurazioni su immagini ottenute utilizzando il microscopio elettronico. Nella figura 4.5 sono presentate la frequenza relativa e cumulativa relative delle polveri polimeriche.

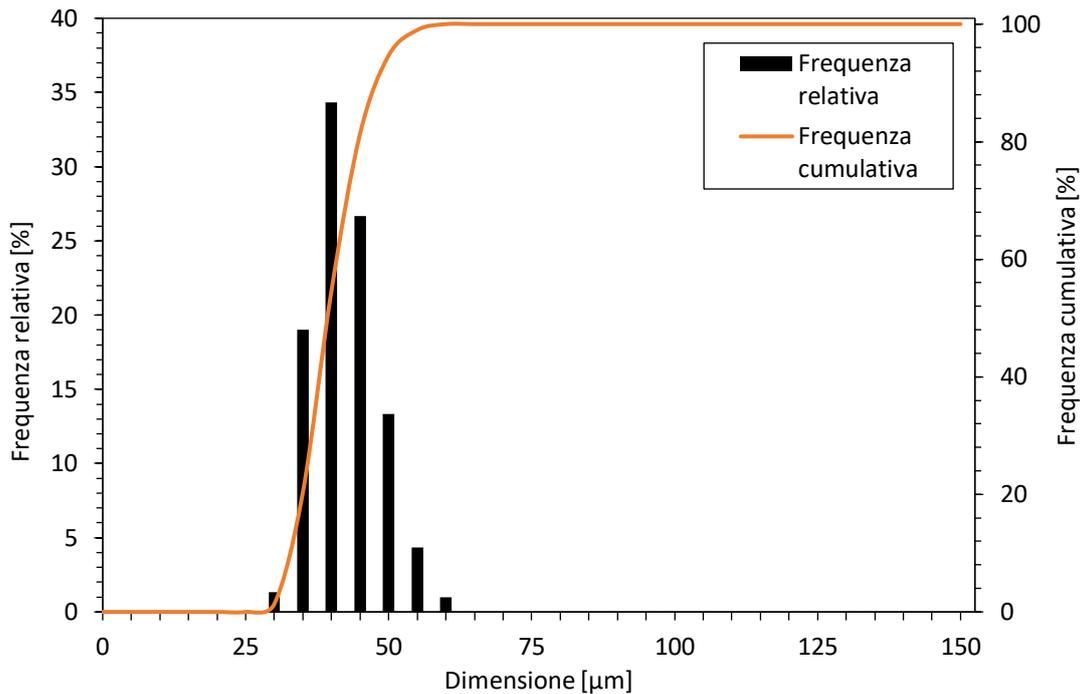


Figura 4.5 Frequenza relativa e frequenza cumulativa delle polveri di poliammide 12.

Le polveri di poliammide 12 presentano una dimensione media pari a 40 µm. I valori sono compresi fra 25,8 µm e 57,4 µm. I valori sono perfettamente in linea con quanto riportato da Goodridge et al. [29,30] e la taglia delle polveri è compresa fra i 20 e i 90 µm, intervallo ideale per un corretto processo di stampa per SLS.

Per quanto riguarda i fillers utilizzati, nelle micrografie seguenti, in Fig. 4.6, è possibile osservare la superficie e la sezione di una fibra di carbonio. Nella figura 4.6, a destra, è possibile osservare che il diametro della fibra si attesta ad un valore pari a circa 7 µm.

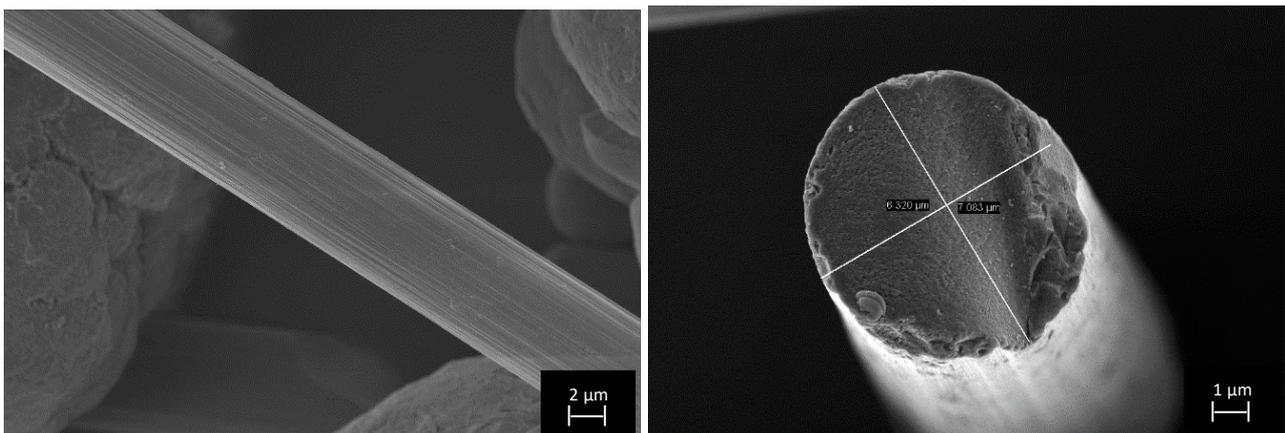


Figura 4.6 Immagine SEM delle fibre di carbonio ad un ingrandimento 10000x (a sinistra) e 25000x (a destra).

Come per le polveri di poliammide 12, è svolta una caratterizzazione dimensionale della lunghezza delle fibre di carbonio. Nel dettaglio, l'analisi è stata svolta sia sulle polveri PA12/CF dell'azienda Advanc3D usate come materia prima per il composito ibrido (quindi prima dell'operazione di miscelazione), e successivamente sulle polveri composite dopo la miscelazione in Turbula.

La distribuzione delle lunghezze delle fibre, mostrata nella figura 4.7, permette di osservare che, al netto di piccole variazioni dovute all'incertezza della misura, le fibre di carbonio non sono state soggette a rottura durante il ciclo di miscelazione delle polveri. La lunghezza media delle fibre è pari a 91,9 μm mentre i valori minimi e massimi sono rispettivamente 23,3 μm e 302,5 μm .

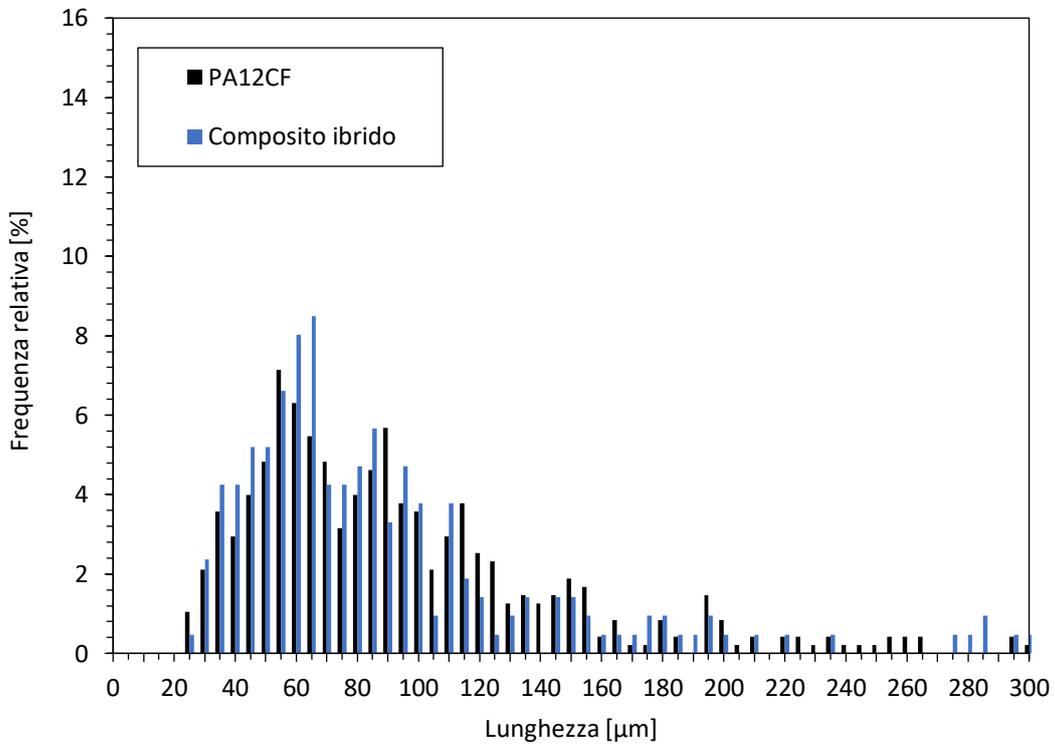


Figura 4.7 Misura della frequenza relativa della lunghezza delle fibre di carbonio presente nelle polveri Advanc3D (prima della miscelazione) e nelle polveri composite ibride (dopo la miscelazione).

Nella micrografia in Fig. 4.8 è possibile osservare la morfologia della grafite ad un ingrandimento pari a 1000x.

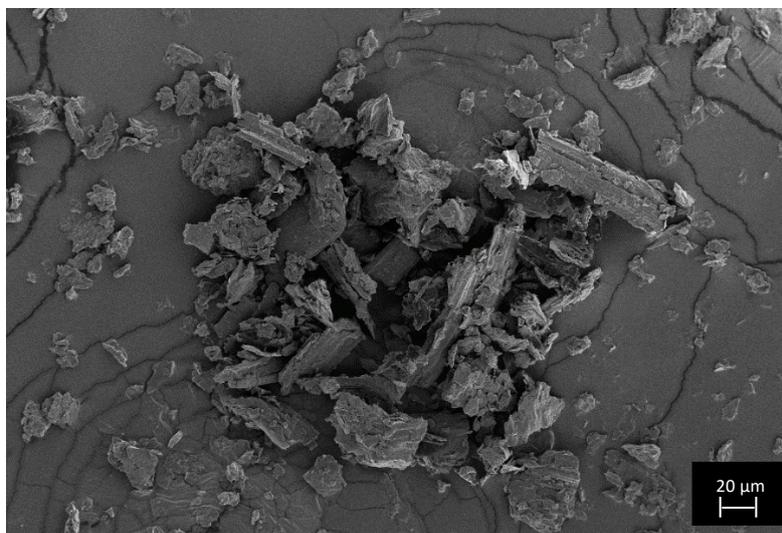


Figura 4.8 Immagine SEM delle polveri di grafite ad un ingrandimento 1000x.

La polvere di grafite si presenta con la forma di scaglie, per lo più planari, di differente dimensione. L'aspect ratio della grafite utilizzata è relativamente basso. Si è scelto di utilizzare questo tipo di grafite, rispetto alla forma in placchette ("flakes"), perché permette di inficiare in modo minore la scorrevolezza delle polveri: infatti, particelle grossolane potrebbero influenzare in modo negativo la deposizione dei layer di polvere durante il processo di stampa. D'altro canto, un'area superficiale non elevata non permette di sfruttare a pieno le proprietà di conducibilità elettrica tipiche delle particelle di grafite con maggiore aspect ratio. Il valore dell'area superficiale è stato investigato utilizzando il software ImageJ e la misurazione di oltre 110 particelle di grafite ha permesso di ottenere un valor medio pari a $746 \mu\text{m}^2$.

Anche in questo caso è stata esaminata la dimensione principale delle polveri di grafite, la cui distribuzione granulometrica è presentata nella figura 4.9.

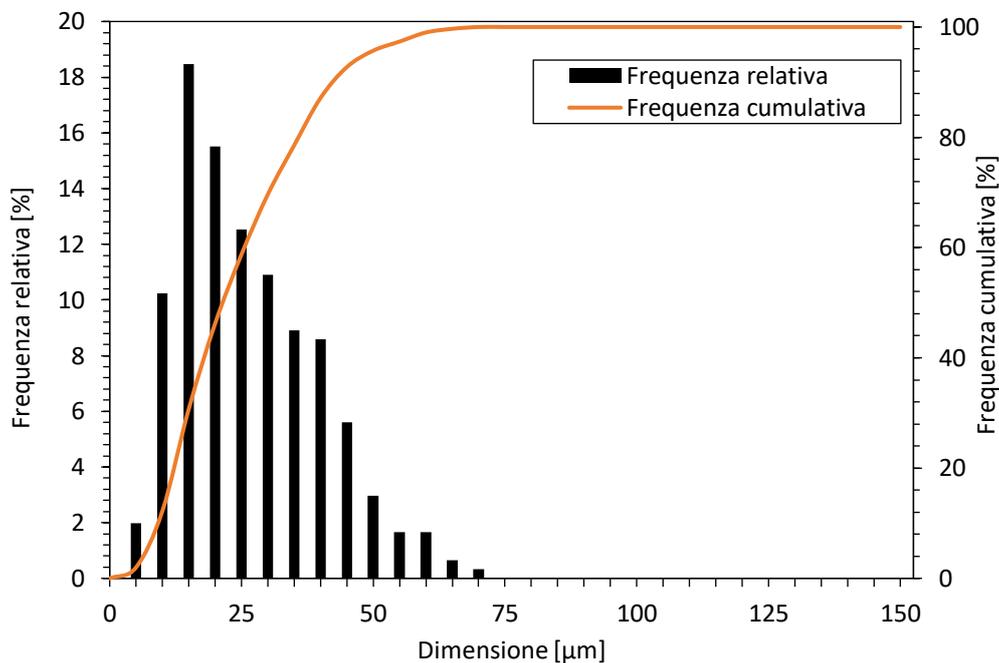


Figura 4.9 Frequenza relativa e cumulativa della dimensione principale delle particelle di grafite.

Dal grafico si evince che la dimensione delle particelle della grafite è compresa fra $3,6 \mu\text{m}$ e $81,3 \mu\text{m}$ mentre il valore medio si attesta ad un valore pari a $24,3 \mu\text{m}$.

Per quanto riguarda le polveri del composito, è stato osservato un campione costituito da:

- 80 wt% PA12;
- 5 wt% fibre di carbonio;
- 15 wt% grafite.

L'osservazione al microscopio elettronico ha permesso di valutare l'omogeneità nella distribuzione e dispersione dei vari costituenti della composizione ibrida dopo il processo di miscelazione.

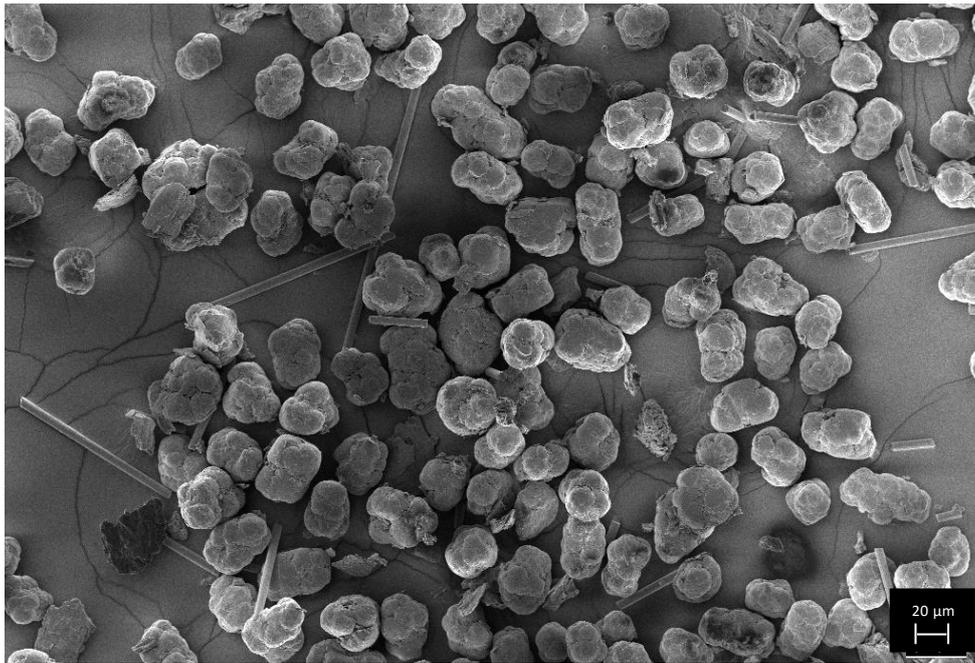


Figura 4.10 Immagine SEM delle polveri del composito ibrido PA12 + 5% fibre di carbonio + 15% grafite ad un ingrandimento 500x.

Dall'immagine è possibile osservare la matrice polimerica, costituita da poliammide 12, con la caratteristica forma "a cavolfiore", già osservata nella figura 4.4. Con una forma più spigolosa si distinguono le particelle di grafite, e infine le fibre di carbonio con la caratteristica forma allungata. Si riscontra una discreta omogeneità nella dispersione delle varie fasi, ottenuta per miscelazione delle polveri in Turbula secondo la procedura descritta nel paragrafo 3.2. Le particelle polimeriche, le fibre di carbonio e la grafite presentano la stessa forma che avevano prima del processo di miscelazione. Questo aspetto è fondamentale soprattutto nel caso delle polveri di poliammide 12 poiché esse devono mantenere la loro forma quasi sferica, così da permettere un'adeguata scorrevolezza delle polveri durante la deposizione da parte del recoater. Nella figura 4.11 è possibile vedere come le particelle di grafite più fini si siano adagate nei solchi presenti sulla superficie delle polveri polimeriche.

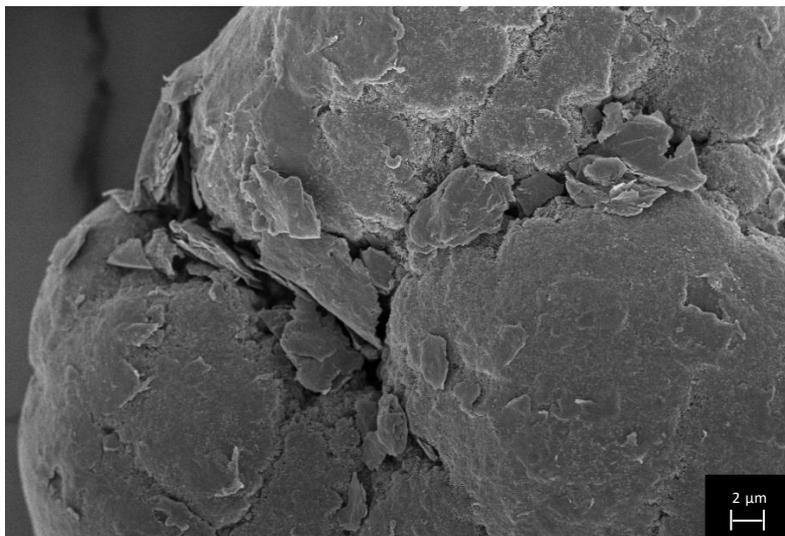


Figura 4.11 Immagine SEM delle polveri del composito PA12 + 5% fibre di carbonio + 15% grafite ad un ingrandimento 10000x.

Utilizzando un ingrandimento superiore (50000x, figura 4.12), è possibile osservare alcuni dettagli delle polveri di poliammide 12 di particolare interesse. Oltre alla presenza delle lamelle, tipiche della fase cristallina del polimero, si notano diverse particelle di dimensioni nanometriche con colorazione più chiara. È possibile che esse siano degli additivi inorganici utilizzati per migliorare la scorrevolezza delle polveri, nel processo SLS, durante la loro stesura tramite il recoater, come accennato nel paragrafo 2.5.3.

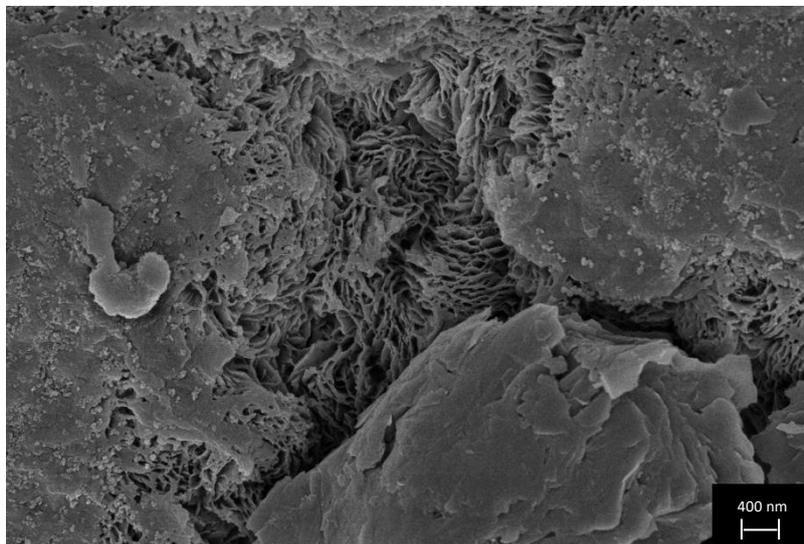


Figura 4.12 Immagine SEM delle polveri di PA12 + 5% fibre di carbonio + 15% grafite ad un ingrandimento 50000x.

4.1.3 *Analisi della densità e della scorrevolezza delle polveri*

È stata valutata la densità delle polveri utilizzando un picnometro secondo la procedura descritta nel paragrafo 3.5.3. I valori ottenuti sono riportati nella seguente tabella 4.3:

Tabella 4.3 Densità delle polveri composite valutate tramite un picnometro.

Materiale	Densità della polvere [g/cm ³]
5CF/15G	1,069
10CF/10G	1,076

Per esaminare la capacità di impaccamento delle polveri sono state effettuate misure di tap density, che permettono di valutare sia la densità apparente sia la tap density, ottenuta a seguito della compattazione delle polveri. Allo stesso tempo, la prova permette di calcolare il rapporto di Hausner e l'indice di compressibilità. Questi ultimi due parametri, come descritto nel paragrafo 3.5.1, sono importanti per valutare la scorrevolezza delle polveri. Nella tabella 4.4 sono presentati i valori di densità apparente, tap density, rapporto di Hausner e indice di compressibilità per entrambe le polveri.

Tabella 4.4 Valori di densità e indici di scorrevolezza valutati tramite la prova di tap density.

Materiale	Densità apparente [g/cm³]	Tap density [g/cm³]	Rapporto di Hausner	Indice di compressibilità [%]
5CF/15G	0,42	0,59	1,40	28,75
10CF/10G	0,43	0,59	1,37	27,08

I valori riscontrati dalle due polveri composite sono analoghi dato che sono i materiali hanno una composizione molto simile tra loro. La tabella 3.5, proposta nel paragrafo 3.5.1, permette di valutare la capacità di scorrimento delle polveri in funzione del rapporto di Hausner: entrambe le composizioni presentano una “scarsa” scorrevolezza a causa dell’eterogeneità nella forma e le dimensioni tra le polveri polimeriche e i fillers.

Per approfondire questo aspetto, sono state svolte delle prove di scorrevolezza tramite gli imbuto Hall e Arnold, descritti nel paragrafo 3.4. La poliammide 12 non rinforzata, dopo essiccazione in stufa, è fluiva attraverso l’imbuto Hall in 77 secondi. Al contrario, le polveri composite contenenti i fillers carboniosi, non hanno superato la prova sia utilizzando l’imbuto Hall che quello Arnold. Questi risultati confermano l’ipotesi che le differenze dimensionali tra i componenti dei compositi ibridi e la forma allungata dei fillers inficiano la scorrevolezza delle polveri.

La scarsa scorrevolezza dei compositi potrebbe comportare la presenza di porosità residua nei prodotti stampati per via della minore densità del letto di polveri. La porosità potrebbe a sua volta influenza negativamente le proprietà meccaniche ed elettriche del composito.

4.1.4 Caratterizzazione termica – Calorimetria differenziale a scansione

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) è stata utilizzata per studiare le proprietà termiche delle polveri composite. Nel dettaglio, questa prova permette di conoscere la temperatura e l’entalpia di fusione, la temperatura di cristallizzazione e il calore specifico in funzione della temperatura. Il metodo seguito è descritto nel paragrafo 3.6.1.

Nella figura 4.13 sono riportate le curve calorimetriche ottenute durante la prima run (riscaldamento e successivo raffreddamento), e la seconda run (solo riscaldamento), per la composizione con il 5% di fibre di carbonio e il 15% di grafite.

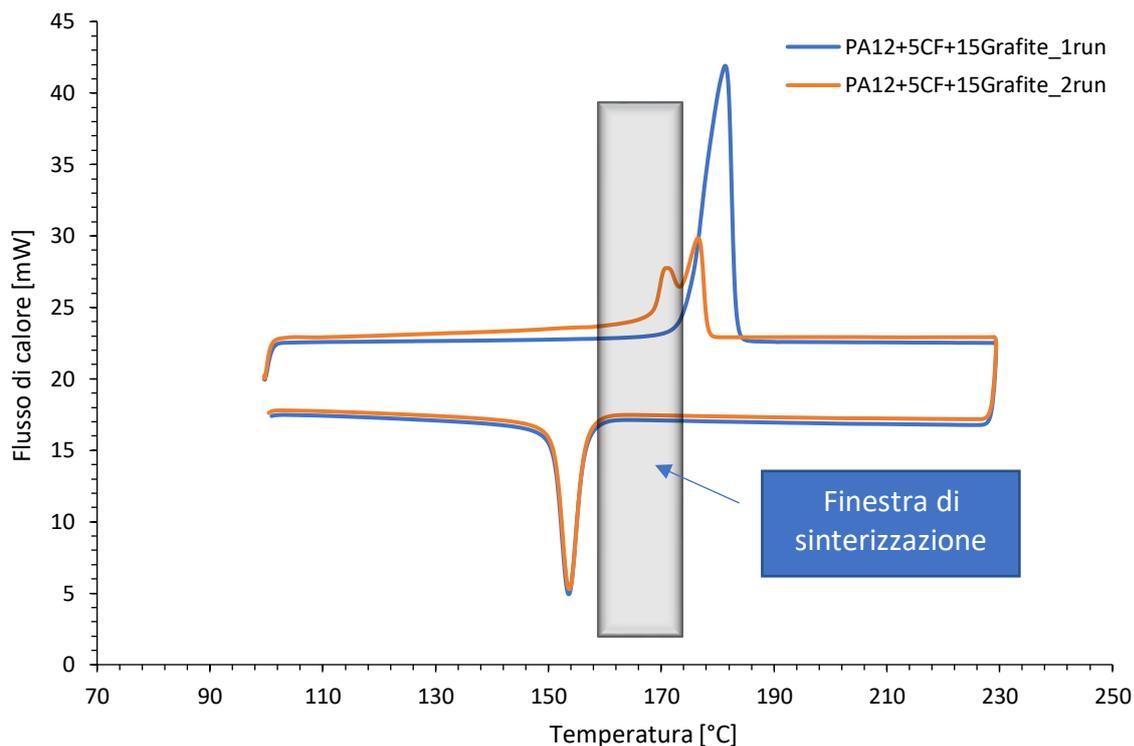


Figura 4.13 Termogramma ottenuto con la DSC per le polveri 5CF/15G.

La curva calorimetrica, relativa alla prima run di riscaldamento, mostra una temperatura di picco di fusione pari a 181 °C e un'onset di fusione di circa 175 °C. Durante il raffreddamento è visibile un picco esotermico relativo al fenomeno di cristallizzazione: la temperatura di picco è definita a 154 °C e l'onset a 156 °C. La finestra di sinterizzazione, ovvero il range di temperatura adeguato al letto di polveri durante il processo SLS, è definito dalla differenza fra l'onset della temperatura di fusione e l'onset della temperatura di cristallizzazione. In questo caso la finestra di sinterizzazione è pari a 18 °C, un valore abbastanza ampio per permettere di produrre dei provini con la tecnologia SLS evitando la distorsione del materiale a causa della cristallizzazione del polimero.

Si è proceduto a fare un breve confronto con le polveri PA12/CF dell'azienda Advanc3D usate come materia prima per i compositi ibridi e composte da PA12 rinforzate con il 20% di fibre di carbonio, per osservare la variazione dell'ampiezza della finestra di sinterizzazione tra questo materiale e le due composizioni ibride con grafite. Come si evince dalla figura 4.14, la finestra di sinterizzazione della PA12/CF è maggiore rispetto a quella valutata per i compositi ibridi. Questa diminuzione è dovuta all'incremento della temperatura di cristallizzazione del fuso polimerico a causa dell'aggiunta della grafite: essa agisce da agente di nucleazione diminuendo la mobilità delle catene polimeriche e causando la formazione anticipata della fase cristallina [70].

Nonostante ciò, questa riduzione del range di temperatura in cui operare rimane lieve e non dovrebbe compromettere la processabilità dei materiali.

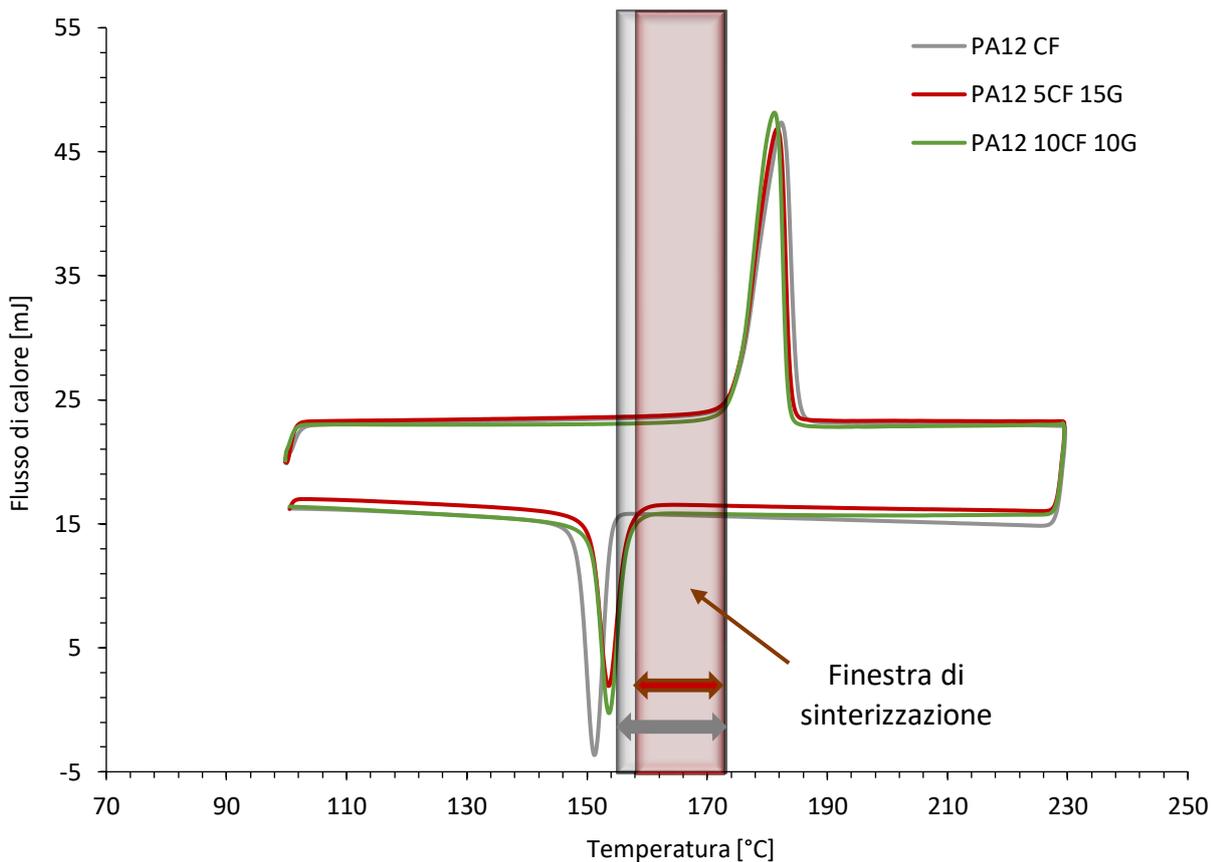


Figura 4.14 Confronto fra le curve DSC fra i compositi PA12/CF, 5CF/15G e 10CF/10G. In grigio e in rosso sono evidenziate rispettivamente le finestre di sinterizzazione per la PA12/CF e per i compositi ibridi.

Nella seconda run, riportato a titolo esplicativo nella Fig. 4.13 solamente il composito ibrido 5CF/15G, si osserva un differente andamento della curva nella zona del picco endotermico di fusione, rispetto a quello osservato durante il primo riscaldamento: sono infatti presenti due picchi successivi di fusione. In letteratura sono presenti principalmente due ipotesi per spiegare questo fenomeno, descritte in dettaglio nello studio di Blundell et al. [67]:

1. La molteplicità dei picchi è dovuta alla presenza di due differenti fasi cristalline;
2. I picchi sono correlati a fenomeni di fusione e ricristallizzazione originati da una sola fase cristallina iniziale.

Nel caso della poliammide 12, i risultati delle analisi di diffrazione a raggi X, presentati da Ishikawa et al. [68], mostrano la possibile coesistenza di una fase cristallina γ e di una fase cristallina α in determinate condizioni di raffreddamento

Oltre a questi dati, la DSC è stata utilizzata per ricavare il valore di entalpia di fusione. In tabella 4.5 è riportato un riepilogo delle proprietà termiche di entrambe le composizioni ricavate dalle prove calorimetriche.

Tabella 4.5 Valori delle temperature caratteristiche delle polveri composite 5CF/15G e 10CF/10G.

Materiale	Tm onset [°C]	Tm picco [°C]	Tm endset [°C]	ΔH_m [J/g]	Tc onset [°C]	Tc picco [°C]	Tc endset [°C]	Finestra di sinterizzazione [°C]
PA12/CF	175	182	185	81,4	154	151	148	21
5CF/15G	175	181	183	78,9	156	154	151	18
10CF/10G	175	181	183	82,9	157	154	151	18

Entrambe le composizioni utilizzate (5CF/15G e 10CF/10G) sono state poi analizzate tramite un ciclo termico “Step-scan” così da permettere la valutazione del calore specifico in funzione della temperatura, come espresso nel paragrafo 3.6.1. I valori del calore specifico, associati alla temperatura del letto di polveri della stampante SLS e alle temperature superiori alla fusione del polimero, sono fondamentali per valutare i valori di energia che delimitano la regione di sinterizzazione stabile. In particolare, il calore specifico relativo alla temperatura del letto di polveri è necessario per valutare l’energia per fondere un layer di polvere; allo stesso modo, il valore del calore specifico del polimero allo stato fuso, che rimane pressoché costante dopo il picco di fusione, è necessario per valutare l’energia che causa la degradazione termica del materiale.

Nella figura 4.15 seguente è mostrato l’andamento del calore specifico delle due composizioni utilizzate, rispetto alla temperatura, ottenuto con la prova “Step-scan DSC”.

Il calore specifico mostra una lieve aumento fino all’onset di fusione seguito da una netta variazione, contraddistinta da un picco della curva, in corrispondenza del fenomeno di fusione delle polveri. Infine, i valori rimangono quasi stabili quando le polveri sono allo stato fuso.

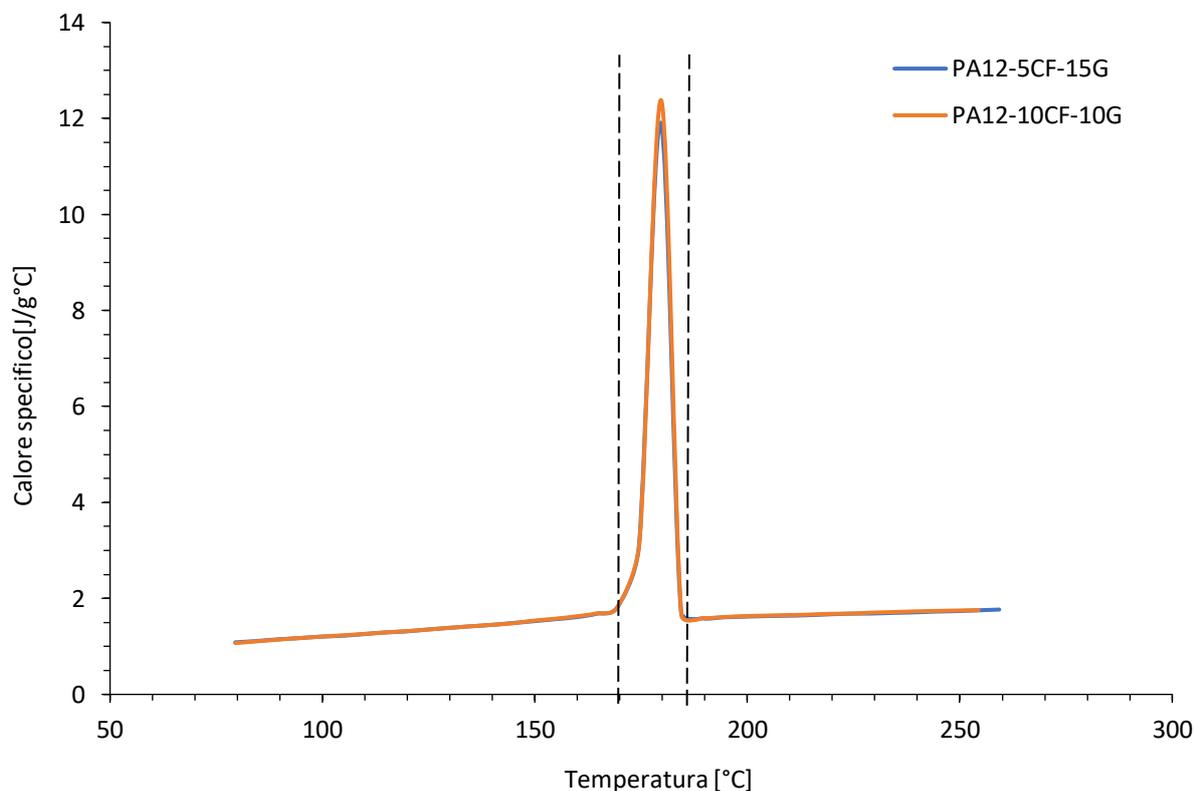


Figura 4.15 Andamento del calore specifico delle composizioni 5CF/15G e 10CF/10G rispetto alla temperatura, ottenuto con un ciclo “Step-scan” della DSC.

Dato che non è semplice comprendere le lievi differenze fra le due curve, sono mostrate in dettaglio le curve relative allo stato solido e fuso dei due campioni di polvere, mostrate nelle figure 4.16 e 4.17.

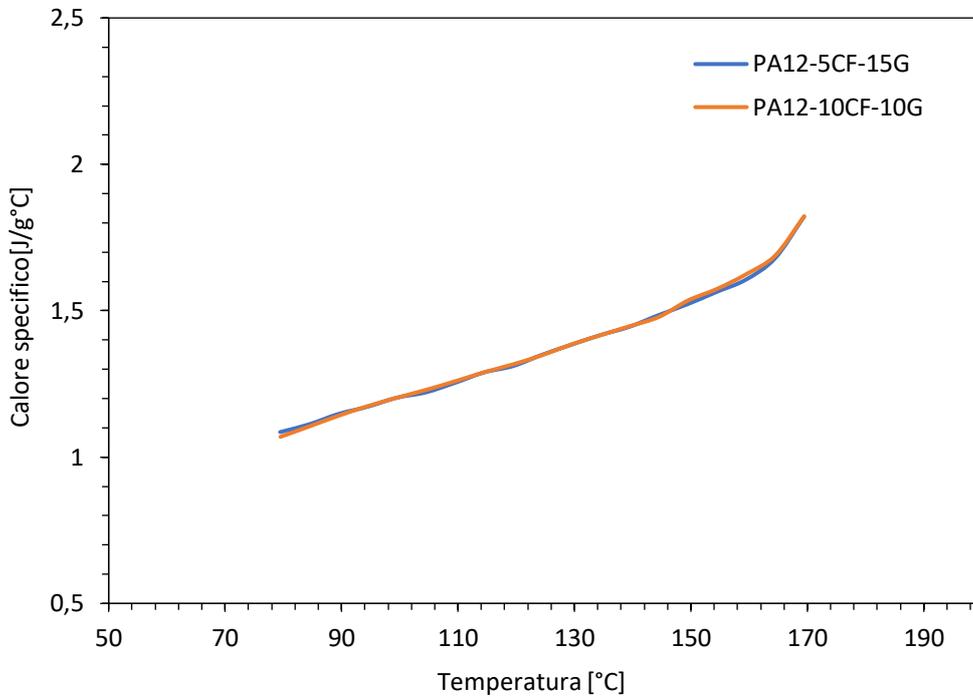


Figura 4.16 Andamento del calore specifico delle polveri allo stato solido.

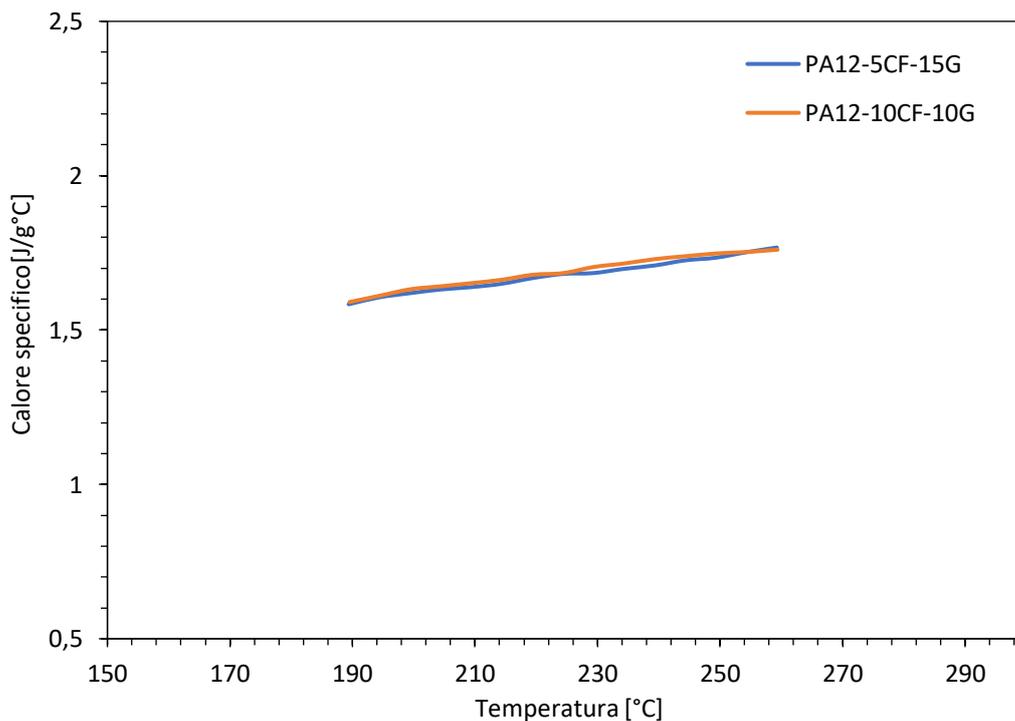


Figura 4.17 Andamento del calore specifico delle polveri allo stato liquido.

Nella tabella 4.6 sono riassunti per entrambe le composizioni i valori di calore specifico necessari per la valutazione dell'energia per fondere un layer di polvere e dell'energia che porta alla degradazione dei materiali.

Tabella 4.6 Valori del calore specifico alla temperatura del letto di polveri e allo stato liquido.

Materiali	$C_p T_{bed}$ [J/g·°C]	C_p allo stato liquido [J/g·°C]
5CF/15G	1,821	1,767
10CF/10G	1,823	1,760

4.1.5 Caratterizzazione termica – Analisi termogravimetrica

L'analisi termogravimetrica TGA, il cui metodo è descritto nel paragrafo 3.6.2, è stata condotta su un campione di polvere dei compositi ibridi per indagare due diversi aspetti: la temperatura $T_{onsetDeg}$ in cui il campione ha perso, a seguito di un ciclo di riscaldamento, una quantità di massa pari a 1% (prova eseguita in aria) e la quantità di filler effettivamente presente all'interno del composito (prova eseguita in argon).

La $T_{onsetDeg}$ è utile per definire la finestra della “regione di sinterizzazione stabile” e viene ricavata a seguito di un'analisi termogravimetrica in aria. Nella figura 4.18 è riportata la curva ricavata dalla suddetta prova per le due diverse composizioni analizzate e la relativa curva di riscaldamento effettuata con la DSC, utili per definire questo intervallo.

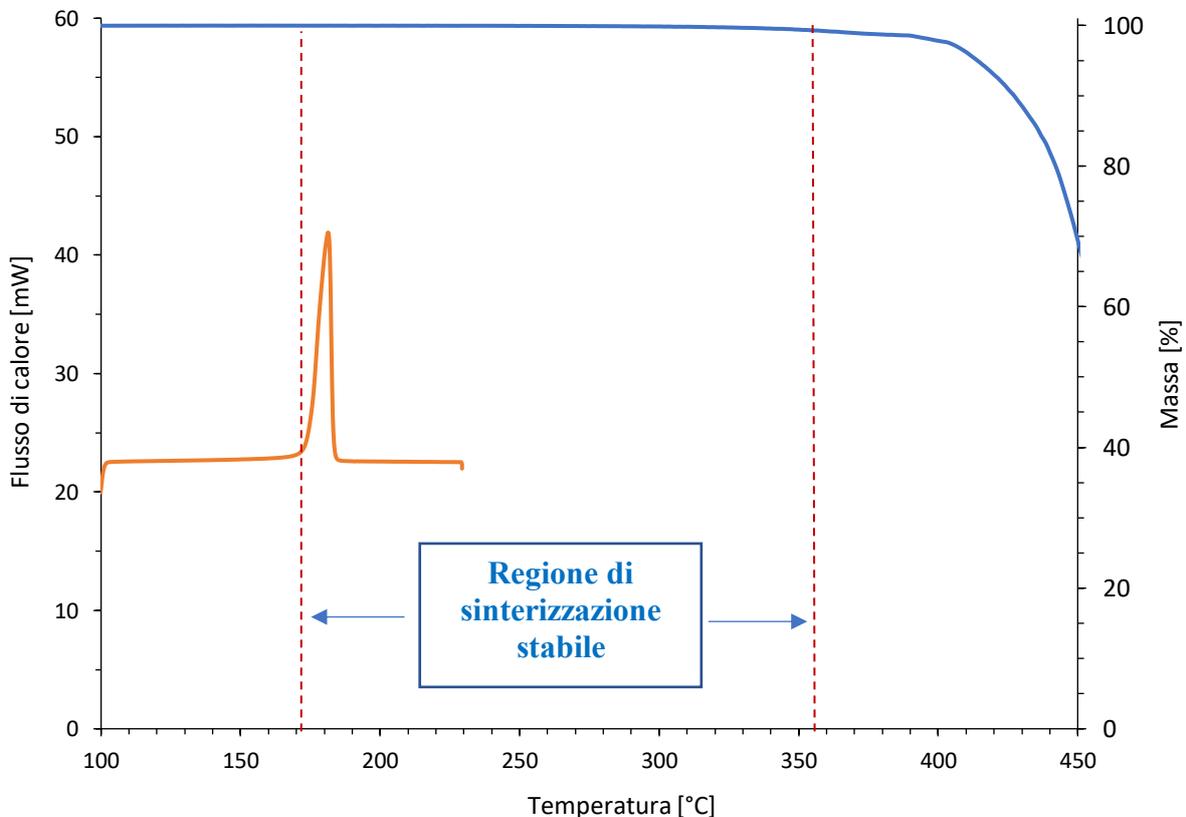


Figura 4.18 Curva termogravimetrica in aria (in blu) e curva ottenuta con la DSC (in arancione) relativa alla composizione 5CF/15G.

Nel caso della composizione 5CF/15G la temperatura di endset del picco di fusione, ottenuto alla DSC, è pari a 183 °C, mentre la temperatura di onset per la degradazione termica in aria è pari a 367 °C. La differenza fra queste due temperature che identifica l'ampiezza della regione di sinterizzazione stabile è pari a 184 °C.

Nella figura 4.19 è mostrata la curva termogravimetrica in aria e la curva DSC della composizione 10CF/10G.

In ugual modo, la composizione 10CF/10G mostra una temperatura di endset del picco di fusione pari a 183 °C, mentre la temperatura di onset della degradazione termica in aria è pari a 353 °C. In questo caso, la regione di sinterizzazione stabile presenta un'ampiezza pari a 170 °C.

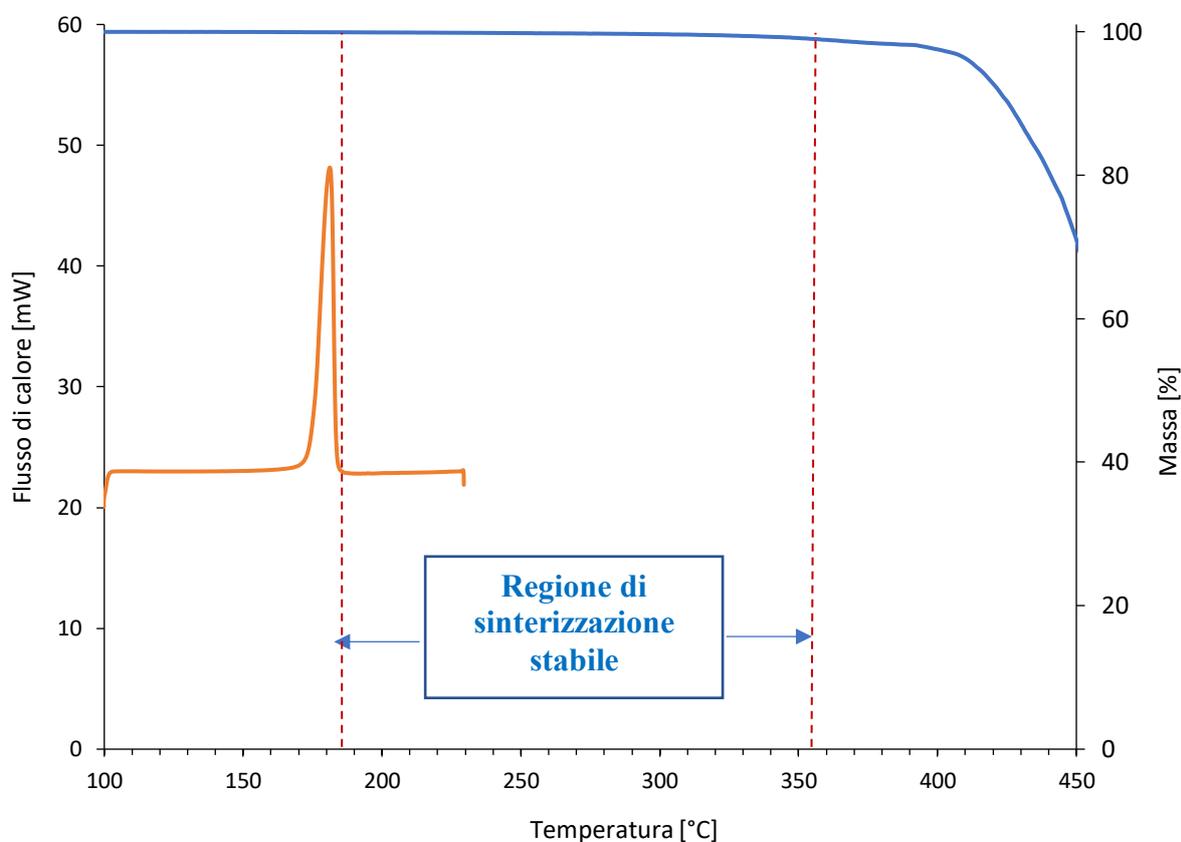


Figura 4.19 Curva di analisi termogravimetrica in aria (in blu) e curva ottenuta con la DSC (in arancione) relativa alla composizione 10CF/10G.

Nella figura 4.20 è possibile osservare la curva relativa alla perdita di massa del campione di polveri con composizione 5CF/15G durante un'analisi termogravimetrica in argon. È riportata anche la curva della derivata prima, con segno invertito, della perdita di massa che permette di valutare la temperatura T_{picco} dove la velocità di degradazione del polimero è massima.

Nella tabella 4.7 sono riassunti i valori della temperatura di onset della degradazione, ovvero la temperatura in cui il campione ha perso l'1% del suo peso, e la T_{picco} della derivata prima ottenuti con analisi termo gravimetriche in argon.

Dalla tabella è possibile confrontare i valori relativi ai compositi ibridi studiati e alla matrice polimerica non rinforzata: dai dati si osserva una temperatura di inizio degradazione superiore per i compositi rispetto al polimero. Questo fenomeno è causato dalla presenza di fillers carboniosi che ritardano l'inizio dei fenomeni di degradazione termica del materiale. I filler a base di carbonio, come la grafite, presentano una stabilità termica molto superiore rispetto a quella dei materiali polimerici. Per questo motivo essi migliorano a loro volta la stabilità termica dei compositi polimerici innalzando la temperatura di inizio degradazione [71].

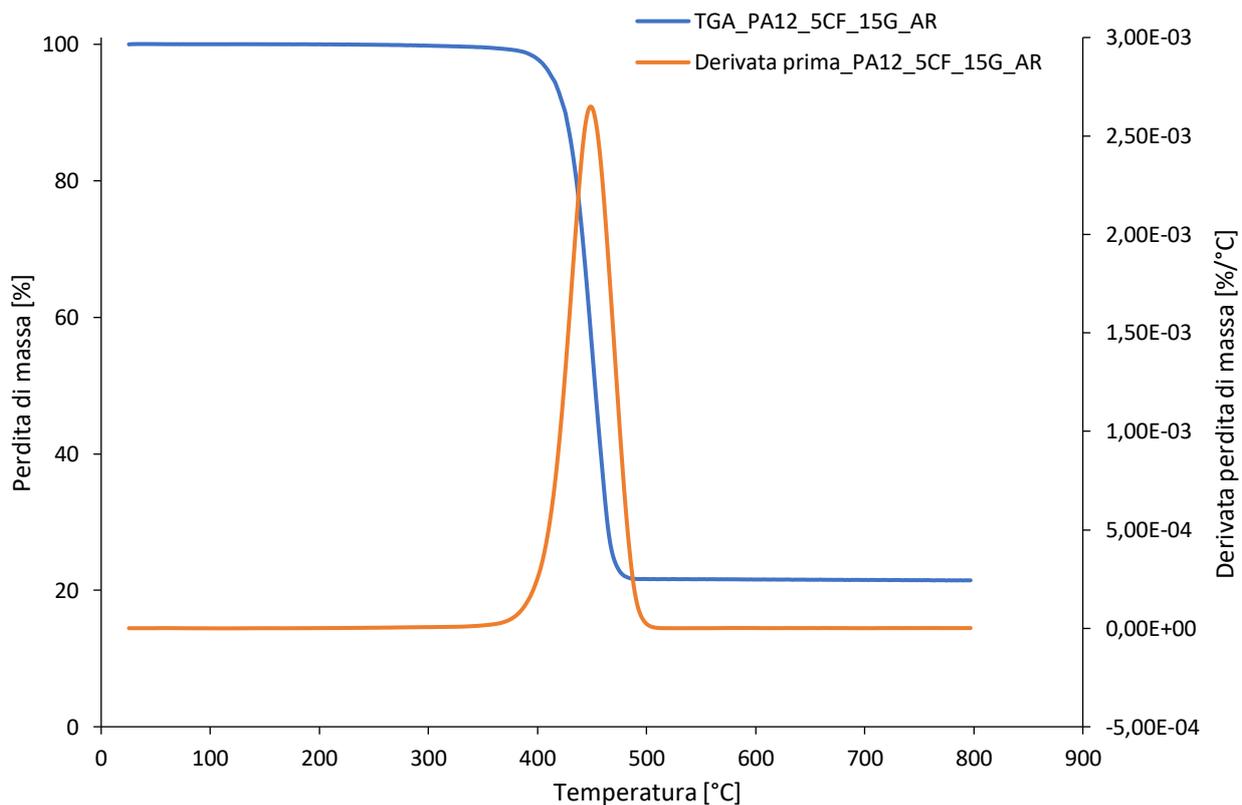


Figura 4.20 Analisi termogravimetrica in argon del campione 5CF/15G.

Tabella 4.7 Temperature caratteristiche ottenute da prova TGA in argon per i compositi ibridi confrontati con i valori della PA12 non rinforzata e del composito con il 20% di fibre di carbonio.

Materiale	T_{onsetDeg Ar} [°C]	T_{picco Ar} [°C]
PA12	365 °C	453 °C
80% PA12 + 20% CF	378 °C	452 °C
80% PA12 + 5% CF + 15% G	384 °C	451 °C
80% PA12 + 10% CF + 10% G	374 °C	449 °C

L'analisi termogravimetrica permette inoltre di ottenere, e quindi confermare, il contenuto in peso di fillers carbonioso presente nel composito. Per fare ciò, è necessario procedere con un programma di riscaldamento del campione in atmosfera inerte (da 25 °C a 800°C con velocità di riscaldamento pari a 10 °C/min in argon). La matrice polimerica subisce degradazione termica e pirolisi, mentre i fillers presenti non vengono intaccati dal riscaldamento.

Nella figura 4.21 è mostrato un confronto fra le polveri composite 5CF/15G e 10CF/10G e la poliammide 12 non rinforzata.

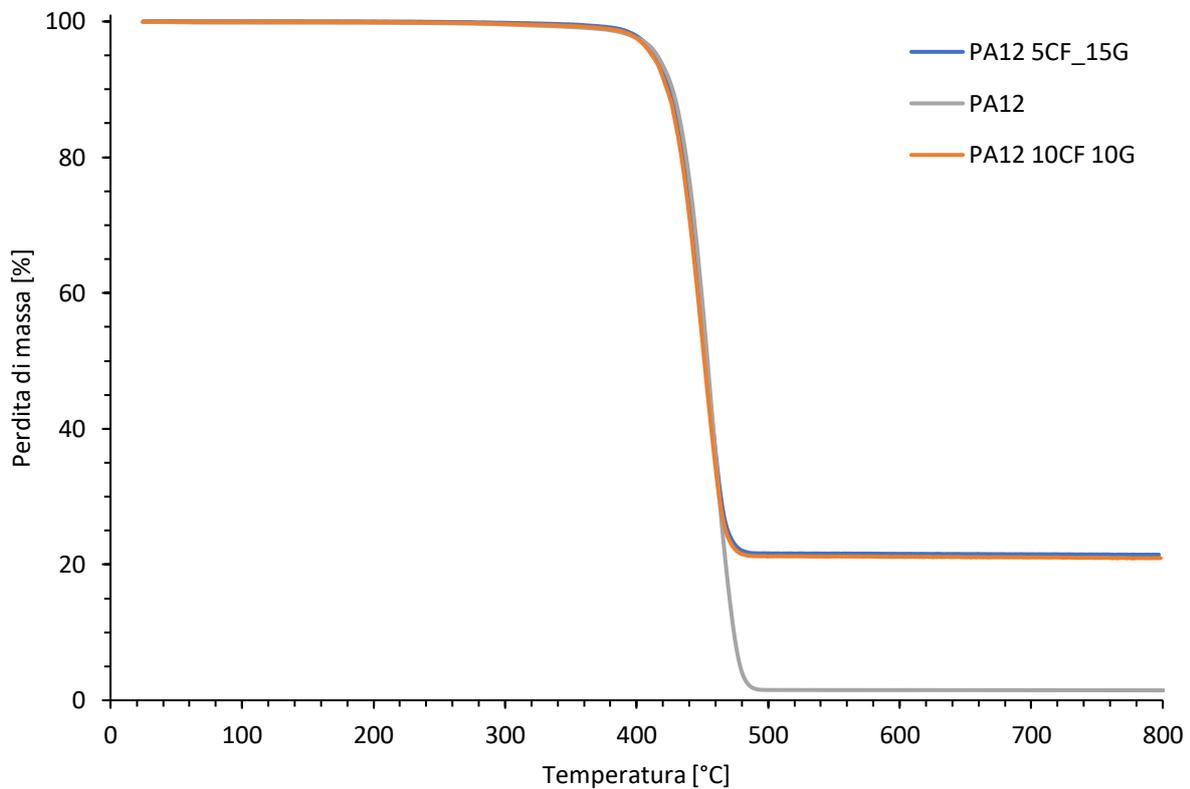


Figura 4.21 Confronto curve TGA in argon.

Dal confronto del residuo presente a fine prova tra i compositi e la poliammide 12 non rinforzata è possibile valutare con precisione il contenuto di fillers presente. Per il composito 5CF/15G il contenuto di fillers risulta pari a 19,99 % della massa iniziale del composito, dato perfettamente in linea le aspettative. Allo stesso modo, il composito 10CF/10G presenta un contenuto di fillers prossima al 20% (pari a 19,48 %).

4.2 Processo di stampa SLS

4.2.1 Definizione dei parametri di processo

Nella definizione dei parametri di processo, il primo passo consiste nel determinare la temperatura ottimale del letto di polveri, così da prevenire fenomeni indesiderati come la distorsione o “curling” dei manufatti, che avviene quando la temperatura di processo è troppo bassa, o la sinterizzazione della polvere vicina agli oggetti da stampare (“powder bed caking”) a temperature troppo alte (prossime alla temperatura di fusione del polimero). La definizione della temperatura ottimale di processo è eseguita tramite procedimenti iterativi stampando una figura piana come un esagono: una figura piana, formata da pochi layers permette di limitare il tempo di processo e l'utilizzo della polvere. Inoltre, l'osservazione delle parti più esterne dell'oggetto rispetto a quella centrale consente di verificare se il manufatto ha subito un imbarcamento dovuto alle tensioni residue che si formano per la cristallizzazione del polimero. In questo caso la temperatura del letto di polvere viene alzata di 1 - 2°C per eseguire una nuova prova. Dopo diversi tentativi, è stata individuata la temperatura ottimale di processo del letto delle polveri, pari a 170 °C.

Infine, la misurazione delle dimensioni del manufatto stampato, tramite un calibro, permette di stimare il ritiro volumetrico lungo le direzioni X e Y. Nel suddetto caso, è stato valutato un ritiro pari al 3,5% lungo entrambe le direzioni.

In seguito, sono stati stampati provini di trazione e campioni utili per ottimizzare i parametri di processo della stampante SLS, descritti nel paragrafo 3.7.1, e per caratterizzare microstruttura, proprietà meccaniche ed elettriche dei compositi ibridi. La definizione dei parametri di processo ottimali è stata basata sull'analisi delle polveri delle due composizioni utile ad ottenere il valore del parametro “energy melt ratio” (EMR), presentato nel paragrafo 2.4.4.

Alcuni parametri di processo sono stati mantenuti costanti perché la loro variazione è ritenuta ininfluenza sulle proprietà finali o sulla qualità del manufatto. Essi sono riassunti nella tabella 4.8.

Tabella 4.8 Parametri mantenuti invariati nel processo di stampa SLS.

Parametro	Powder layer	Border rate	Border power	Tank offset	Wait temperature	Wait layer	Warming layers
Valore	0,33 mm	2400 mm/s	2,8 W	123 mm	3600 s	20 s	20

Alcuni di questi parametri sono però fondamentali per la riuscita del processo: “wait temperature” permette un'essiccazione preliminare alla temperatura del letto di polveri prima della costruzione dell'oggetto utile per eliminare l'eventuale umidità presente nella polvere riciclata e setacciata; il parametro “wait layer” consente di ristabilire la corretta temperatura del letto delle polveri dopo ogni ciclo di scansione del laser, in modo da eliminare i gradienti termici che si formano durante il passaggio del laser prima della stesura di un nuovo layer di polvere.

Le proprietà delle polveri fondamentali per la definizione del valore dell'energia necessaria per fondere un layer di polvere e l'energia necessaria per iniziare i processi di degradazione termica del materiale sono riassunti rispettivamente nelle tabelle 4.9 e 4.10.

Tabella 4.9 Proprietà termiche e fisiche delle polveri necessarie per calcolare l'energia necessaria per fondere uno strato di polvere.

Proprietà	5CF/15G	10CF/10G
Temperatura letto di polvere, T_b	170 °C	170 °C
Temperatura di fusione, T_m	181,7 °C	181,2 °C
Calore specifico a T_b , C_p	1,821 J/g K	1,823 J/g K
Entalpia di fusione h_f	78,886 J/g	82,862 J/g
Packing factor, Φ	0,397	0,401
Densità polvere, Q	1,069 g/cm ³	1,076 g/cm ³

Tabella 4.10 Proprietà termiche e fisiche delle polveri per calcolare l'energia necessaria a causare la degradazione termica del materiale.

Proprietà	5CF/15G	10CF/10G
Temperatura onset di degradazione, $T_{Degonset}$	366,7 °C	355 °C
Temperatura onset fusione, T_m	182 °C	182 °C
Calore specifico del fuso, C_p	1,767 J/g K	1,760 J/g K
Densità polvere, Q	1,069 g/cm ³	1,076 g/cm ³

I valori riassunti nelle tabelle 4.9 e 4.10 permettono di stabilire il limite energetico superiore e il limite energetico inferiore della regione di sinterizzazione stabile.

Nel caso della composizione 5CF/15G il limite inferiore, corrispondente all'energia necessaria per fondere un layer di polvere (E_m), equivale a 0,043 J/mm³; il limite superiore (E_{deg}) è invece pari a 0,394 J/mm³. Per quanto riguarda la composizione 10CF/10G, il limite energetico inferiore è pari a 0,045 J/mm³, mentre il limite energetico superiore è rappresentato da un valore pari a 0,372 J/mm³.

Nella tabella 4.11 sono riepilogati i valori di densità di energia minima e massima del laser per la sinterizzazione delle polveri e il relativo valore di energy melt ratio.

Tabella 4.11 Valori di E_m , E_{deg} ed energy melt ratio delle composizioni 5CF/15G e 10CF/10G.

Materiale	E_m [J/mm ³]	E_{deg} [J/mm ³]	EMR
5CF/15G	0,043	0,394	1 ÷ 9,206
10CF/10G	0,045	0,372	1 ÷ 8,263

Nella tecnologia SLS partendo dai parametri di processo usati, è possibile definire il valore di densità di energia per volume fornita dal laser alle polveri, descritto nel paragrafo 2.4.2. Questo valore deve rientrare all'interno della regione di sinterizzazione stabile per evitare la degradazione termica del polimero, in caso di un apporto eccessivo di energia da parte del laser, o la mancata sinterizzazione delle polveri, quando l'energia del laser inferiore a quella necessaria per fondere uno strato di polveri.

All'interno di questo intervallo occorre valutare il valore dell'energy melt ratio, definito come il rapporto fra la densità di energia fornita dal laser alle polveri e l'energia teorica richiesta per fondere uno strato di polveri. Dalla letteratura scientifica e dal lavoro sperimentale svolto da Giudice sulla stessa stampante SLS usata in questa attività di ricerca [39,41,61] si è osservato come

le migliori proprietà meccaniche della poliammide 12 e dei suoi compositi siano ottenute con un valore di EMR compreso fra 4 e 6,5. Sulla base di queste informazioni si è proceduto con la scelta dei parametri di stampa, soprattutto quelli relativi alla definizione dell'energia fornita dal laser.

Nelle tabelle 4.12 e 4.13 sono presentati i principali parametri del laser che sono stati impostati nelle stampe effettuate con le due composizioni, rispettivamente 5CF/15G e 10CF/10G.

Tabella 4.12 Parametri di stampa utilizzati con la composizione 5CF/15G.

Nome campione	Potenza laser [W]	Velocità di scansione [mm/s]	Hatching distance [mm]	Spessore del layer [mm]	Densità di energia volumica [J/mm ³]
P5,6	5,6	2400	0,1	0,1	0,233
P6,3	6,3	2400	0,1	0,1	0,263
P4,9	4,9	2400	0,1	0,1	0,204
P6,3_V2100	6,3	2100	0,1	0,1	0,300

Tabella 4.13 Parametri di stampa utilizzati con la composizione 10CF/10G.

Nome campione	Potenza laser [W]	Velocità di scansione [mm/s]	Hatching distance [mm]	Spessore del layer [mm]	Densità di energia volumica [J/mm ³]
P5,6	5,6	2400	0,1	0,1	0,233
P6,3	6,3	2400	0,1	0,1	0,263

Dalle tabelle appena proposte si osserva che la densità di energia del laser, per ogni set di parametri utilizzato, rispetta i limiti posti dalla regione di sinterizzazione stabile e si trova poco oltre la metà di questa finestra.

Per quanto riguarda la composizione 5CF/15G l'energy melt ratio oscilla tra 4,7 (per i provini "P4,9") e 7 (per i provini "P6,3_V2100"). Allo stesso modo, la composizione 10CF/10G mostra un energy melt ratio minimo pari a 5,2, corrispondente ai provini "P5,6", e un EMR massimo di 5,8 per i provini "P6,3".

4.3 Caratterizzazione e analisi dei campioni stampati per SLS

4.3.1 Analisi di densità

La densità dei provini stampati per SLS è stata valutata tramite la prova della bilancia di Archimede, descritta nel paragrafo 3.5.3. I provini utilizzati presentano la forma a parallelepipedo, le cui dimensioni sono riportate nel paragrafo 3.7.2. Nella tabella 4.14 seguente sono riassunti i valori ottenuti dalla prova.

Tabella 4.14 Valori di densità ottenuti tramite la prova della bilancia di Archimede.

Materiale campione	Densità [g/cm ³]
5CF/15G P5,6	1,005 ± 0,013
5CF/15G P6,3	1,039 ± 0,008
5CF/15G P4,9	0,986 ± 0,013
5CF/15G P6,3 V2100	1,051 ± 0,01
10CF/10G P5,6	1,026 ± 0,005
10CF/10G P6,3	1,042 ± 0,011

Si osserva come la densità dei provini, e di conseguenza la qualità e le proprietà dei compositi prodotti, siano influenzati dai parametri di processo impostati prima per la stampa e dall'energia fornita del laser alle polveri. Nella figura 4.22 è presentato un grafico che mostra l'andamento dei valori di densità, ottenuti utilizzando la composizione 5CF/15G, in funzione della densità di energia fornita dal laser.

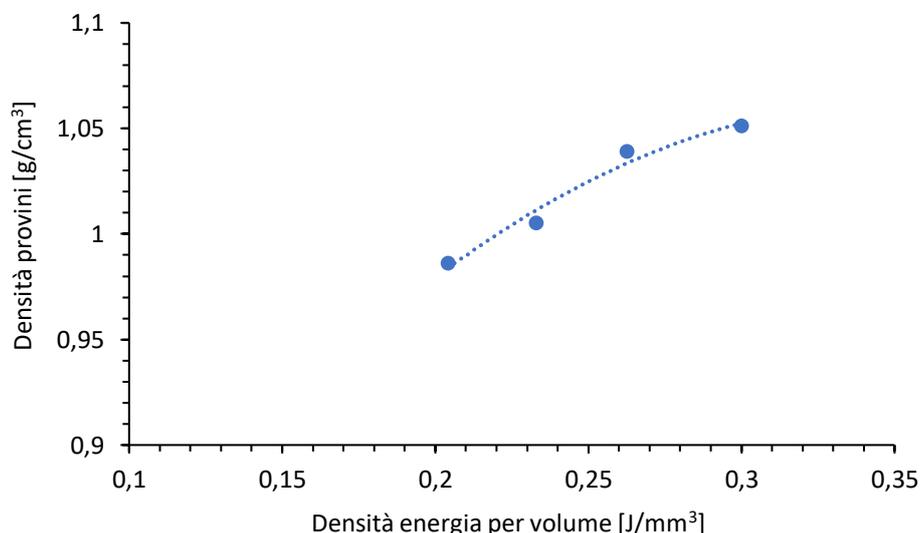


Figura 4.22 Andamento della densità dei provini del composito 5CF/15G rispetto alla densità di energia del laser.

L'andamento della curva esprime chiaramente come la densità dei provini migliori con l'aumentare della densità di energia per volume fornita alle polveri. Il valore migliore, 1,051 g/cm³ è ottenuto con una densità di energia per volume pari a 0,3 J/mm³ e un energy melt ratio pari a 6,97. Il valore massimo di densità è poco inferiore alla densità teorica delle polveri misurata con il picnometro, pari a 1,069 g/cm³.

In relazione alle prove di densità dei manufatti, è stata effettuata un'ulteriore analisi per stimare la porosità dei provini stampati per SLS: tramite il software ImageJ è stato possibile valutare la porosità presente tramite l'analisi delle immagini delle sezioni degli stampati Y-Z, ottenute al microscopio ottico. Il software permette di evidenziare i pori e valutare la percentuale in area occupata da essi. Nella figura 4.23 è possibile osservare come vengono elaborate le immagini per evidenziare i pori.

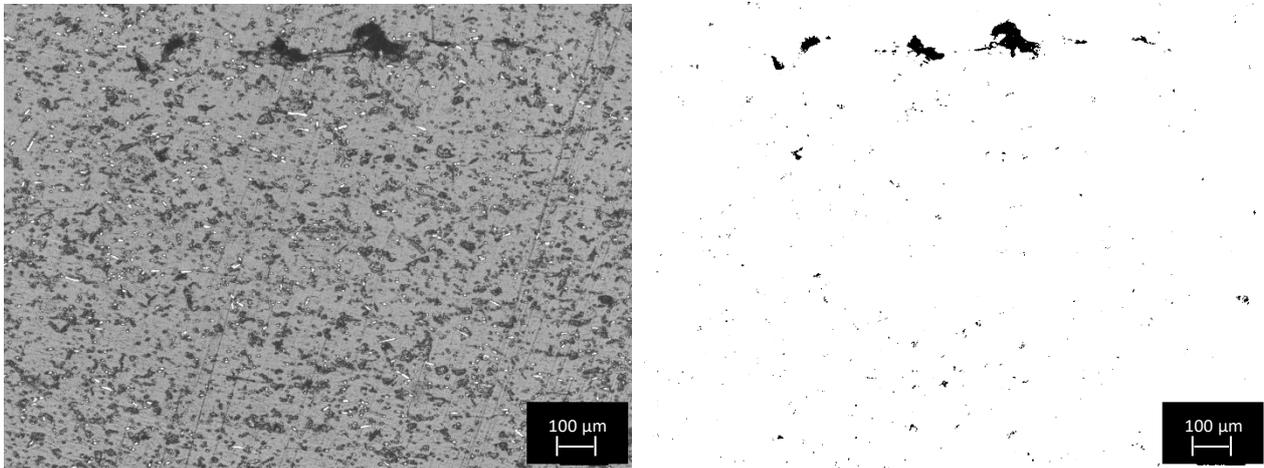


Figura 4.23 Immagine ad ingrandimento 50x di una sezione Y-Z del provino “P6,3” della composizione 10CF/10G.

Nella tabella 4.15 sono presentati i valori di porosità ottenuti tramite questa analisi.

Come atteso, i valori di porosità maggiori sono quelli relativi ai provini prodotti utilizzando una minore energia del laser: per questo motivo le polveri non densificano fra di loro al meglio, creando porosità. In ogni caso la porosità rimane limitata (prossima al $2 \pm 3\%$) a conferma che i parametri di processo adoperati sono corretti.

Tabella 4.15 Valori di porosità in percentuale dei provini più rappresentativi.

Materiale campione	Porosità [%]
5CF/15G P6,3	1,515
5CF/15G P4,9	2,926
10CF/10G P6,3	2,577

4.3.2 Prove di trazione

Per la caratterizzazione meccanica sono state svolte prove di trazione, eseguite secondo il metodo descritto nel paragrafo 3.8.1. Nella tabella 4.16 sono riportati i valori relativi alle proprietà meccaniche esaminate: carico di rottura, allungamento a rottura e modulo elastico.

Nella figura 4.24 sono invece riportate le curve di trazione dei provini che hanno registrato il carico di rottura maggiore e minore per ciascuna delle due composizioni analizzate.

Tabella 4.16 Proprietà meccaniche dei provini ottenuti dalla prova di trazione.

Materiale_campione	Carico di rottura [Mpa]	Allungamento a rottura [%]	Modulo elastico [GPa]
5CF/15G P5,6	28,7 ± 1,72	2,2 ± 0,24	2,5 ± 0,49
5CF/15G P6,3	31,1 ± 0,97	2,6 ± 0,54	2,1 ± 0,65
5CF/15G P4,9	27,4 ± 0,54	2,6 ± 0,093	1,8 ± 0,28
5CF/15G P6,3 V2100	29,2 ± 0,60	2,5 ± 0,32	1,8 ± 0,22
10CF/10G P5,6	33,3 ± 1,49	2,4 ± 0,25	2,49 ± 0,61
10CF/10G P6,3	34,0 ± 1,92	2,4 ± 0,63	2,63 ± 0,61

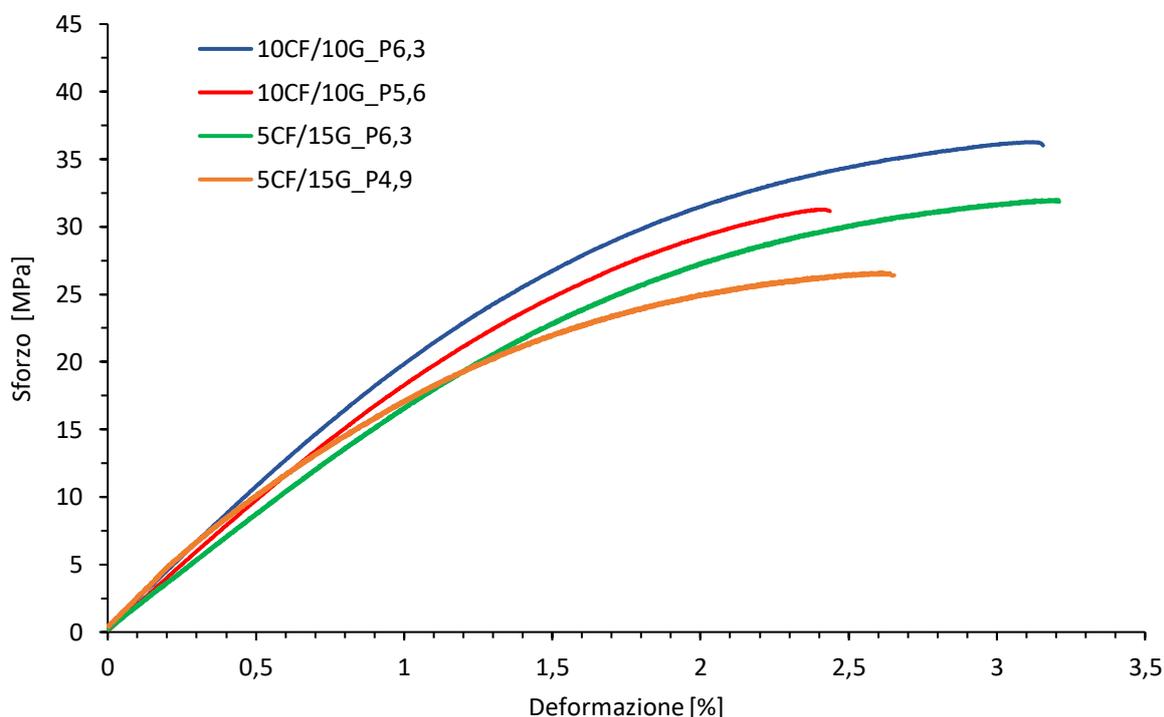


Figura 4.24 Curve di trazione ottenute dalla prova di trazione.

Dalle curve di trazione è possibile osservare che il composito ibrido 10CF/10G presenta resistenza a trazione e modulo elastico superiori rispetto alla composizione 5CF/15G poiché ha un contenuto di fibre di carbonio maggiore. Il valore più alto di carico di rottura, pari a 34 Mpa è infatti relativo al composito 10CF/10G, un dato molto inferiore a quello ottenuto da prove di trazione effettuate su un composito contenente il 20% in peso di fibre di carbonio, ovvero di $50,3 \pm 2,5$ MPa [61].

L'allungamento a rottura è simile per entrambe le composizioni e il valore massimo, pari a $2,6 \pm 0,54$ %, è ottenuto dal campione 5CF/15G_P6,3. Anche in questo caso il valore è inferiore a quello del composito contenente il 20% di fibre di carbonio, ovvero $4,92 \pm 0,29$ % [61].

Questa differenza è dovuta al fatto che nei due compositi ibridi utilizzati è presente un quantitativo minore di fibre di carbonio, il cui effetto rinforzate è quindi limitato, e allo stesso tempo la presenza di grafite aumenta la fragilità del materiale. Inoltre, in uno lavoro sui compositi PEEK / grafite prodotti per SLS, un quantitativo di grafite superiore al 7,5 % in peso, superato in entrambe le

composizioni, è stato espresso come valore onset del decadimento delle proprietà meccaniche [38]. Queste osservazioni saranno confermate dall'analisi delle superfici di frattura eseguita al microscopio elettronico e presentata nel paragrafo 4.3.4.

Infine, il valore massimo di modulo elastico è pari a $2,63 \pm 0,61$ GPa, relativo al composito 10CF/10G. Anche in questo caso il valore è inferiore, seppur in misura minore rispetto alle altre proprietà meccaniche, a quello ottenuto per il composito contenente il 20% di fibre di carbonio ($3,66 \pm 0,12$ GPa). Ancora una volta la causa è dovuta alla minor presenza di fibre di carbonio. Il recoater inoltre permette di orientare parzialmente le fibre e quindi di incrementare il modulo elastico del composito lungo l'asse del provino di trazione. Non è di semplice descrizione la valutazione del contributo delle particelle di grafite di forma particellare usate in questa attività di ricerca al valore di modulo elastico ottenuto dai diversi compositi. Il loro effetto sulla rigidità del materiale è inferiore a quello delle fibre di carbonio e ancora oggi sostenuto da modelli empirici non rigorosi. [2]

Nella figura 4.25 sono presenti alcuni esempi di provini rotti a seguito della prova di trazione.

L'osservazione della frattura dei provini permette di notare come essa si verifichi a volte in prossimità degli afferraggi e non al centro del campione: le discontinuità geometriche lungo la sezione dei provini infatti possono provocare una intensificazione degli sforzi con conseguente possibile rottura del campione nella zona dove la sezione resistente è minore.



Figura 4.25 Quattro provini di trazione relativi al provino “P4,9” della composizione 5CF/15G dopo la prova.

La resistenza a rottura di ogni serie di provini, per quanto riguarda la prima composizione, è stata studiata in relazione alla densità di energia fornita dal laser: lo scopo è quello di valutare l'effetto della densità di energia sulle proprietà meccaniche e individuare quella ottimale per avere la migliore qualità del manufatto.

Nella figura 4.26 è riportata la resistenza a trazione dei compositi ibridi in funzione della densità di energia fornita dal laser alle polveri.

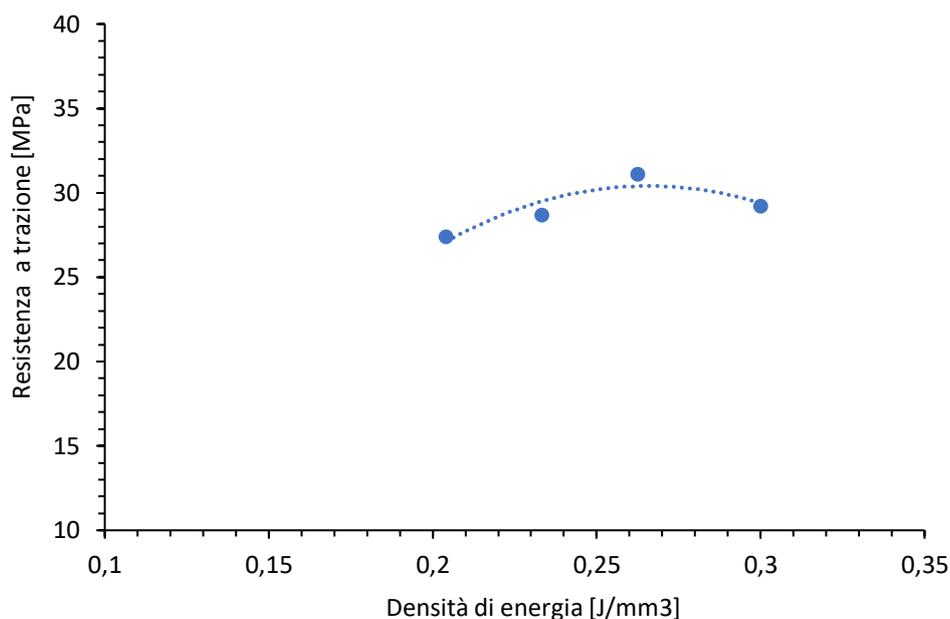


Figura 4.26 Andamento della resistenza a trazione in funzione della densità di energia, relativo ai provini della composizione 5CF/15G.

Dal grafico è possibile osservare che la resistenza a trazione cresce all'aumentare della densità dell'energia, fino a un valore limite. Come aveva già affermato Vasquez [39] le proprietà meccaniche dei manufatti in poliammide 12 stampati SLS prevedono un miglioramento delle proprietà meccaniche nel primo tratto, seguito da un plateau a energie maggiori che termina con il decadimento delle proprietà, dovuto all'instaurarsi di fenomeni di degradazione del materiale ad energie più grandi del limite superiore della regione di sinterizzazione stabile. Nel caso studiato, il valore ottimale di densità di energia volumica per ottenere le migliori proprietà meccaniche per il composito 5CF/15G è pari a $0,263 \text{ J/mm}^3$, che corrisponde ad un energy melt ratio di 6,1. Al di sopra di questo valore un ulteriore aumento dell'energia fornita dal laser non sembra migliorare la resistenza del composito.

4.3.3 Conducibilità elettrica dei provini stampati

La conducibilità elettrica dei provini stampati è stata analizzata grazie al metodo descritto nel paragrafo 3.3.2. Nella tabella 4.17 sono riassunti i valori ottenuti delle prove

Tabella 4.17 Valori di conducibilità elettrica dei manufatti stampati.

Materiale campione	Cond. elettrica direzione X [S/m]	Cond. elettrica direzione Y [S/m]
5CF/15G_Stampa3	$1,44 \cdot 10^{-3}$	$4,21 \cdot 10^{-4}$
5CF/15G_Stampa4	$5,15 \cdot 10^{-4}$	$2,85 \cdot 10^{-4}$
5CF/15G_Stampa6	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$
5CF/15G_Stampa7	$5,17 \cdot 10^{-4}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$
10CF/10G_Stampa10	$1,74 \cdot 10^{-2}$	$4,41 \cdot 10^{-3}$
10CF/10G_Stampa11	$1,49 \cdot 10^{-2}$	$7,61 \cdot 10^{-3}$

Le migliori proprietà elettriche sono state ottenute per la composizione 10CF/10G: questo risultato è dovuto al fatto che è presente un maggior contenuto di fibre di carbonio che sono più efficaci rispetto alla grafite particellare usata in questi compositi per costruire un network conduttivo.

Questo aspetto è dovuto al fatto che le fibre di carbonio presentano un aspect ratio più grande rispetto alla grafite particellare, che le rende più adeguate alla costruzione del reticolo conduttivo [69].

Inoltre, si osserva una migliore conducibilità elettrica dei compositi lungo la direzione X, ovvero quella del movimento del recoater durante il processo di stampa. Questo comportamento è stato confermato dall'analisi delle sezioni Y-Z (paragrafo 4.3.4) al microscopio ottico: i fillers sono preferenzialmente orientati lungo la direzione di movimento del recoater per cui la conducibilità elettrica del composito è maggiore lungo questo asse.

La conducibilità elettrica di entrambi i materiali rientra nell'intervallo dei compositi polimerici conduttivi. Inoltre, i valori del composito 10CF/10G sono elevati ($1,5 \cdot 10^{-2}$ S/m), paragonabili a quelli ottenuti per il composito contenente il 20% in peso di fibre di carbonio, a dimostrazione del fatto che l'impiego di un filler meno costoso come la grafite non compromettere il comportamento elettrico del materiale.

4.3.4 Caratterizzazione microstrutturale

La microstruttura dei manufatti stampati per SLS è stata studiata utilizzando sia il microscopio elettronico che il microscopio ottico, rispettivamente presentati nei paragrafi 3.9.1 e 3.9.2. Al microscopio ottico sono state analizzate le sezioni X-Y, parallele al piano di costruzione, e le sezioni Y-Z, perpendicolari al movimento del recoater, dei compositi ibridi.

L'osservazione dei campioni al microscopio ottico ha permesso di analizzare la distribuzione dei filler e la loro relativa orientazione.

Le immagini raccolte osservando la sezione Y-Z del campione "P6,3", relativo alla composizione 5CF/15G, mostrano come i fillers siano distribuiti in modo omogeneo nella matrice polimerica senza evidente agglomerazione, che avrebbero inficiato la costruzione del reticolo conduttivo e di conseguenza le proprietà elettriche del campione. Nella figura 4.27 è possibile osservare la microstruttura di questo campione ad un ingrandimento di 100x e 200x.

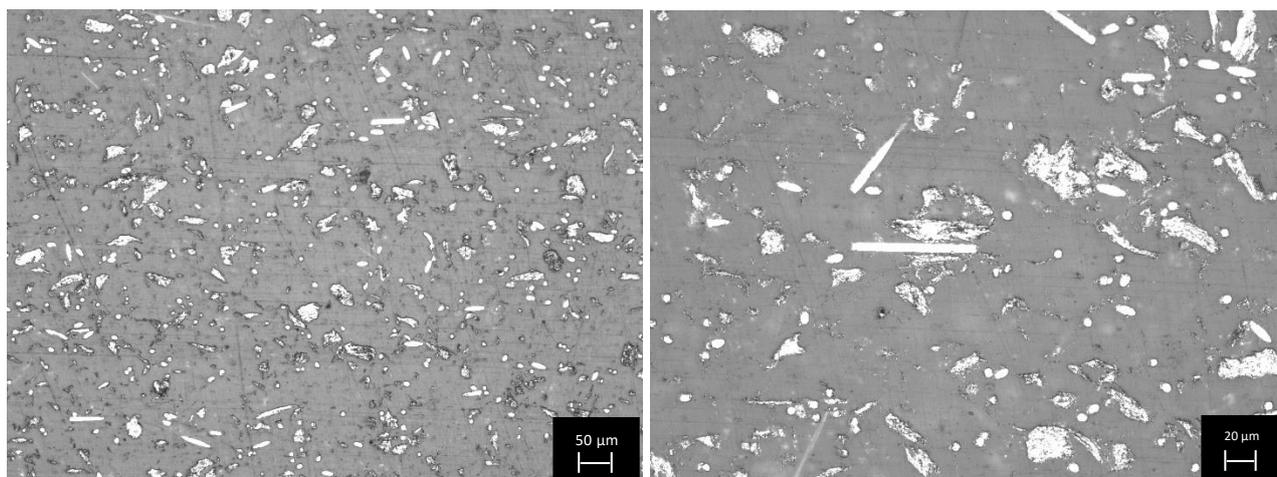


Figura 4.27 Immagine al microscopio ottico con ingrandimento 100x (a sinistra) e 200x (a destra), della sezione Y-Z del provino P6,3 composizione 5CF/15G.

Ad ingrandimenti superiori (200x, figura 4.27 a destra) è possibile osservare con chiarezza la distribuzione dei fillers. Si osserva come le fibre siano prevalentemente disposte in modo

perpendicolare rispetto alla sezione, come si evince dalle sezioni circolari visibili in questa micrografia. Sono però presenti fibre disposte in altre direzioni che in alcuni casi fanno da ponte tra le particelle di grafite: questo è un fattore benefico perché agevola la formazione del reticolo conduttivo e abbassa la soglia di percolazione del composito. La disposizione preferenziale delle fibre di carbonio è comunque coerente rispetto al movimento del recoater durante la stesura di un nuovo layer polvere durante il processo di stampa.

L'analisi microstrutturale dei campioni ha permesso di studiare anche le caratteristiche dei campioni che presentano delle proprietà o qualità inferiori rispetto agli altri. Per questo motivo è stata osservata la microstruttura del campione "P4,9", relativo alla composizione 5CF/15G.

La caratterizzazione meccanica, e in particolare il valore della resistenza a trazione ottenuta dopo la prova di trazione, ha fatto emergere come questo campione fosse il peggiore fra tutti quelli analizzati. L'analisi della microstruttura della sezione Y-Z del campione, illustrata nella figura 4.28, permette immediatamente di osservare la presenza di pori di dimensioni maggiori rispetto al campione analizzato in precedenza (figura 4.27). La maggiore quantità di pori è confermata anche dall'analisi di immagine, svolta con il software *ImageJ* e presentata nel paragrafo 4.3.3.

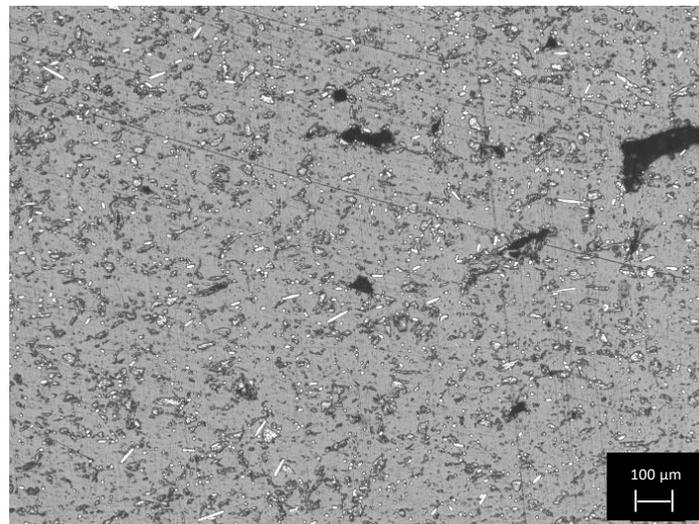


Figura 4.28 Immagine al microscopio ottico con ingrandimento 50x del provino P4,9 composizione 5CF/15G.

La percentuale più alta di porosità residua è giustificata dal fatto che questo campione è stato costruito usando il valore più basso di potenza del laser, pari a 4,9W e allo stesso tempo anche la minore densità di energia per volume, pari a $0,204 \text{ J/mm}^3$. Un valore basso di energia trasferita dal laser alle polveri non permette la completa sinterizzazione delle polveri e allo stesso tempo non consente un'adeguata coesione fra uno strato e l'altro durante due scansioni consecutive. È infatti possibile osservare come i pori presenti siano disposti soprattutto orizzontalmente, ovvero nelle zone di interfaccia fra due layer successivi.

Oltre all'osservazione delle sezioni Y-Z, è stata osservata tramite il microscopio ottico una sezione X-Y del provino "P6,3" della composizione 10CF/10G. La sua analisi ha permesso di studiare l'orientazione delle fibre di carbonio nel composito. Nella figura 4.29 è possibile osservare, a ingrandimenti pari a 100x e 200x, la disposizione preferenziale delle fibre di carbonio, specialmente quelle più lunghe: la direzione prevalente è quella del movimento del recoater (asse X), a conferma di quanto descritto per l'osservazione della sezione Y-Z (figura 4.28).

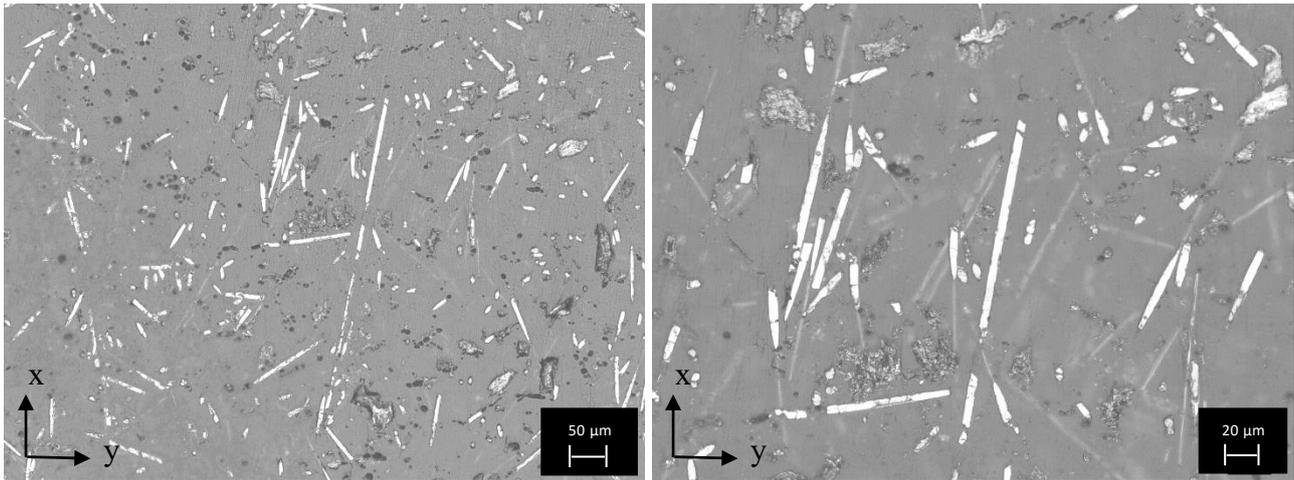


Figura 4.29 Immagine al microscopio ottico con ingrandimento 100x (a sinistra) e 200x (a destra), provino P6,3 composizione 10CF/10G.

Dall'osservazione della sezione X-Y è possibile notare che la porosità è inferiore rispetto a quella presente nella sezione Y-Z dello stesso campione (figura 4.28): questa differenza è dovuta al fatto che nel processo SLS la causa primaria della presenza dei pori è dovuta ad una scarsa coesione fra due strati successivi. Questo aspetto è visibile in una sezione perpendicolare al movimento del recoater e non in una sezione parallela al piano di costruzione, come quella X-Y.

Oltre al microscopio ottico, è stato utilizzato il microscopio elettronico a scansione per esaminare le superfici di frattura ottenute dalle prove di trazione dei provini con le caratteristiche meccaniche migliori di entrambe le composizioni.

Alcune immagini della superficie di frattura del provino "P6,3", relativo alla composizione 5CF/15G, sono visibili nella figura 4.30.

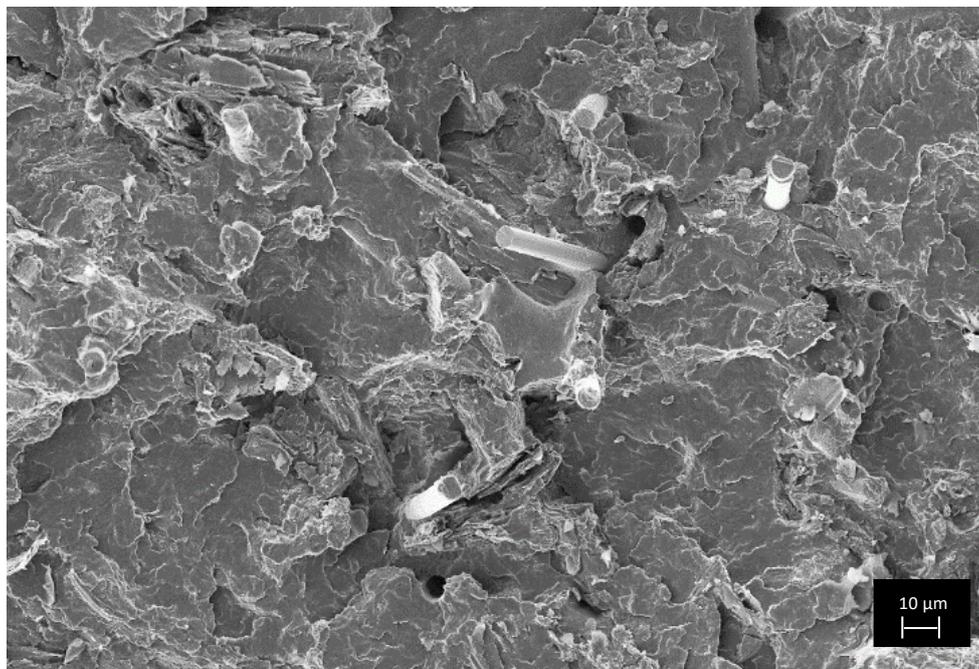


Figura 4.30 Immagine al SEM, ingrandimento 1000x, del provino "P6,3", composizione 5CF/15G.

La figura 4.30 mostra la superficie di frattura ad ingrandimento 1000 x: si osserva la rottura delle fibre, a causa dello sforzo di trazione, e in alcuni casi il fenomeno di pull-out, ovvero l'estrazione delle fibre dalla matrice. Nella figura 4.31 alcuni dettagli della superficie di frattura sono evidenziati ad ingrandimenti maggiori: è possibile notare come sia presente una buona adesione all'interfaccia tra le fibre di carbonio e la matrice polimerica, che permette quindi un miglioramento delle proprietà meccaniche del composito e della dispersione del filler.

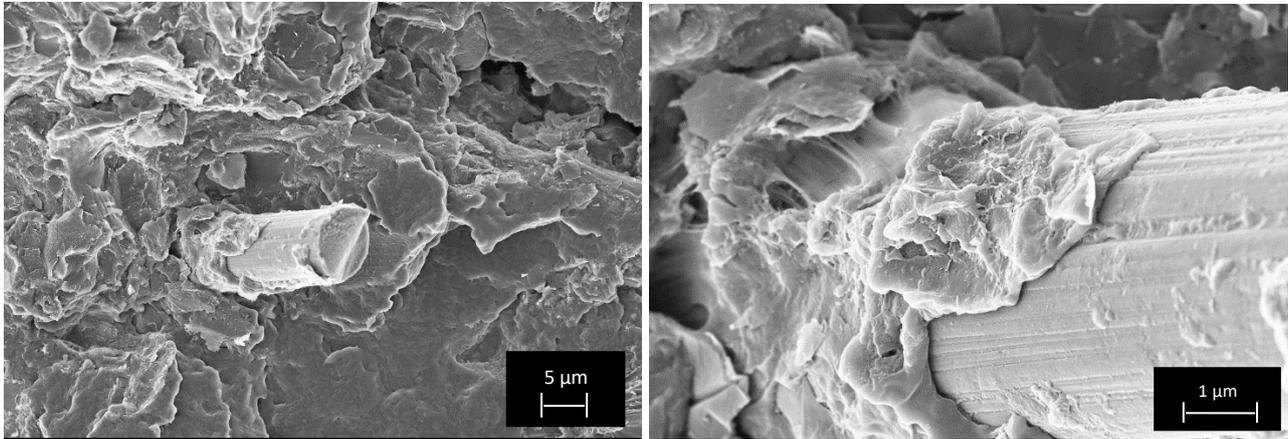


Figura 4.31 Immagini al SEM, 5000x (a sinistra) e 25000x (a destra), del provino “P6,3”, composizione 5CF/15G.

La buona adesione interfacciale riscontrata per le fibre di carbonio non è stata osservata per la grafite: essa non interagisce con la matrice polimerica e di conseguenza il suo effetto rinforzante rimane molto limitato. Le immagini presenti nella figura 4.32 consentono di osservare la struttura a strati della grafite e la mancanza di adesione all'interfaccia tra filler e matrice: il polimero non è infatti riuscito a legarsi all'interno della struttura a strati del filler carbonioso.

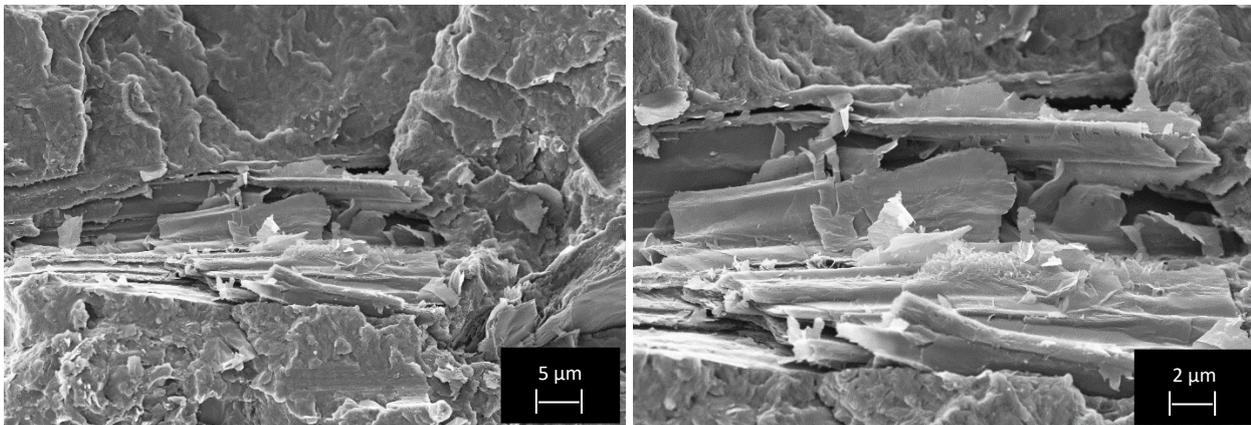


Figura 4.32 Immagini al SEM, 5000x (a sinistra) e 10000x (a destra), del provino “P6,3”, composizione 5CF/15G.

Il provino “P6,3”, relativo alla composizione 10CF/10G, presenta una superficie di frattura simile a quella descritta precedentemente (figura 4.30). Nell'immagine 4.33 di destra è possibile vedere la presenza di un poro di grandi dimensioni, longitudinale rispetto alla superficie, probabilmente causato da una scarsa coesione fra due strati successivi durante il processo di stampa. Questo difetto può causare un indebolimento delle proprietà meccaniche del composito.

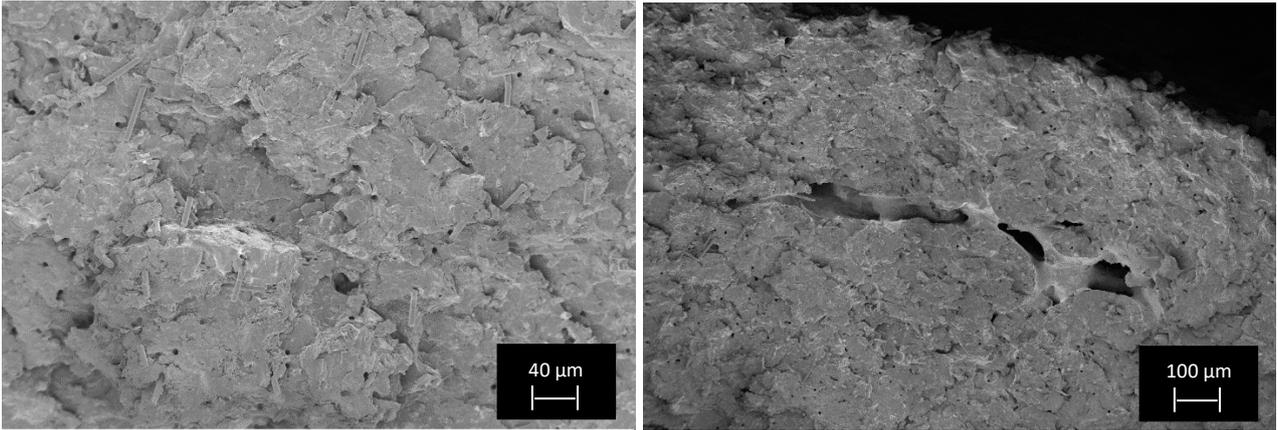


Figura 4.33 Immagini al SEM, 500x (a sinistra) e 200x (a destra), del provino “P6,3”,
composizione 10CF/10G.

5. Conclusioni

L'attività sperimentale di questa tesi ha avuto come obiettivo quello di produrre un composito ibrido a matrice polimerica con buone proprietà di conducibilità elettrica tramite una tecnologia innovativa facente parte della famiglia dell'additive manufacturing, ovvero il Selective Laser Sintering.

Lo studio delle caratteristiche dei materiali più adatti a questo processo additivo ha portato a scegliere come matrice per il composito la poliammide 12, ad oggi il polimero ampiamente più diffuso per questa tecnologia. In secondo luogo, l'ampia diffusione e la combinazione unica di proprietà meccaniche, elettriche e bassa densità tipica dei filler carboniosi ha consentito di utilizzare una seconda fase formata da fibre di carbonio e grafite. In particolare, la grafite è stata aggiunta per verificare se la presenza di cariche di forma e dimensioni differenti abbia un effetto sinergico nella formazione del reticolo percolativo e per ridurre il quantitativo di fibre di carbonio nel composito, in modo da limitare i costi di produzione mantenendo una buona qualità del prodotto finito. Lo studio della conducibilità elettrica delle polveri ha permesso di scegliere due composizioni che sono state quindi studiate e processate per SLS. La caratterizzazione termica e morfologica ha consentito di osservare come entrambe le composizioni presentino caratteristiche termiche adeguate al processo SLS: nel dettaglio, la finestra di processo e la regione di sinterizzazione stabile sono sufficientemente ampie da permettere la produzione dei manufatti.

A seguito dell'ottimizzazione dei parametri di processo, i provini prodotti per SLS sono stati studiati per descrivere il loro comportamento elettrico. Entrambe le composizioni hanno permesso di ottenere compositi con buona conducibilità elettrica: nel paragrafo 2.1.3, viene descritto come composito conduttivo un materiale che abbia una conducibilità elettrica superiore a 10^{-6} S/m. Il composito formato dal 10 wt% di fibre di carbonio e il 10 wt% di grafite presenta una conducibilità elettrica pari a $1,74 \cdot 10^{-2}$ S/m, lungo la direzione X, che coincide con la direzione di movimento del recoater. Il secondo composito studiato in questa attività di ricerca, contenente il 5 wt% di fibre di carbonio e il 15 wt% di grafite, ha una conducibilità elettrica leggermente inferiore, che si attesta a $1,44 \cdot 10^{-3}$ S/m, sempre lungo la direzione X. È evidente come entrambi i compositi abbiano un comportamento elettrico simile ma nel secondo caso è possibile ridurre i costi del materiale dato che un maggiore quantità di fibre di carbonio è sostituita con la grafite.

La caratterizzazione meccanica ha mostrato come la qualità dei manufatti sia molto influenzata dai parametri di processo adottati. Gli studi e le ricerche recenti hanno permesso di individuare nella densità di energia fornita dal laser un parametro importante nell'ottimizzazione del processo SLS. Questa attività sperimentale ha confermato la teoria secondo cui le proprietà meccaniche, e in generale la qualità del prodotto finale, migliorano all'aumentare dell'energia fornita dal laser fino a quando iniziano a verificarsi fenomeni degradativi nella matrice polimerica. In dettaglio, le migliori proprietà meccaniche sono state riscontrate con una densità di energia circa sei volte superiore a quella necessaria per fondere uno strato di polvere.

La resistenza a trazione dei compositi ibridi è risultata inferiore rispetto a quella della poliammide 12 rinforzata con il 20% di sole fibre di carbonio prodotta con la stessa stampante (resistenza a trazione di 50,3 MPa). Il valore più alto, pari a 34 MPa, è stato raggiunto dalla composizione 10 wt% di fibre di carbonio e il 10 wt% di grafite. L'osservazione delle superfici di frattura al SEM ha consentito di spiegare questa differenza. Infatti, le fibre di carbonio presentano una buona adesione con la matrice polimerica migliorandone le caratteristiche meccaniche. Al contrario, la grafite non ha mostrato lo stesso comportamento e rende quindi più fragile il composito. Inoltre, la scarsa

scorrevolezza delle polveri, dovuta alla presenza di fillers con morfologia e dimensioni molto differenti tra loro, seppur necessari per lo scopo della tesi, non ha consentito la completa densificazione del composito. La porosità dei provini prodotti dopo ottimizzazione dei parametri di processo non ha comunque superato il 4%.

In conclusione, lo scopo della tesi è stato raggiunto in quanto è stato possibile produrre compositi ibridi con comportamento elettrico conduttivo tramite la tecnologia di Selective Laser Sintering. Questa attività sperimentale può rappresentare un punto di partenza per migliorare la lavorazione di compositi ibridi conduttivi con questo processo e alcune proposte sono qui elencate:

- Per ridurre la soglia di percolazione dei compositi è possibile studiare altre composizioni ibride; in questo modo sarebbe possibile diminuire il quantitativo di fillers nel polimero per limitare le problematiche di processo (es. scarsa scorrevolezza delle polveri, dispersione dei fillers) senza compromettere la conducibilità elettrica del composito.
- Per migliorare le proprietà del composito, è importante aumentare l'adesione tra le particelle di grafite e la matrice, ad esempio tramite funzionalizzazione del filler grafítico;
- È possibile utilizzare sistemi di miscelazione delle polveri differenti per verificare quale sia il metodo migliore per disperdere in modo omogeneo i fillers all'interno della matrice.

6. Bibliografia

- [1] R. Goodridge, S. Ziegelmeier, “Powder bed fusion of polymers”, *Laser Additive Manufacturing*, 2017, 181-204.
- [2] C. Badini, “Materiali compositi per l’ingegneria”, CELID, 2013.
- [3] M. A. Tupta, “Measuring the resistivity of bulk materials”, *Electronic Engineering Times Europe*, 2011, 21-25.
- [4] S. S. Sze, “Dispositivi a semiconduttore”, HOEPLI, 1995.
- [5] J.C. Anderson, K.D. Leaver, P. Leever, R.D. Rawlings, “Material science for engineers”, CRC Press, 2003.
- [6] H. Pang, L. Xu, D. Yan, Z. Li, “Conductive polymer composites with segregated structures”, *Progress in Polymer Science (2014)* 39, 1908–1933.
- [7] A. Caradonna, C. Badini, E. Padovano, M. Pietroluongo, “Electrical and Thermal Conductivity of Epoxy-Carbon Filler Composites Processed by Calendaring”, *Materials*, 2019, 12 (9), 1522.
- [8] P. Muller, “Glossary of terms used in physical organic chemistry”, *Pure &Appl. Chem.*, 1994, Vol. 66, No. 5, 1077-1184.
- [9] L. Bai, S. He, J. W. Fruehwirth, A. Stein, C. W. Macosko, X. Cheng, “Cocontinuous conductive polymer composites with interfacial graphene”, *75th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Plastics Engineers, SPE ANTEC Anaheim*, 2017, 810-813.
- [10] G. Kaur, R. Adhikari, P. Cass, M. Brown, P. Gunatillake, “Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications”, *RSC Adv.*, 2015, 5, 37553-37567.
- [11] Y. Yoo, H. L. Lee, S. M. Ha, B. K. Jeon, J. C. Won, S. G. Lee, “Effect of graphite and carbon fiber contents on the morphology and properties of thermally conductive composites based on polyamide 6”, *Polym Int.*, 2014, 63, 151–157.
- [12] T. Gurunathan, C. R. K. Rao, R. Narayan, K. V. S. N. Raju, “Polyurethane conductive blends and composites synthesis and applications perspective”, *J Mater Sci (2013)* 48, 67–80.
- [13] M. Cadek, J. N. Coleman, K. P. Ryan, V. Nicolosi, G. Bister, A. Fonseca, J. B. Nagy, K. Szostak, F. Beguin, W. J. Blau, “Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: the role of nanotube surface area”, *NANO LETTERS*, 2004, Vol. 4, No. 2, 353-356.
- [14] V. Mittal, “Polymer-Graphene Nanocomposites”, RSC Publishing, 2012.
- [15] ASTM American Society for Testing and Materials International, “ASTM F2792-12a Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies”, 2015.
- [16] R. I. Campbell, D. Bourell, and I. Gibson, “Additive manufacturing rapid prototyping comes of age”, Emerald Group Publishing Limited, 2019.
- [17] M. Schmid, K. Wegener, “Additive manufacturing: Polymers applicable for Laser Sintering (LS)”, *Procedia Engineering*, 2016, 149, 457 – 464.
- [18] N. Hopkinson, R. J. M. Hague and P. M. Dickens, “Rapid Manufacturing: An Industrial Revolution for the Digital Age”, John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

- [19] K. Satish Prakash, T. Nancharaih, V. V. Subba Rao, “Additive Manufacturing Techniques in Manufacturing -An Overview”, *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5, 3873–3882.
- [20] R. Leal, F. M. Barreiros, L. Alves, F. Romeiro, J. C. Vasco, M. Santos, C. Marto, “Additive manufacturing tooling for the automotive industry”, *Int J Adv Manuf Technol*, 2017, 92, 1671–1676.
- [21] M. Javaid, A. Haleem, “Additive manufacturing applications in medical cases: a literature-based review”, *Alexandria Journal of Medicine*, 2018, 54, 4, 411-422.
- [22] S. Greiner, K. Wudy, L. Lanzl, D. Drummer, “Selective laser sintering of polymer blends: Bulk properties and process behavior”, *Polymer Testing*, 2017, 64, 136–144.
- [23] Z. Li, Z. Wang, X. Gan, D. Fu, G. Fei, H. Xia, “Selective Laser Sintering 3D Printing: A Way to Construct 3D Electrically Conductive Segregated Network in Polymer Matrix”, *Macromol. Mater. Eng.* 2017, 1700211.
- [24] I. Gibson, D. Shi, “Material properties and fabrication parameters in selective laser sintering process”, *Rapid Prototyping Journal*, 1997, Volume 3 · Number 4, 129–136.
- [25] C. Yan, Y. Shi, L. Hao, “Investigation into the Differences in the Selective Laser Sintering between Amorphous and Semi-crystalline Polymers”, *International Polymer Processing Journal of the Polymer Processing Society*, September 2011, XXVI 4, 416-423.
- [26] Y. Shi, Z. Li, H. Sun, S. Huang, F. Zeng, “Effect of the properties of the polymer materials on the quality of selective laser sintering parts”, *Proc. Instn Mech. Engrs*, 2004, Vol. 218 Part L: J. Materials: Design and Applications, 247-252.
- [27] X. Guiling, L. Ping, L. Menghui, L. Cai, X. Pan, L. Daoyin, C. Xiaoping, “Investigation on characterization of powder flowability using different testing methods”, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2018, 92, 390–401.
- [28] C. H. Clausen, D. J. Mickish, W. J. Nebe, S. R. Vaidya, “Laser sinterable thermoplastic powder”, US Patent 6110411, 1998.
- [29] R. D. Goodridge, K. W. Dalgarno, D. J. Wood, “Indirect selective laser sintering of an apatite–mullite glass–ceramic for potential use in bone replacement applications”, *Proc. IMechE*, 2006, Vol. 220 Part H: J. Engineering in Medicine.
- [30] R. D. Goodridge, C. J. Tuck, R. J. M. Hague, “Laser sintering of polyamides and other polymers”, *Progress in Materials Science*, 2012, 57, 229–267.
- [31] C. Deckard, “Method and apparatus for producing parts by selective sintering”, US Patent 5017753, 1991.
- [32] J. P. Kruth, G. Levy, F. Klocke, T. H. C. Childs, “Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing”, *Annals of the CIRP*, 2007, Vol. 56, 730-759.
- [33] E. Moeskops, N. Kamperman, B. Van De Vorst, R. Knoppers, “Creep behaviour of polyamide in selective laser sintering”, *TNO Industrial Technology*, 2004.
- [34] J. Bai, R. D. Goodridge, R. J. M. Hague, M Song, “Improving the Mechanical Properties of Laser-Sintered Polyamide 12 Through Incorporation of Carbon Nanotubes”, *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, 2013, 1937-1946.

- [35] S. Yuan, F. Shen, C. K. Chua, K. Zhou, “Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: Materials and applications”, *Prog Polym Sci*, 2018.
- [36] W. Jing, C. Hui, W. Qiong, L. Hongbo, L. Zhanjun, “Surface modification of carbon fibers and the selective laser sintering of modified carbon fiber/nylon 12 composite powder”, *Materials and Design*, 2017, 116, 253–260.
- [37] A. H. Espera, A. D. Valino, J. O. Palaganas, L. Souza, Q. Chen, R. C. Advincula, “3D Printing of a Robust Polyamide-12-Carbon Black Composite via Selective Laser Sintering Thermal and Electrical Conductivity”, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019.
- [38] Y. Wang, D. Rouholamin, R. Davies, O. R. Ghita, “Powder characteristics, microstructure and properties of graphite platelet reinforced Poly Ether Ether Ketone composites in High Temperature Laser Sintering (HT-LS)”, *Materials and Design*, 2015, 1310–1320.
- [39] M. Vasquez, B. Haworth, N. Hopkinson, “Methods for quantifying the stable sintering region in laser sintered polyamide-12”, *Pol Eng Sci*, 2013, 1230-1240.
- [40] J. Bai, R. D. Goodridge, S. Yuan, K. Zhou, C. K. Chua, J. Wei, “Thermal Influence of CNT on the Polyamide 12 Nanocomposite for Selective Laser Sintering”, *Molecules*, 2015, 20, 19041-19050.
- [41] T. L. Starr, T. J. Gornet, J. S. Usher, “The effect of process conditions on mechanical properties of laser-sintered nylon”, *Rapid Prototyping Journal*, 2011, Volume 17, Number 6, 418–423.
- [42] B. Caulfield, P. E. McHugh, S. Lohfeld, “Dependence of mechanical properties of polyamide components on build parameters in the SLS process”, *Journal of Materials Processing Technology*, 2007.
- [43] PA12 (Poliammide 12, nylon 12): <https://www.plasticfinder.it/pa/pa12/poliammide-12-nylon-12>, consultato il 19/02/2020
- [44] K. Weissermel, H-J. Arpe, “Industrial Organic Chemistry”, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, 1798
- [45] Scheda tecnica AdSint[®] PA12, Advanc3D Materials GmbH.
- [46] Scheda tecnica AdSint[®] PA12 CF, Advanc3D Materials GmbH.
- [47] W. D. Callister, Jr., “Materials Science and Engineering: An Introduction”, John Wiley & Sons, Inc, 2007.
- [48] Turbula, WABGroup: <https://www.wab-group.com/en/mixingtechnology/products/product/turbula/>, consultato il 19/02/2020.
- [49] Pressa idraulica manuale, Specac: <https://www.specac.com/en/products/sample-prep/hydraulic-press/manual/manual>, consultato il 19/02/2020.
- [50] Keysight technologies: <https://www.keysight.com/en/pd-1000001295%3Aepsg%3Apro-pn-34401A/digital-multimeter-6-digit?cc=IT&lc=ita>, consultato il 19/02/2020.
- [51] ASTM American Society for Testing and Materials International, “ASTM B855 – 17, Standard Test Method for Volumetric Flow Rate of Metal Powders Using the Arnold Meter and Hall Flowmeter Funnel”, 2017.

- [52] ASTM American Society for Testing and Materials International, “ASTM B527 – 15, Standard Test Method for Tap Density of Metal Powders and Compounds”, 2015.
- [53] BSI Standard Publication, “EN ISO 1183-1:2012, Plastics — Methods for determining the density of non-cellular plastics”, 2012.
- [54] ASTM American Society for Testing and Materials International, “ASTM B962 – 17, Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes’ Principle”, 2017.
- [55] M. Wagner, “Thermal analysis in practice: fundamental aspects”, Hanser Publications, 2017.
- [56] C. Yan, L. Hao, L. Xu, Y. Shi, “Preparation, characterisation and processing of carbon fibre/polyamide-12 composites for selective laser sintering”, Composites Science and Technology, 2011, 71 (16), 1834-1841.
- [57] Perkin Elmer Pyris 1 DSC: <https://www.mse.iastate.edu/files/2013/11/DSC-SOP-oct2013.pdf> , consultato il 19/02/2020.
- [58] Sharebot SnowWhite: <https://www.sharebot.it/sharebot-snowwhite/> , consultato il 20/02/2020.
- [59] Manuale utente Sharebot SnowWhite: https://www.sharebot.it/downloads/SnowWhite/IT_manuale_snowwhite.pdf , consultato il 19/02/2020.
- [60] ISO International Standard Organization, “European Standard EN ISO 527-2: Plastics - Determination of tensile properties - Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics” 1997.
- [61] S. Giudice, “Processabilità di materiali termoplastici e loro compositi mediante Selective Laser Sintering”, Tesi di Laurea, Politecnico di Torino, 2019.
- [62] MTS Criterion: https://www.mts.com/cs/groups/public/documents/library/mts_006225.pdf , consultato il 19/02/2020.
- [63] J. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, D. C. Joy, “Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis”, Springer, 2018.
- [64] FESEM Supra Series: <http://www.fis.unipr.it/dokuwiki/lib/exe/fetch.php?media=lmn:brochure.pdf> , consultato il 19/02/2020.
- [65] Leica Microsystems: <https://www.leica-microsystems.com/it/prodotti/microscopi-ottici/dettagli/product/show/Products/leica-dmi5000-m/gallery/> , consultato il 19/02/2020.
- [66] Troncatrice Remet TR 100 S: <https://www.remet.it/tr-100-s/> , consultato il 19/02/2020.
- [67] D. J. Blundell, “On the interpretation of multiple melting peaks in poly (ether ether ketone)”, 1987, POLYMER, 1987, Vol 28, December, pages 2248-2251.
- [68] T. Ishikawa, S. Nagai, “Thermal behaviour of α Nylon-12”, 1980, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, Vol. 18, Q 1980 John Wiley & Sons, Inc., pages 1413-1419.
- [69] Review on the Electrical Resistance/Conductivity of Carbon Fiber Reinforced Polymer.
- [70] B. A. Alshammari, F. S. Al-Mubaddel, M. R. Karim, M. Hossain, A. S. Al-Mutairi, A. N. Wilkinson, “Addition of Graphite Filler to Enhance Electrical, Morphological, Thermal, and

Mechanical Properties in Poly (Ethylene Terephthalate): Experimental Characterization and Material Modeling”, 2019, *Polymers*, 11, 1411.

[71] S. Kim, W. Oh, J.-S. Bae, S. B. Yang, J. H. Yeum, J. Park, C. Sung, J. Kim, J.-C. Shin, “Heating Characteristics of Films Prepared with Polymer-Graphite Composites”, 2019, *Hindawi International Journal of Polymer Science*.