

**POLITECNICO DI TORINO**

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Studi preliminari di strutture carboniose  
ottenute tramite stampa 3D**



**Relatore**

PROF. Marco SANGERMANO

**Corelatore**

Dott. Ignazio ROPPOLO

**Candidato**

Federico DELPIANO

Luglio 2020



# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione all'Additive Manufacturing</b>	<b>7</b>
1.1	Ciclo dell'AM	8
1.2	Vantaggi rispetto alle tecniche tradizionali e limiti attuali	9
1.3	Classificazione delle tecnologie in base ai materiali	11
1.3.1	Metalli	11
1.3.2	Ceramici	13
1.3.3	Polimeri	15
1.4	Accenni di fotopolimerizzazione	28
1.4.1	Inibizione da ossigeno	30
<b>2</b>	<b>Materiali carboniosi</b>	<b>33</b>
2.1	Materiali carboniosi ottenuti da precursori	37
2.1.1	Pirolisi di polimeri	38
2.1.2	Proprietà dei carboni vetrosi	41
2.2	Materiali carboniosi da polimeri ottenuti per stampa 3D	42
2.2.1	Materiali carboniosi ottenuti per stampa stereolitografica	45
<b>3</b>	<b>Working plan</b>	<b>49</b>
3.1	Scopo del lavoro	49
3.2	Scelta della tecnologia additiva	50
3.3	Preparazione di una resina per DLP	50
3.4	Stampa 3D DLP	52
3.4.1	Fotoreologia	52
3.4.2	Spettroscopia infrarossa (FT-IR)	53
3.4.3	Analisi %gel	53
3.4.4	Analisi dinamo-meccanica (DMTA)	53
3.4.5	Misure al microscopio ottico	54
3.5	Pirolisi	54
3.5.1	Spettroscopia Raman	55
3.5.2	SEM	55
3.5.3	Analisi BET	56
3.5.4	Misure elettriche	56
3.6	Piano di Ricerca	56
<b>4</b>	<b>Parte sperimentale</b>	<b>59</b>
4.1	Materiali	59
4.2	Preparazione delle resine	63

4.3	Stampa 3D dei campioni.....	64
4.4	Pirolisi.....	71
<b>5</b>	<b>Analisi.....</b>	<b>73</b>
5.1	Analisi del modello CAD.....	73
5.2	Microscopio ottico.....	74
5.2.1	Campione 1:1.....	74
5.2.2	Campione 1:1,5.....	76
5.2.3	Campione 1:2.....	78
5.3	SEM.....	80
5.3.1	Campione 1:1.....	80
5.3.2	Campione 1:1,5.....	82
5.3.3	Campione 1:2.....	84
5.4	Analisi dimensionale dei pezzi.....	86
5.5	Spettroscopia Raman.....	87
5.5.1	Analisi degli spettri Raman.....	88
5.6	Misure di resistenza.....	91
<b>6</b>	<b>Conclusioni.....</b>	<b>93</b>
	<b>Bibliografia e Sitografia.....</b>	<b>96</b>





# 1 Introduzione all'Additive Manufacturing

L'additive manufacturing (AM) è una tecnologia di fabbricazione che permette di ottenere degli oggetti fisici a partire da un modello realizzato con un software CAD 3D attraverso la sovrapposizione e giunzione di strati successivi. Si contrappone alle altre due grandi categorie di processi: i sottrattivi e quelli formativi [1]. Questa tecnica innovativa infatti non richiede l'uso di particolari attrezzature (stampi, forni per la fusione, utensili per il machining ecc.) per realizzare il pezzo voluto, che, in molti casi, può presentare un'elevata complessità geometrica [2].

La storia dell'additive manufacturing inizia nel 1984, quando Chuck Hull brevetta la prima stampante stereolitografica, che lavora con resine fotopolimeriche. Questi materiali reticolano quando sono esposti ad una radiazione luminosa. Nel 1987 il primo modello (SLA-1) viene lanciato sul mercato dall'azienda 3D Systems. Inizialmente la tecnologia era nota anche come Rapid Prototyping in quanto veniva spesso utilizzata per velocizzare la produzione dei prototipi in modo da ridurre i tempi di sviluppo di un determinato componente [3].

Negli anni '90 si assiste alla nascita di molte aziende che sviluppano nuove tipologie di stampanti: ad esempio Stratasys, fondata da Scott Crump, brevetta e commercializza stampanti FDM (Fused Deposition Modeling); 3D Systems introduce per la prima volta la tecnologia SLS (Selective Laser Sintering). La stampa 3D in questo periodo trova nuove applicazioni: la creazione di anime in sabbia per fonderia (Rapid Casting) e di inserti per stampi (Rapid Tooling).

A partire dagli anni 2000 le tecnologie additive vengono impiegate per il Rapid Manufacturing: la realizzazione diretta di oggetti finiti. Tuttavia, non si è ancora riusciti ad arrivare a un massiccio impiego dell'AM poiché, in generale, presenta una velocità di fabbricazione molto ridotta: in molti casi sono necessarie parecchie ore per riuscire a stampare un oggetto [2]. Al giorno d'oggi infatti l'applicazione più rilevante rimane la costruzione di prototipi: costituisce il 25% degli impieghi [1]. Certamente la stampa 3D sta trovando molte applicazioni in particolari campi (biomedico, aerospaziale...), anche se queste sono ancora in una fase di forte ricerca. Per avere un'idea dei settori di maggior utilizzo si riporta la figura 1.1.

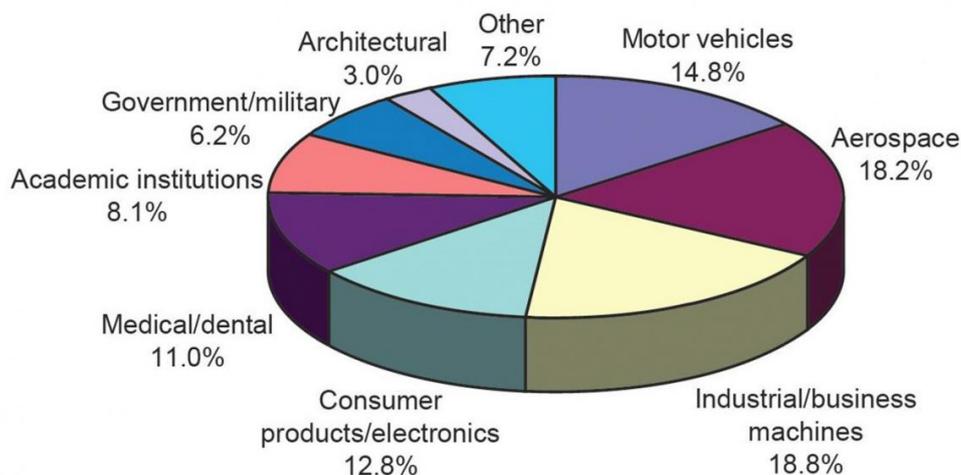


Figura 1.1: settori di impiego dell'additive manufacturing [4]

Si può notare dal grafico a torta come l'automotive, l'aerospaziale, i macchinari industriali, se sommati, costituiscano più del 50% del totale.

Negli ultimi anni il mercato mondiale dell'AM ha sperimentato una crescita esplosiva arrivando a superare i 5 miliardi di dollari nel 2015 [3]; nel 2020 è previsto il raggiungimento dei 15 miliardi di dollari di valore e nel 2024 si potrebbe arrivare a oltre 35 miliardi [5]. Inoltre si è assistito non solo alla crescita dei produttori già esistenti, ma anche alla nascita di nuove aziende o all'ingresso in questa industria da parte di aziende di altri settori. Un esempio importante è dato da HP, che ha introdotto una nuova tipologia di stampanti (Multi Jet Fusion) solamente nel 2016 riscuotendo in breve tempo un notevole successo [2].

## 1.1 Ciclo dell'AM

Le varie tecniche di additive manufacturing possono essere suddivise in sei passaggi fondamentali. Come si è già detto un prerequisito è la disponibilità di un modello matematico tridimensionale; questo modello deve essere realizzato con un software CAD (Computer Aided Design), eseguendo una progettazione che tenga conto delle caratteristiche e limitazioni della tipologia di fabbricazione additiva successivamente impiegata (1° passaggio).

In un secondo momento il CAD deve essere convertito nel formato .STL (Standard Triangulation Language), compatibile con la stampante. In questo nuovo file le superfici esterne del modello sono approssimate da dei triangoli di diverse forme e dimensioni.

Nel terzo passaggio si carica l'STL nel software della stampante e si eseguono varie operazioni:

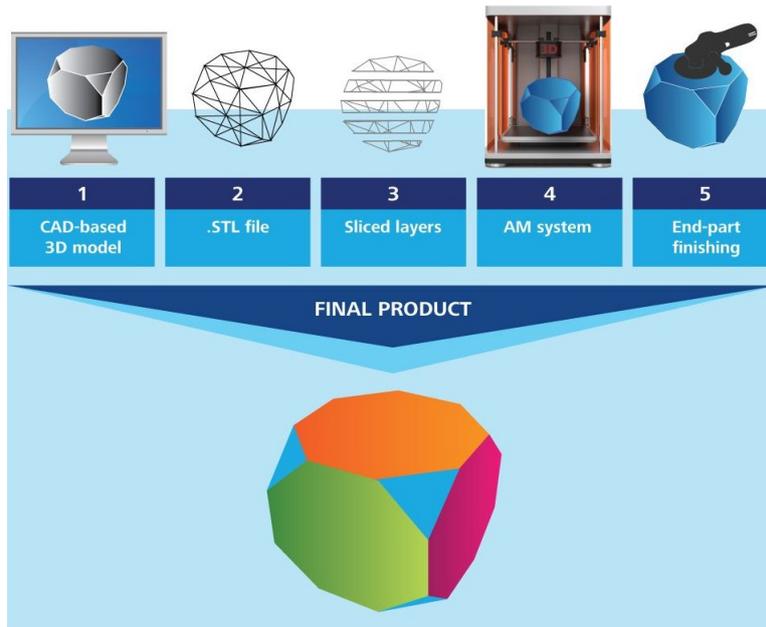
- Orientamento e posizionamento: fatto in modo tale da facilitare la costruzione del pezzo;
- Generazione dei supporti (opzionale): per sostenere le parti sporgenti ed evitare il distacco dalla piattaforma;
- Impostazione dei parametri di stampa: spessore dello strato, potenza laser, intensità luce, velocità piattaforma ecc. I parametri impostabili dipendono dal tipo e dal modello di stampante.

In seguito viene fatto lo slicing del file: esso viene tagliato in tante fette di spessore uniforme; lo slicing viene infine mandato alla macchina.

Nel quinto passaggio si ha il processo di fabbricazione del pezzo: gli strati vengono costruiti uno sopra l'altro fino ad arrivare all'oggetto finito. Una volta rimosso il pezzo si provvede alla sua pulizia e all'eventuale rimozione dei supporti; altre operazioni di post-processing possono essere necessarie: ad esempio trattamenti di finitura superficiale per ridurre la rugosità, trattamento termico ecc.

Viene fatto poi il controllo di qualità e infine il componente è pronto all'uso.

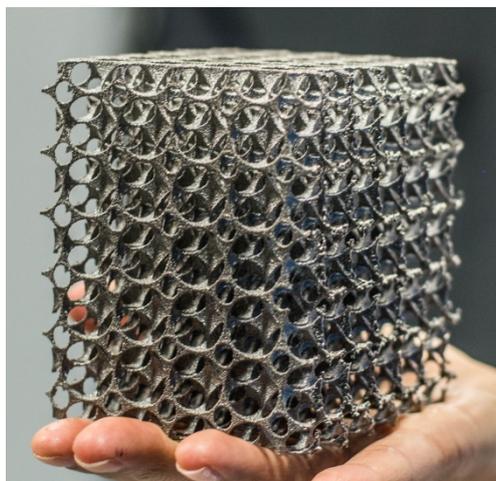
I passaggi descritti sono schematizzati nella figura 1.2.



**Figura 1.2:** ciclo dell'additive manufacturing [6]

## 1.2 Vantaggi rispetto alle tecniche tradizionali e limiti attuali

La fabbricazione additiva presenta svariati vantaggi che la rendono certamente una tecnica molto appetibile rispetto ai metodi di fabbricazione convenzionali [7]. Essa offre innanzitutto la possibilità di ottenere degli oggetti che presentano un'elevata complessità nelle forme, non realizzabili con tecniche convenzionali; inoltre, il costo del pezzo non è influenzato dalla sua complessità ma solo dalle dimensioni. Ciò consente una grande libertà in fase di progettazione, che permette la creazione di strutture leggere (es. reticoli), come quella della figura 1.3.



**Figura 1.3:** esempio di struttura leggera e complessa realizzabile con la stampa 3D [8]

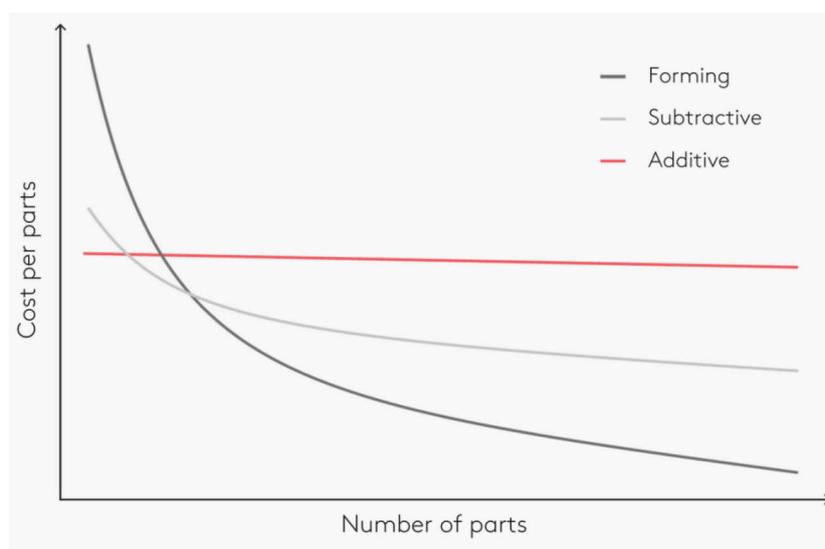
Con la stampa 3D si raggiunge una grande semplificazione del processo produttivo: un solo step porta già ad avere un componente near-net-shape, che spesso necessita solo di una finitura superficiale. Questa caratteristica viene sfruttata per la produzione veloce di prototipi da utilizzare nei test di laboratorio; ciò ha permesso di accorciare molto i tempi di sviluppo dei prodotti.

Poiché il 3D Printing si basa sui modelli CAD, esso consente una facile e rapida modificazione della forma dell'oggetto in base alle esigenze del cliente. La condivisione del design rende inoltre possibile la produzione localizzata dei pezzi, quindi non si rischia di avere beni invenduti in magazzino [1] [7].

L'elevata automazione del processo così come il fatto che non necessiti di particolari attrezzature (stampi, utensili per machining ecc.) porta ad una riduzione dei costi di produzione, i quali sono dovuti soprattutto al materiale e al tempo-macchina impiegato per la fabbricazione.

La sostenibilità è un altro punto a favore dell'additive manufacturing. Infatti esso presenta consumi energetici inferiori rispetto ai metodi sottrattivi e formativi [7]. Risulta spesso possibile il riutilizzo diretto del materiale di partenza, come ad esempio la resina fotopolimerica non reagita nella stereolitografia. Infine nella maggior parte dei casi vengono prodotti pochissimi materiali di scarto (es. sfridi) o sostanze chimiche che devono essere poi smaltite o riciclate.

Il limite principale delle tecnologie additive è la loro scarsa adattabilità alla produzione di grandi lotti per via delle maggiori spese rispetto ai metodi tradizionali come, ad esempio, lo stampaggio a iniezione. In figura 1.4 si può vedere l'andamento dei prezzi per parte per i vari processi di fabbricazione. Si può notare come il costo delle tecniche sottrattive e formative crolli notevolmente all'aumentare del numero dei pezzi.



**Figura 1.4:** costo della parte in funzione della quantità di produzione per le diverse classi di processo [9]

Un altro svantaggio è legato ai volumi di lavoro disponibili che sono molto ridotti e limitati dalle dimensioni della macchina; i pezzi spesso devono avere volumi inferiori a 1 m<sup>3</sup>.

Per quanto riguarda la precisione e le tolleranze geometriche ottenibili sovente sono peggiori se confrontate con quelle relative ad altre tecnologie.

Infine, nonostante sia considerevolmente aumentata negli ultimi anni la disponibilità di materiali sviluppati appositamente per il 3D Printing, essa rimane ancora limitata e il loro prezzo è molto superiore rispetto a quello delle materie prime tradizionali. A titolo d'esempio il costo di una resina commerciale fotopolimerizzabile può andare da 40 a 100 €/kg ([www.amazon.com](http://www.amazon.com)).

### **1.3 Classificazione delle tecnologie in base ai materiali**

Le tecnologie additive possono essere catalogate in base al loro meccanismo di funzionamento, come suggerito dall'ASTM nel 2009. In base a ciò si possono individuare 7 categorie di processi differenti:

- Sistemi a letto di polvere (PBF: powder bed fusion);
- Sistemi a deposizione diretta (DED: direct energy deposition);
- Sistemi a getto di legante (BJ: binder jetting );
- Sistemi a getto di materiale (MJ: material jetting);
- Laminazione a fogli (sheet lamination);
- Sistemi a estrusione di materiale (material extrusion);
- Sistemi basati sulla fotopolimerizzazione in vasca (vat photopolymerization).

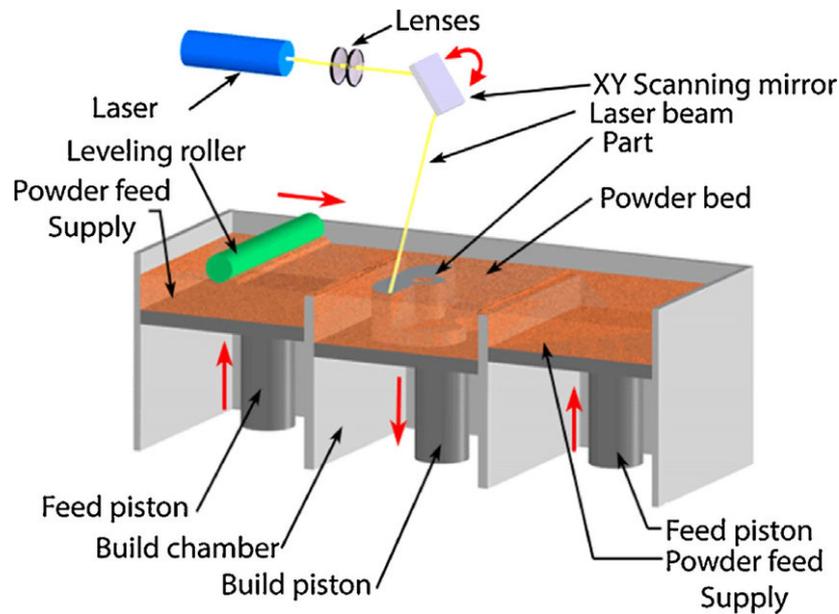
Spesso ogni tipologia di materiale (metallo, ceramico, composito, polimero) può essere usata in due o più di queste categorie. Si considereranno quindi le varie tecnologie di fabbricazione in base alle classi di materie prime lavorabili con esse.

#### **1.3.1 Metalli**

I materiali metallici sono, dopo i polimeri, i più impiegati nell'ambito della stampa 3D. Al giorno d'oggi la maggior parte delle applicazioni riguarda il settore della ricerca, anche se, sempre più spesso, questi trovano spazio in comparti specifici e di nicchia, come quello aerospaziale. Infatti l'additive manufacturing consente di progettare delle forme estremamente complesse che permettono di raggiungere una significativa riduzione del peso del pezzo; ciò, ad esempio, risulta fondamentale per ridurre i consumi energetici e rimane molto complicato da realizzare con tecniche tradizionali.

Principalmente i sistemi che si associano ai metalli sono quelli PBF (Powder Bed Fusion) e DED (Direct Energy Deposition). Tra le tecnologie a letto di polvere, quella più utilizzata è il Selective Laser Melting (SLM). Il suo principio di funzionamento si basa sulla fusione punto per punto della polvere atomizzata da parte di un laser a CO<sub>2</sub> o Nd:YAG, fino all'ottenimento della sezione

desiderata. Dopo la conclusione dello strato, un rullo sparge nuovamente la polvere in modo da avere uno spessore uniforme e il processo si ripete. Uno schema della stampante SLM è mostrato in figura 1.5.



**Figura 1.5:** processo SLM [10]

Il fascio laser viene focalizzato sulla superficie del letto di polvere grazie a un complesso sistema di lenti. Un dispositivo chiamato scanning mirror ha poi il compito di spostare il fascio lungo gli assi  $x$  e  $y$ .

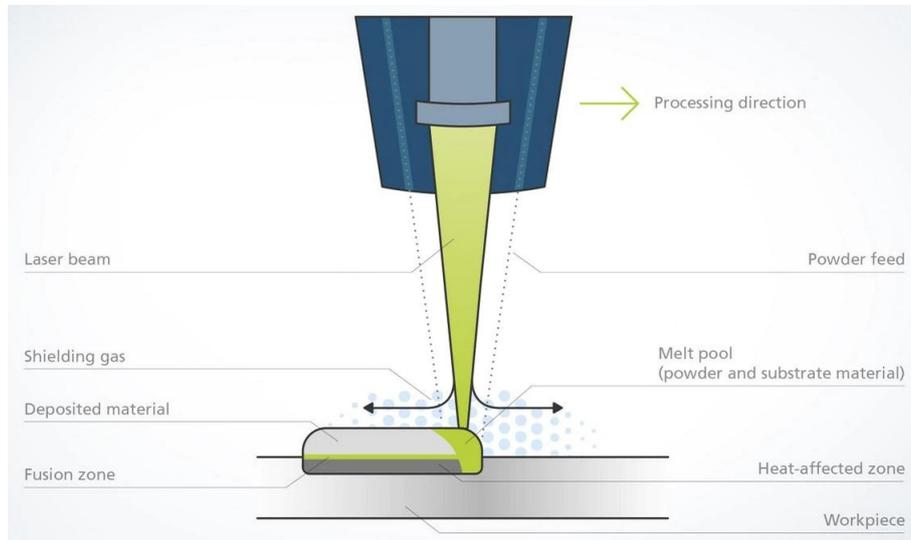
La camera di costruzione è affiancata da una o più camere dove è stoccata la polvere che viene prelevata dal rullo. La piattaforma su cui il componente è collocato si sposta lungo  $z$ , abbassandosi progressivamente durante la costruzione. In tutto l'ambiente di stampa viene mantenuta un'atmosfera inerte (es. argon) o il vuoto per evitare qualunque fenomeno di ossidazione; in più la polvere viene riscaldata a valori prossimi alla sua temperatura di fusione: questo serve a ridurre la potenza del laser e a evitare distorsioni dovute a gradienti termici nella parte.

Le proprietà meccaniche dei pezzi prodotti con SLM sono molto buone, spesso anche superiori rispetto a quelle dei componenti ottenuti tramite forgiatura. Risulta però necessario effettuare un trattamento termico per il rilassamento degli stress. Inoltre bisogna prevedere un sovrametallo per le finiture superficiali, se si vogliono rugosità e tolleranze simili a quelle dei processi sottrattivi.

Sono disponibili come polveri le leghe d'alluminio, titanio, cobalto-cromo e gli acciai inossidabili. Una tecnologia del tutto simile a quella appena descritta è l'Electron Beam Melting (EBM). La differenza risiede nel fatto che la sorgente di energia è un fascio di elettroni accelerati; i materiali utilizzati devono quindi essere conduttivi.

Per quel che riguarda i metodi di deposizione diretta si citano il LENS (Laser Engineered Net Shape) e l'EBAM (Electron Beam Additive Manufacturing).

Entrambi usano polveri o fili metallici, ma, al contrario dei sistemi PBF, questi materiali vengono depositati attraverso degli ugelli e contemporaneamente fusi da una fonte di energia (laser o fascio elettronico); la velocità di costruzione è molto maggiore. Lo schema di funzionamento del LENS è riportato in figura 1.6.



**Figura 1.6:** processo LENS [11]

In figura 1.7 sono presenti dei pezzi metallici prodotti con SLM e LENS.



**Figura 1.7:** (sx) Supporto a 45° prodotto con SLM [12]. (dx) Girante prodotta con LENS [13]

### 1.3.2 Ceramici

I ceramici trovano ancora poco spazio nel mondo della stampa 3D rispetto ai polimeri e ai metalli. Ciò è dovuto principalmente alla scarsità dei materiali disponibili e alle difficoltà di adattamento.

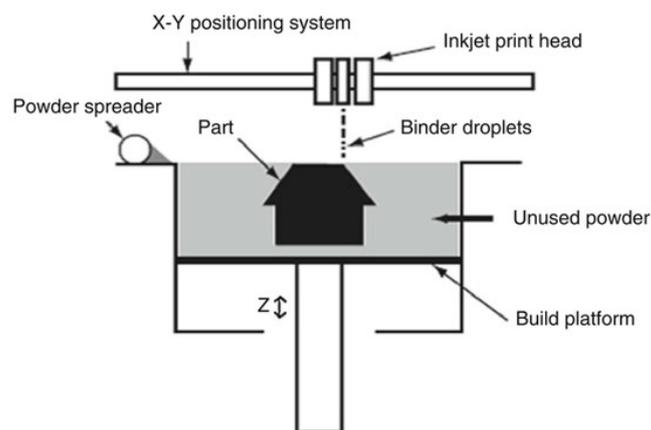
D'altra parte la ricerca si è concentrata molto su questi materiali negli ultimi anni, data anche l'enorme difficoltà nel lavorarli all'utensile, con l'obiettivo di riuscire a creare delle strutture complesse non ottenibili con tecniche convenzionali.

Molti metodi usano in partenza delle polveri ceramiche. L'SLS (Selective Laser Sintering) è una tecnologia del tutto simile all'SLM, descritto nel paragrafo 1.3.1. La sostanziale differenza è la mancata fusione delle polveri colpite dal laser: le particelle si saldano le une alle altre grazie a fenomeni diffusivi allo stato solido.

Gli svantaggi maggiori dell'SLS sono la porosità residua elevata e il rischio di cricatura del pezzo a causa degli sbalzi termici [14].

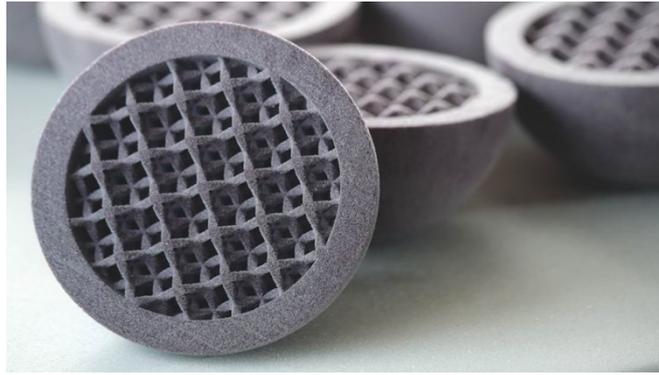
Per questo spesso si preferiscono per i ceramici altre tipologie di processi, come quelli di binder jetting (BJ). In questi si fa uso di un legante liquido, una sostanza che ha il compito di tenere attaccate le particelle di polvere nelle zone in cui è depositata. Una volta ottenuta la forma finale l'oggetto deve subire dei post-trattamenti di debinding e sinterizzazione (o infiltrazione di una resina) per avere una densità e delle prestazioni meccaniche adeguate.

Nella figura 1.8 è rappresentato un sistema binder jetting.



**Figura 1.8:** binder jetting [15]

Il processo descritto, chiamato anche 3 Dimensional Printing (3DP), è stato sviluppato da 3D Systems e ExOne; viene utilizzato soprattutto con il gesso e le sabbie per fonderia e ha riscosso un notevole successo. Si può vedere in figura 1.9 uno stampo in sabbia realizzato con 3DP.



**Figura 1.9:** stampi in sabbia per applicazioni in fonderia [16]

Infine un altro processo molto utilizzato è il PEM (Paste Extrusion Modeling). Il materiale di alimentazione è in questo caso uno slurry ceramico che ha una consistenza pastosa e viene depositato in modo controllato da una testina mobile per avere un pezzo della forma desiderata.

### 1.3.3 Polimeri

I polimeri sono certamente i materiali che contano più applicazioni nel mondo dell'additive manufacturing, sia per quanto riguarda la prototipazione che per la produzione di parti definitive [14]. Ciò è dovuto alla grande varietà di materiali già disponibili sul mercato e alla facilità di sintesi di nuovi materiali andando a lavorare sulla composizione chimica.

Sono numerosi i tipi di processi AM che permettono di impiegare polimeri: sistemi a estrusione, sistemi PBF, fotopolimerizzazione in vasca e altri ancora; nella figura 1.10 è riportato uno schema riassuntivo delle principali tecniche.



**Figura 1.10:** processi di stampa 3D per polimeri [17]

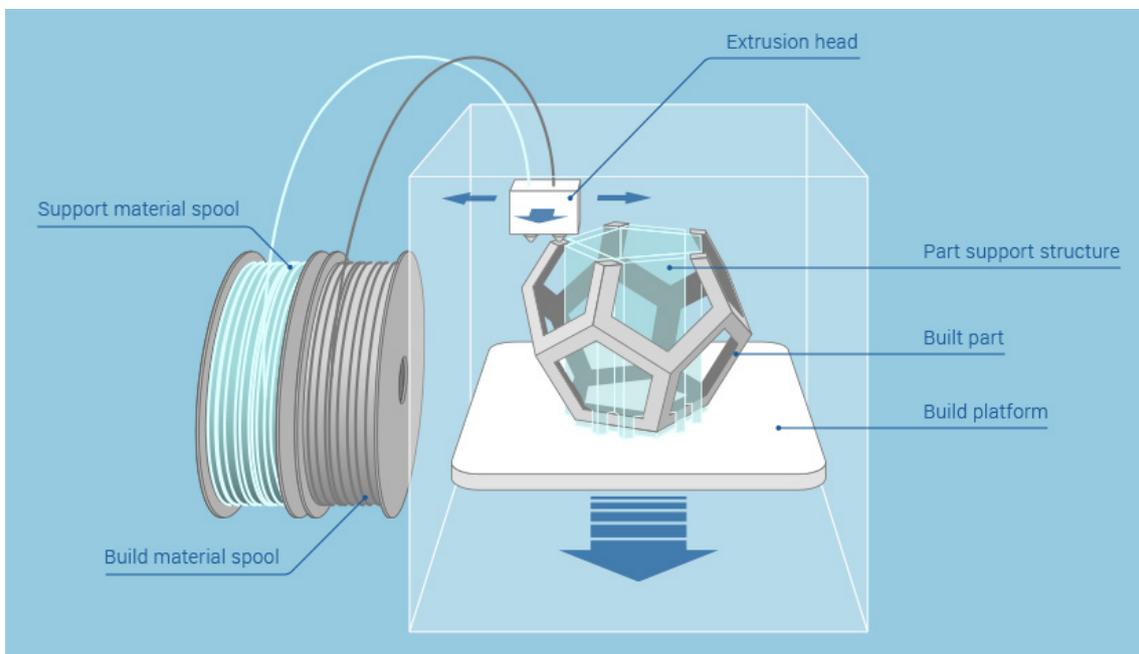
Brevettato all'inizio degli anni '90 da Stratasys, l'FDM (Fused Deposition Modeling) è stato uno dei primi processi di stampa 3D ad arrivare sul mercato dopo la stereolitografia. Grazie alla sua

semplicità di funzionamento, al basso costo e all'ampia selezione di materiali utilizzabili è diventato, a partire dagli anni 2000, la tecnologia additiva più comunemente applicata [3].

Alla scadenza dei brevetti di Stratasys sulle macchine inoltre si è assistito allo sviluppo di stampanti open-source grazie al progetto Rep Rap; queste sono indicate con il termine FFF (Fused Filament Fabrication) e hanno un costo anche di poche centinaia di euro.

Nel processo FDM il pezzo viene costruito strato per strato attraverso l'estrusione di un filamento fuso di un polimero termoplastico su una piattaforma metallica. La base si sposta verso il basso al crescere dell'oggetto, mentre le testine di stampa sono libere di muoversi lungo gli assi  $x$  e  $y$  per disegnare le varie sezioni. È necessario l'uso di supporti per sostenere le parti sporgenti. Essi sono realizzati in un materiale differente rispetto al componente per facilitarne la rimozione; infatti i supporti sono spesso solubili in acqua o altri solventi.

Una rappresentazione del metodo FDM è illustrata nella figura 1.11.

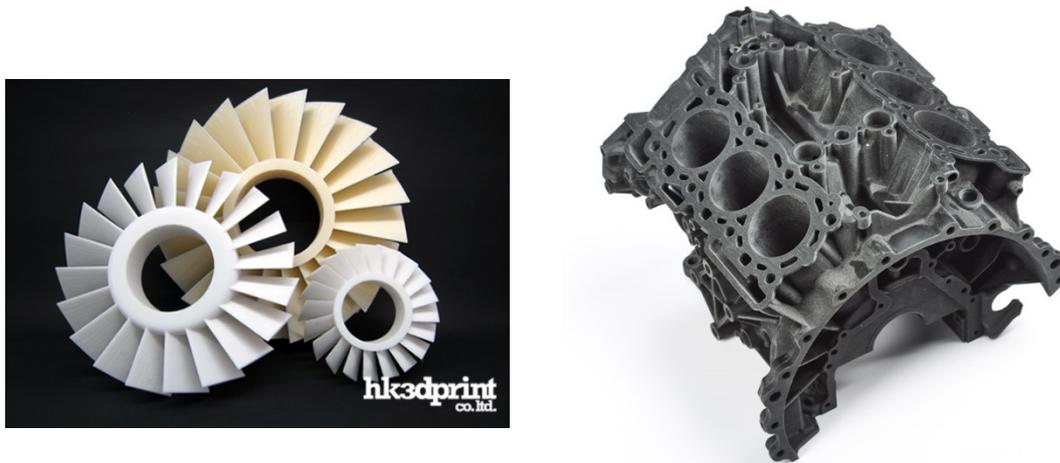


**Figura 1.11:** stampante FDM [18]

Tra gli svantaggi di questa tecnologia si evidenziano la scarsa risoluzione (al massimo 50-100  $\mu\text{m}$ ) e proprietà meccaniche ridotte. In più la finitura superficiale spesso è inadeguata (si distinguono gli strati) e richiede dei post-trattamenti.

L'FDM ha però molte caratteristiche vantaggiose, tra cui la velocità di costruzione molto elevata e la grandissima scelta di materiali: è possibile stampare con tutti i termoplastici esistenti e anche con dei polimeri rinforzati da fibre. Tra i materiali più usati si segnalano: i copolimeri ABS (acrilonitrile-butadiene-stirene), il policarbonato (PC), le poliammidi (PA), l'acido polilattico (PLA), gli elastomeri termoplastici (es. TPU).

Con l'FDM si realizzano sia prototipi funzionali che parti definitive; in figura 1.12 si possono vedere due esempi.



**Figura 1.12:** oggetti stampati tramite FDM: (sx) giranti in ABS M-30 [19];  
(dx) simulacro di un motore V6 in ABS [20]

Un processo simile all’FDM è l’AKF (Arburg-Kunststoff-Freifor-men) che si basa sempre sull’estrusione, ma come materiale di partenza si utilizza un granulato e non un filamento.

Un’altra tecnica basata sull’estrusione di materiale è il direct ink writing (DIW). In questo caso si usano degli inchiostri liquidi o aventi consistenza pastosa che vengono depositati in modo controllato attraverso un ugello, il cui movimento è gestito da un computer. La testina di stampa si sposta nel piano  $xy$  disegnando la sezione e il materiale solidifica velocemente. Il passaggio allo stato solido può avvenire in diversi modi: attraverso l’evaporazione del solvente contenuto nell’inchiostro, grazie a una reazione chimica di fotoreticolazione o a un cambiamento di fase indotto da una variazione di temperatura. Il DIW è un processo rapido e a basso costo che consente di stampare con una notevole quantità di materiali. Tra i più usati si menzionano gli idrogel, le sospensioni colloidali e gli inchiostri polielettrolitici [49]. Questa tecnica viene usata per un grandissimo numero di applicazioni: dalla costruzione di dispositivi microfluidici o microelettromeccanici (MEMS) alla realizzazione di network microvascolari [50].

Passando poi ai processi a letto di polvere, bisogna considerare le tecnologie SLS e SLM già citate in precedenza. Infatti queste tecniche sono molto impiegate in campo industriale per la produzione di prototipi funzionali in plastica, ma si possono produrre anche pezzi finiti di ottima qualità.

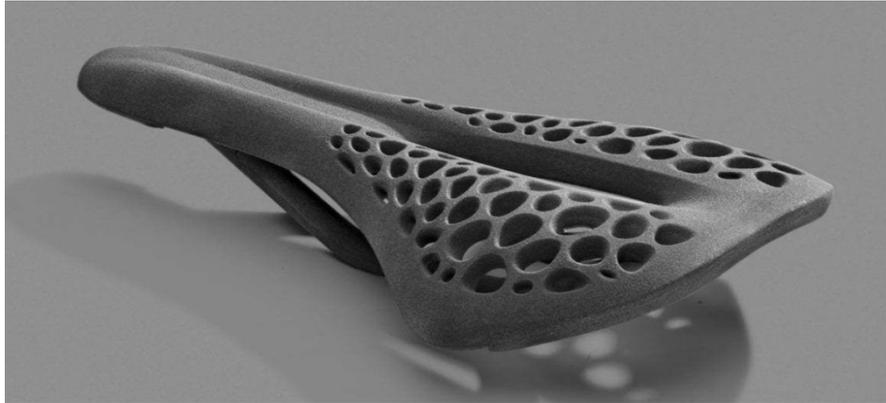
Nell’SLS le polveri di un polimero termoplastico, poste in una camera sotto azoto riscaldata, vengono sinterizzate per mezzo di un fascio laser, creando la sezione voluta e facendola aderire alla sottostante. Al termine di uno strato un rullo preleva la polvere, la sparge in modo uniforme e il laser ricomincia il suo lavoro.

Purtroppo non è possibile conseguire un’elevata accuratezza della parte in quanto questa caratteristica è limitata dalla dimensione delle particelle (50-80  $\mu\text{m}$ ).

Una volta finita la costruzione dell’oggetto esso rimane imprigionato nel letto di polvere e può essere rimosso solamente dopo il suo raffreddamento, altrimenti rischia di deformarsi. La polvere non sinterizzata può essere riciclata quasi totalmente.

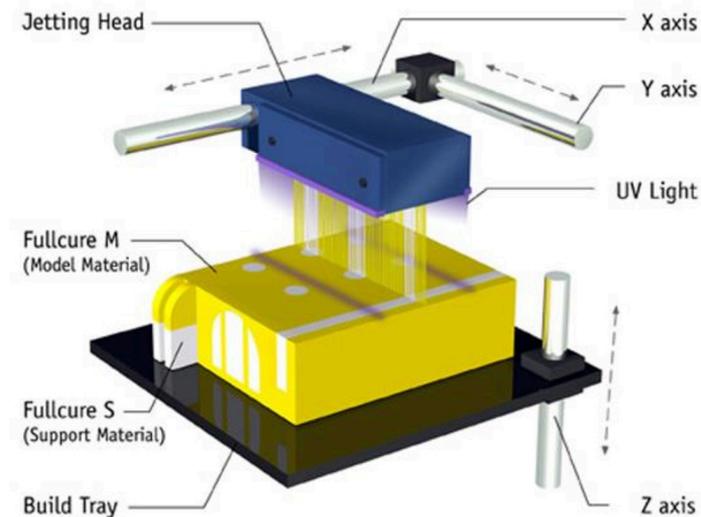
Il pezzo spesso non necessita di finiture ulteriori e inoltre non sono mai presenti i supporti, al contrario dell'FDM.

Il principale limite di questa tecnologia è sicuramente la ridotta scelta di materiali, che però sono in grado di assicurare buone proprietà meccaniche. Tra i più utilizzati ci sono il nylon 12 e il nylon 11, ma è possibile anche l'uso di poliammidi rinforzate con fibre di vetro o di carbonio per ottenere componenti più rigidi e resistenti. In figura 1.13 è mostrato un esempio di oggetto in nylon stampato con SLS.



**Figura 1.13:** prototipo in nylon di una sella realizzato con SLS [21]

Per quanto riguarda i sistemi a getto d'inchiostro (inkjet) bisogna dire che esistono due tecnologie molto simili: la Polyjet, di proprietà di Stratasys, e la Project, sviluppata da 3D Systems. Entrambe si basano sulla deposizione selettiva di inchiostri fotopolimerizzabili mediante delle testine di stampa dotate di lampade UV; le testine si spostano nel piano  $xy$  rilasciando centinaia di microgocce nelle zone designate. La resina termoindurente, già riscaldata, viene fatta solidificare rapidamente subito dopo essere stata deposta. Una volta realizzato lo strato, la piattaforma si abbassa e il processo si ripete. La figura 1.14 illustra il funzionamento di una stampante Polyjet.



**Figura 1.14:** macchina Polyjet [22]

Tra le tecnologie che sfruttano i polimeri quelle a getto d'inchiostro sono indubbiamente le più costose, ma assicurano anche numerosi vantaggi.

Per prima cosa si può stampare direttamente in più colori il pezzo, che inoltre non necessita di alcun trattamento di finitura superficiale; infatti la risoluzione è elevata e può arrivare fino a 13  $\mu\text{m}$  lungo l'asse z.

È possibile stampare contemporaneamente con 3 inchiostri di diversa composizione: questo permette di ottenere oggetti multi-materiale che possiedono la plastica più adatta alla funzione della zona considerata; per esempio le impugnature possono essere realizzate in plastiche piacevoli al tatto (figura 1.15). Anche se sono indispensabili, i supporti si possono costruire usando polimeri solubili in acqua per agevolarne la rimozione.

Infine la sicurezza d'uso di questo tipo di stampanti è ottima poiché non si viene mai a contatto con la resina fotopolimerica che viene venduta in cartucce stagne.



**Figura 1.15:** case stampato tramite Polyjet: le parti nere sono realizzate in un materiale simil-gomma che agevola la presa dell'oggetto [23]

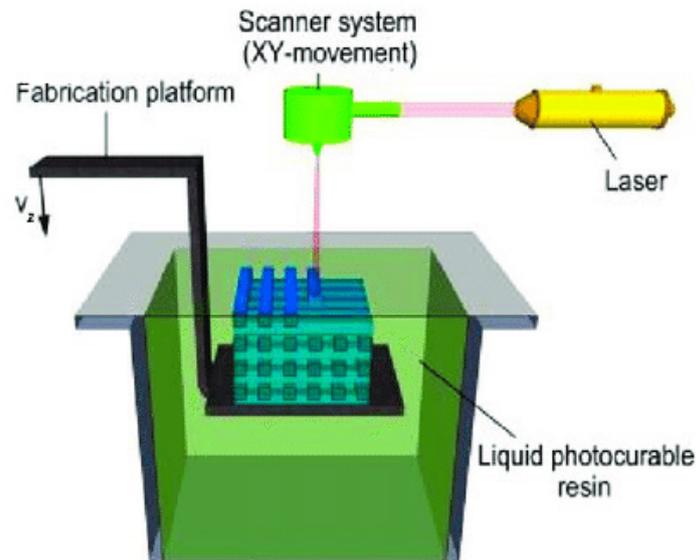
L'ultima categoria di processi additivi considerata è quella basata sulla fotopolimerizzazione in vasca. Le tecniche sono contraddistinte da questa caratteristica: il materiale di partenza (la resina liquida) viene posto in un contenitore e fatto solidificare selettivamente grazie all'esposizione ad una radiazione luminosa nel campo dell'ultravioletto o visibile. Nelle zone illuminate si innesca un processo di polimerizzazione a catena e reticolazione che porta alla creazione della sezione e infine dell'oggetto tridimensionale solido.

I polimeri impiegati sono termoindurenti: si usano principalmente resine acriliche ed epossidiche.

Il primo processo messo a punto è stato quello stereolitografico (SLA), utilizzato in campo industriale già a partire dalla metà degli anni '80. La stampante può essere di due tipi: top-down o bottom-up.

Nel primo tipo la piattaforma si abbassa e si immerge nella resina, che deve bagnare la superficie superiore del pezzo. Dopo aver atteso un certo tempo si solleva la piattaforma, si livella la resina con una lama apposita e si riposiziona il pezzo in modo che lo strato superiore sia ricoperto da un film liquido di spessore uniforme prestabilito. Eseguita questa operazione il laser UV comincia a scansionare punto per punto e a "disegnare" l'immagine della sezione facendo reagire e solidificare la resina. Una volta completato lo strato i passaggi descritti vengono ripetuti.

In figura 1.16 si può vedere la struttura di una macchina stereolitografica top-down. Si nota come il laser e il sistema di scansione a specchi, che permette di muovere il fascio lungo gli assi  $x$  e  $y$ , sono posizionati sopra la vasca con il fotopolimero.



**Figura 1.16:** apparato stereolitografico top-down [24]

Nelle stampanti bottom-up invece il laser e il dispositivo a specchi sono collocati sotto la vasca e l'illuminazione avviene dal basso attraverso il fondo del contenitore, che deve essere trasparente alla radiazione luminosa. Il pezzo cresce capovolto rimanendo attaccato alla piattaforma che, al

completamento di uno step, si solleva e si riposiziona ad un'altezza pari allo spessore dello strato impostato.

Una delle maggiori problematiche di questa categoria di stampanti è il distacco del pezzo dalla piattaforma durante la stampa. Per cercare di mitigare questo fenomeno si riveste la base della vasca con uno strato antiaderente che serve a impedire l'adesione della resina solida. Nonostante venga adottato questo accorgimento, le dimensioni massime dei pezzi devono essere ridotte rispetto alle macchine top-down.

Le macchine bottom-up hanno un costo decisamente inferiore e inoltre necessitano di un minor quantitativo di resina, al contrario delle macchine top-down, dove si deve riempire completamente la vasca.

In ogni caso, dopo la conclusione della costruzione si procede sempre alla pulizia del componente dalla resina non reagita utilizzando un solvente apposito.

Si effettua poi un trattamento successivo in un forno UV per completare la reticolazione della resina e assicurare quindi un'isotropia delle proprietà meccaniche. Questo consente di incrementare anche la resistenza e la durezza, ma purtroppo infragilisce il materiale.

Per quanto riguarda i supporti, sono indispensabili nella stereolitografia. Normalmente si cerca di minimizzarne l'impiego in quanto sono realizzati nello stesso materiale del componente e vanno quindi rimossi manualmente.

In termini di risoluzione, accuratezza dimensionale, tolleranze e rugosità la tecnica stereolitografica garantisce eccellenti risultati: spesso non si deve ricorrere a lavorazioni di finitura.

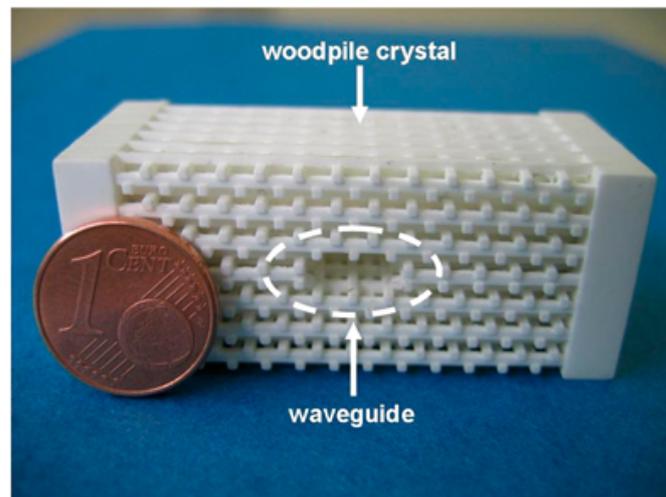
Le applicazioni sono moltissime: prototipazione rapida, modelli visivi, modelli per test di montaggio, produzione di piccole parti complesse, modelli per la replicazione siliconica, modelli a perdere per la microfusione. Nella figura 1.17 sono mostrati alcuni oggetti prodotti con stereolitografia.



**Figura 1.17:** (sx) modelli dell'arcata dentale completa per protesica [25];  
(dx) pattern per la microfusione di gioielli [26]

È possibile anche ottenere dei componenti in materiale ceramico utilizzando delle formulazioni fotoreticolabili caricate con elevate quantità di particelle solide. In questo caso il processo prende il

nome di CSL (direct ceramic stereolithography). L'oggetto ottenuto viene posto in forno per completare l'indurimento della resina e ricavare quindi il verde ceramico, che successivamente deve essere sinterizzato ad alta temperatura. Attraverso CSL sono stati fabbricati dispositivi in allumina, zirconia, idrossiapatite e carbonitruro di silicio [27]. Un esempio è riportato in figura 1.18: si tratta di una guida per microonde.



**Figura 1.18:** reticolo in zirconia ( $ZrO_2$ ) con guida per microonde realizzato con CSL [28]

Certamente la SLA è una tecnologia che ha come suo punto di forza la precisione e la qualità del pezzo realizzato: con la micro-stereolitografia in particolare si è riusciti a raggiungere anche risoluzioni nel piano fino a  $5 \mu m$  [24]. Questo è dovuto al fatto che la risoluzione sia legata al diametro del fascio laser (spot-size), un parametro che può raggiungere facilmente dimensioni di pochi micrometri. Ma, poiché la scansione avviene punto per punto durante la costruzione, i tempi di stampa risultano enormemente lunghi se l'area dello spot è molto piccola.

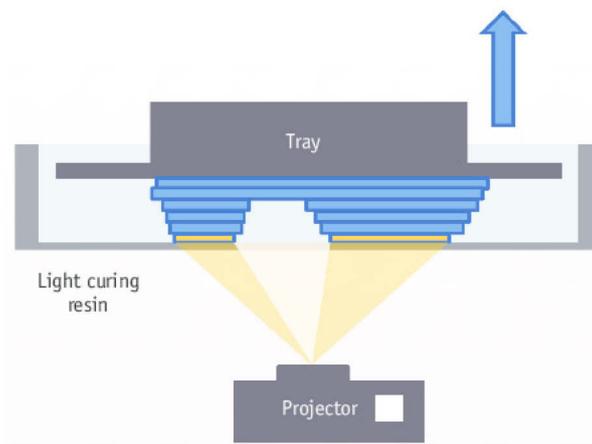
Per questo motivo sono stati ideati nuovi sistemi di *vat photopolymerization* che garantiscono migliori prestazioni in termini di velocità di fabbricazione. Le due tecniche derivate dalla SLA e che al giorno d'oggi risultano disponibili sul mercato sono la DLP e la CLIP.

La DLP (Digital Light Processing) è una tipologia di stampante che si differenzia dalle precedenti macchine stereolitografiche per via della modalità d'illuminazione. Infatti, non sono presenti laser e sistema di scansione, ma un proiettore avente una particolare struttura. Esso è basato su un dispositivo chiamato DMD (Digital Micromirror Device). Il DMD è formato da milioni di microspecchi il cui movimento è controllato elettronicamente dal sistema. A seconda di come sono ruotati, gli specchi riflettono la luce UV o visibile proveniente da un LED (Light Emitting Diode). Ognuno di essi corrisponde a un pixel dell'immagine che si va a proiettare.

La sezione viene quindi esposta alla luce tutta nello stesso momento e non un punto per volta: ciò porta ad una notevole riduzione dei tempi di costruzione.

La presenza del proiettore pone però un limite alla risoluzione massima di questo tipo di stampanti: gli specchi del DMD non possono avere dimensioni di pochi micrometri per motivi realizzativi e ottici. La migliore risoluzione disponibile sul piano  $xy$  è pari a circa  $25\ \mu\text{m}$  [3].

In figura 1.19 è possibile osservare lo schema di una stampante DLP bottom-up. Tipicamente queste sono macchine da banco aventi volumi di lavoro ridotti ( $100\ \text{X}\ 100\ \text{X}\ 100\ \text{mm}^3$ ).



**Figura 1.19:** stampante DLP bottom-up [29]

Le stampanti dotate di proiettore presentano quasi sempre la struttura mostrata nella figura 1.19: questo tipo di funzionamento aiuta a ridurre il problema dell'inibizione da ossigeno descritto al paragrafo 1.4.1. La resina che polimerizza infatti si trova sul fondo della vasca e ha un minor contatto con l'aria [1] [3].

Anche nel processo DLP è opportuno, come nella SLA, effettuare un post-processing in forno UV al fine di consolidare la parte.

Purtroppo si rendono necessari i supporti, che sono fatti con lo stesso materiale del componente e devono essere rimossi meccanicamente.

I materiali lavorabili con DLP rientrano nella stessa categoria di quelli impiegati nella stereolitografia: sono resine termoindurenti acriliche o epossidiche.

Una delle applicazioni più significative della DLP riguarda la stampa di polimeri precursori, che vengono in seguito pirolizzati per ottenere dei componenti ceramici ad elevata complessità geometrica. I monomeri di partenza sono costituiti da un'ossatura inorganica (silossani, silazani ecc.) e contengono inoltre dei gruppi acrilici, metacrilici, vinilici ecc. che li rendono adatti a un processo di fotoreticolazione.

I tempi di fabbricazione dei manufatti ceramici sono inferiori e le proprietà meccaniche e microstrutturali migliori rispetto alle tecniche additive basate sull'uso di polveri, come evidenziato da Eckel et al. [30]. In aggiunta l'impiego dei polimeri precursori ha permesso di aumentare notevolmente la quantità di materiali ceramici ottenibili attraverso la stampa 3D.

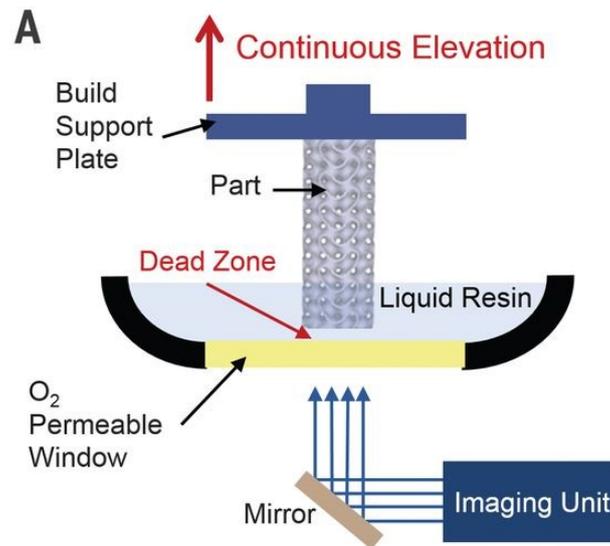
Usando stampanti DLP si possono ottenere, ad esempio, elementi ad elevata trasparenza (figura 1.20) grazie ad inchiostri sol-gel ibridi (organici-inorganici) ad elevato contenuto di silice [31]. Inoltre, gli oggetti finiti come quello in figura 1.20 presentano un'ottima resistenza meccanica e stabilità termica.



**Figura 1.20:** struttura reticolare trasparente stampata con DLP [31]

Una nuova variante della DLP è la CLIP (Continuous Liquid Interface Production). Il processo è stato messo a punto e descritto per la prima volta nel 2015 da DeSimone et al. [32]; nonostante sia molto recente esistono già in commercio i macchinari e le resine prodotti dall'azienda Carbon3D. La CLIP sfrutta il fenomeno dell'inibizione dovuto all'ossigeno. Questo elemento è in grado di spegnere le specie attive secondo diversi meccanismi e quindi in sua presenza la reticolazione della resina si blocca.

La figura 1.21 rappresenta lo schema di funzionamento della CLIP. La stampante, per mezzo di una membrana permeabile all'ossigeno, riesce a mantenere un film liquido sul fondo della vaschetta; questo film impedisce che il pezzo solido rimanga attaccato alla vasca e permette alla piattaforma di alzarsi continuamente mentre la parte si forma progressivamente nelle zone illuminate dal proiettore.



**Figura 1.21:** processo CLIP [32]

Poiché è consentito rimuovere l'innalzamento e l'abbassamento della base nel passaggio da uno strato al successivo, si eliminano tutti i possibili problemi del processo DLP relativi alla cattiva redistribuzione della resina e si accorciano notevolmente i tempi di stampa. Infatti, la CLIP presenta velocità di costruzione che sono anche cento volte superiori rispetto alle altre tecniche stereolitografiche.

Nonostante i vantaggi descritti precedentemente questa tecnologia non risulta pienamente sfruttabile poiché la scelta di materiali utilizzabili è ancora molto ristretta. Infatti le resine devono avere caratteristiche specifiche sia dal punto di vista reologico che chimico e, visto il recente debutto delle stampanti CLIP, sono ancora in fase di studio. Oltre a ciò bisogna dire che la risoluzione massima raggiungibile (75  $\mu\text{m}$  circa) è nettamente inferiore rispetto alla SLA e alla DLP [3] e i costi dei macchinari sono elevatissimi.

Ricapitolando quanto detto finora sui metodi di fotopolimerizzazione in vasca, possiamo concludere che la DLP è la tipologia di stampante che offre il miglior compromesso tra precisione, risoluzione, qualità dei pezzi e costi delle attrezzature: sono disponibili ad esempio stampanti da banco ad un costo di poche migliaia di euro e risulta impiegabile una grande varietà di materiali.

Per i motivi esposti si è deciso di utilizzare una stampante DLP per lo svolgimento di questo lavoro di tesi.

### 1.3.3.1 Composizione di una miscela fotopolimerizzabile per DLP

Le formulazioni da usare nella DLP devono contenere diversi componenti. In questo capitolo si fornirà una breve descrizione degli elementi base presenti in una resina stampabile.

Naturalmente è possibile valutare l'inserimento nella miscela di prodotti aggiuntivi, a seconda delle proprietà desiderate nell'oggetto finale: ad esempio cariche metalliche o ceramiche per il rinforzo, plasticizzanti, stabilizzatori, agenti reticolanti ecc.

Gli ingredienti principali di una miscela fotopolimerizzabile sono cinque:

- Oligomeri/monomeri

Questi sono le unità base che andranno a costituire il reticolo solido finale. Sono delle specie che contengono almeno un gruppo funzionale reattivo. Se però si vuole generare un network tridimensionale e non una catena polimerica lineare, è necessario che il monomero sia multifunzionale (almeno bifunzionale). Tanto maggiore è la funzionalità, tanto maggiore sarà la reattività del monomero in quanto avrà una maggiore possibilità di formare legami. Le sostanze più utilizzate sono solitamente acrilati o metacrilati: contengono un gruppo vinilico che permette reazioni di addizione radicalica al doppio legame. La composizione chimica e struttura devono essere valutate attentamente in fase di selezione poiché dettano quelle che saranno le proprietà meccaniche, termiche, funzionali del materiale definitivo.

Gli oligomeri utilizzati possono avere un peso molecolare variabile. È importante tenere in considerazione questo parametro. La viscosità della resina è infatti direttamente proporzionale alla lunghezza della catena oligomerica; se è troppo elevata la formulazione può distribuirsi in modo non ottimale durante l'operazione di stampa. Al fine di ridurre la viscosità si possono introdurre nella miscela dei plasticizzanti.

- Solvente o diluente reattivo

Ha il compito di solubilizzare tutti i componenti con l'obiettivo di produrre una miscela omogenea. La solubilizzazione degli oligomeri può risultare particolarmente difficoltosa nel caso in cui questi abbiano già in partenza un peso molecolare troppo elevato. Per questo motivo, e per avere la giusta viscosità, è importante scegliere con cura il solvente e la sua concentrazione. Tra i solventi di uso più comune si citano l'acetone e l'acetoneitrile.

Se si usano solventi che prendono anche parte alla reazione chimica di reticolazione si parla di diluenti reattivi.

- Fotoiniziatore

La molecola del fotoiniziatore è in grado di generare delle specie attive che rendono possibile la partenza della reazione chimica di fotoreticolazione. Queste specie si formano in seguito all'assorbimento di fotoni con una determinata lunghezza d'onda.

È fondamentale, quindi, tener conto dello spettro di assorbimento del fotoiniziatore in fase di selezione. Esistono fotoiniziatori che assorbono solo a basse lunghezze d'onda (200-350 nm), mentre altri mantengono una buona assorbanza anche in campo visibile (oltre i 400 nm).

Inoltre la concentrazione di questo elemento deve essere sufficientemente elevata affinché si possa raggiungere un grado di polimerizzazione della resina significativo. Normalmente la concentrazione corretta viene trovata procedendo in modo sperimentale: essa si colloca in un range che va dallo 0,1 al 5,0 wt.% dei monomeri.

Infine, per una buona riuscita della stampa, è necessario assicurarsi che questo componente si dissolva completamente all'interno della formulazione.

Le varie tipologie di fotoiniziatori saranno descritte al paragrafo 1.4.

#### – Inibitore

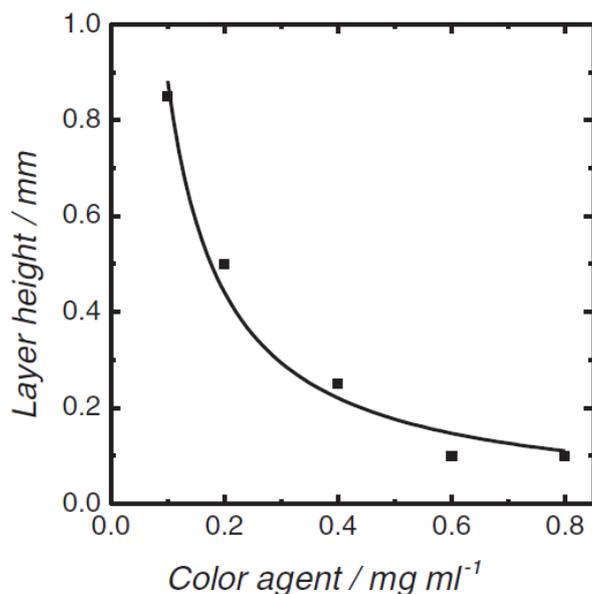
Una sostanza che ha la funzione di ostacolare la polimerizzazione nelle aree non illuminate. I radicali possono infatti arrivare in zone in cui non si vuole che avvenga la reticolazione; la molecola dell'inibitore è capace di spegnere la specie radicalica arrestando quindi la reazione. L'aggiunta di questo ingrediente serve pertanto a incrementare la qualità e la precisione dell'oggetto realizzato.

#### – Colorante (dye)

I coloranti sono molecole in grado di assorbire la radiazione luminosa, conferendo un colore al materiale in cui sono inserite. Vengono aggiunti alle resine per DLP per due motivi. Il primo è quello di regolare la profondità di penetrazione della luce: da essa infatti dipende la risoluzione lungo l'asse  $z$  (spessore dello strato). La seconda funzione è quella di contrastare i fenomeni di scattering che possono far arrivare la radiazione in zone al di fuori del volume del pezzo e far iniziare la reticolazione.

È importante scegliere con cura la concentrazione del dye: quanto più è elevata, tanto più si riduce la capacità della radiazione di arrivare in profondità, col rischio di annullare del tutto la polimerizzazione. Bisogna inoltre tenere in considerazione che, per avere un determinato spessore, si deve anche impostare la dose (pari al tempo d'illuminazione per l'intensità della luce) corretta in relazione alla percentuale e al tipo di dye scelto.

Dal grafico in figura 1.22 si può notare come varia l'altezza dello strato in funzione della concentrazione del colorante (Sudan1) [33]: la curva ha un andamento iperbolico.



**Figura 1.22:** altezza dello strato in funzione della concentrazione del dye [33]

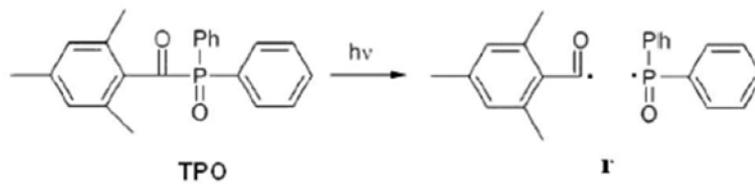
## 1.4 Accenni di fotopolimerizzazione

Come già evidenziato nel paragrafo 1.3.3, la fotopolimerizzazione è alla base del funzionamento delle stampanti SLA, DLP o CLIP. Essa porta alla formazione di un reticolo polimerico a partire da monomeri o oligomeri inseriti all'interno di una formulazione. Questa particolare reazione viene iniziata grazie all'esposizione ad una fonte di luce (UV o visibile) che causa la formazione di specie attive che, nella maggior parte dei casi, sono di tipo radicalico o cationico. Ciò dipende naturalmente dalla tipologia di fotoiniziatore scelto.

I processi più diffusi, che si verificano anche nelle resine impiegate in questo lavoro di tesi, sono quelli di fotopolimerizzazione radicalica. In seguito si andranno quindi a descrivere le varie categorie di fotoiniziatori radicalici e una generica reazione di addizione radicalica.

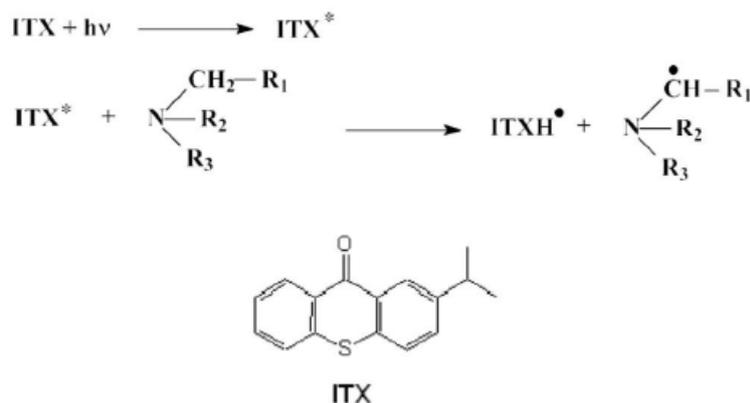
I fotoiniziatori si dividono principalmente in due categorie:

- Norrish I: sono delle sostanze monomolecolari in cui, in conseguenza dell'assorbimento di un fotone UV/visibile, si verifica la rottura omolitica di uno o più legami, che porta alla generazione di radicali liberi. In figura 1.23 è mostrato un esempio.



**Figura 1.23:** fotolisi dell'Irgacure TPO [34]

- Norrish II: sono delle sostanze che hanno bisogno di una seconda molecola (co-iniziatore) per svolgere la loro funzione. Tipicamente si tratta di composti appartenenti alla classe dei benzofenoni o dei tioxantoni: quando assorbono la luce passano allo stato eccitato e sono in grado di strappare un atomo di idrogeno o un elettrone al co-iniziatore (per esempio un'ammina). È il radicale derivato dall'ammina ad iniziare poi la reazione di polimerizzazione. La figura 1.24 rappresenta con un esempio il meccanismo di funzionamento spiegato.



**Figura 1.24:** reazioni che coinvolgono l'ITX in seguito all'assorbimento di luce [34]

Si possono anche aggiungere alla miscela delle sostanze sensibilizzanti che riescono ad assorbire energia a lunghezze d'onda superiori rispetto a quelle del fotoiniziatore, ampliando quindi il suo spettro. L'energia viene poi ceduta al fotoiniziatore permettendo al sensibilizzante di ritornare al suo stato fondamentale.

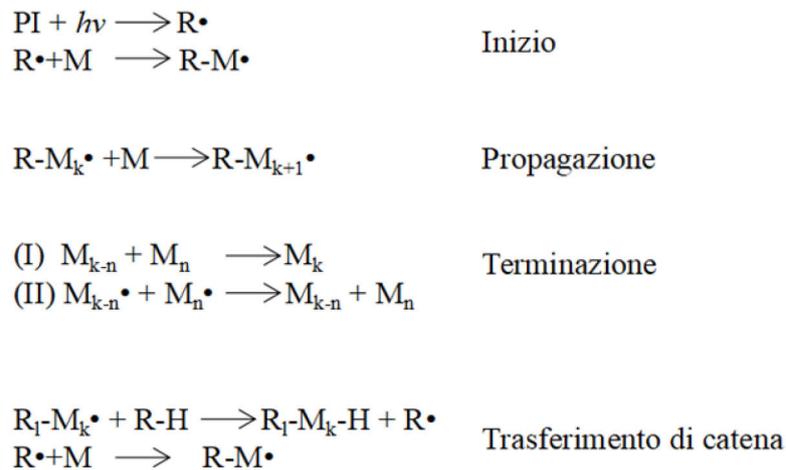
Una volta che è avvenuta la formazione dei radicali, questi reagiscono con i monomeri e la poliaddizione avanza molto velocemente con una cinetica a catena. Durante lo step di propagazione il peso molecolare raggiunge il suo valore massimo. In seguito possono succedere due cose: il radicale può trasferirsi dalla catena oppure può verificarsi la terminazione.

La terminazione del macroradical può avvenire in tre modi:

- Accoppiamento di due catene: il peso molecolare aumenta notevolmente.

- Disproporzione: avviene l'estrazione di idrogeno da una catena a un'altra; avremo una catena satura e una insatura.
- Combinazione di un macroradicale con il fotoiniziatore (è un evento molto raro).

Quanto detto è schematizzato dalla figura 1.25.



**Figura 1.25:** Reazione di fotopolimerizzazione radicalica

### 1.4.1 Inibizione da ossigeno

L'ossigeno molecolare ( $O_2$ ) è una specie bi-radicalica a causa della sua configurazione elettronica. Essa è in grado di reagire con la molecola del fotoiniziatore o direttamente con i radicali, determinando un rallentamento del processo di reticolazione.

La figura 1.26 mostra le reazioni di inibizione che possono avvenire durante la polimerizzazione radicalica. Quando il fotoiniziatore si trova in uno stato eccitato e reagisce con l'ossigeno torna allo stato fondamentale, perdendo la capacità di generare delle specie attive. Il numero di catene iniziate diminuisce e di conseguenza cala la velocità di reazione.

Se invece l'ossigeno si lega a un radicale forma un radicale perossido, che ha una reattività molto bassa. La propagazione si arresta: la catena cessa di crescere.

L'inibizione da ossigeno è un problema che si verifica frequentemente quando le resine reagiscono a contatto con l'aria, come succede ad esempio nelle stampanti stereolitografiche o DLP.

### QUENCHING REACTION



### SCAVENGING REACTION



strong  
propagating  
radical

weak  
propagating  
radical

**Figura 1.26:** reazioni di inibizione causate dall'ossigeno



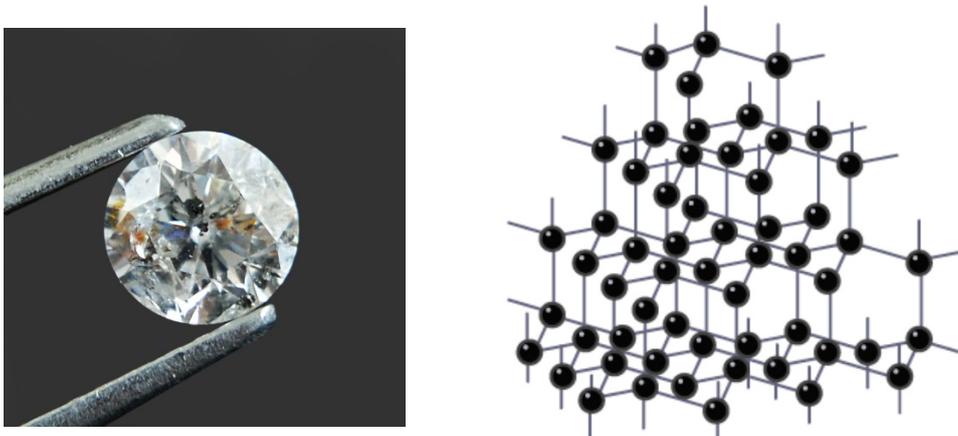
## 2 Materiali carboniosi

Il carbonio è uno degli elementi più abbondanti sulla Terra: è alla base della chimica organica e della vita. La sua importanza è dovuta all'abilità nel creare legami con molti elementi diversi oltre che con se stesso; ciò permette a questo elemento di dar vita a un grandissimo numero composti e di materiali molto diversi tra loro. Tra questi, una categoria molto particolare è quella dei materiali carboniosi, cioè formati esclusivamente da carbonio.

Il carbonio è un elemento tetravalente e ha la possibilità di formare tre tipologie di orbitali ibridi:  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ . L'ibridazione determina il numero di legami e la loro disposizione nello spazio: ciò implica che si possono ottenere strutture carboniose completamente differenti.

Esistono quindi molte forme allotropiche del carbonio, alcune presenti in natura, altre create in laboratorio che mostrano proprietà fisiche, chimiche, meccaniche variabili.

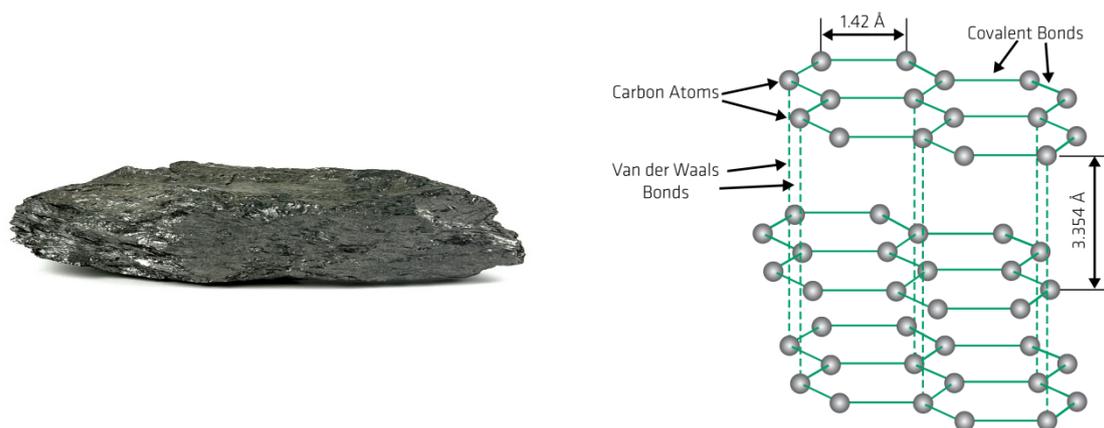
Il diamante è un solido covalente che presenta un reticolo cristallino continuo cubico o esagonale. Ogni carbonio è ibridato  $sp^3$  ed è legato ad altri 4 atomi uguali, disposti sui vertici di un tetraedro, con dei legami covalenti singoli. In figura 2.1 viene mostrata la struttura del diamante ed il suo aspetto alla vista. Questo materiale completamente trasparente è il più duro fra tutti quelli esistenti in natura. Inoltre, è un ottimo conduttore di calore ma un pessimo conduttore elettrico. Viene utilizzato nel campo della gioielleria ma anche in campo industriale come materiale abrasivo.



**Figura 2.1:** (sx) diamante da 0,66 carati [35]; (dx) reticolo cristallino del diamante [36]

Nella grafite il carbonio presenta ibridazione  $sp^2$ . Per questo motivo il materiale ha una struttura completamente diversa dal diamante (figura 2.2): è costituita da piani in cui gli atomi sono disposti in modo esagonale (struttura a nido d'ape). I vari piani sono impilati secondo la sequenza ABABAB con uno sfalsamento tra piani adiacenti. Gli strati sono tenuti insieme da deboli legami di Van der Waals, motivo per cui riescono a slittare facilmente gli uni rispetto agli altri. Per via di questa caratteristica la grafite viene spesso utilizzata come lubrificante solido.

Essa presenta anche una buona conducibilità elettrica: ciò è dovuto all'ibridazione del carbonio che comporta la presenza di legami  $\pi$  delocalizzati, con maggiore mobilità elettronica. Questa proprietà ha portato all'impiego della grafite nella realizzazione di elettrodi per svariate applicazioni. Questo materiale mostra nel complesso una bassissima conducibilità termica per via della sua struttura multiplanare; considerando invece i singoli piani la conduzione del calore rimane ottima. In figura 2.2 viene mostrato un minerale di grafite: si nota che, a differenza del diamante, è opaco.



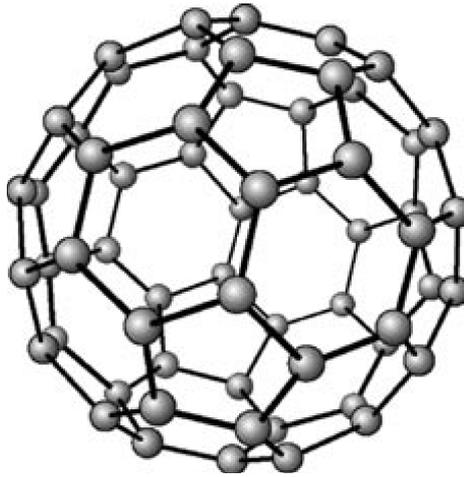
**Figura 2.2:** (sx) minerale di grafite [37]; (dx) struttura esagonale della grafite [38]

Un'altra forma allotropa in cui si ritrova solamente carbonio  $sp^2$  è quella dei fullereni. Il capostipite di questa famiglia di materiali è il buckminsterfullerene ( $C_{60}$ ), scoperto nel 1985 da Curl, Kroto e Smalley; fu ottenuto in seguito all'evaporazione via laser di atomi di carbonio dalla grafite, poi fatti condensare in atmosfera inerte.

Questo composto prende il nome dall'architetto R. Buckminster Fuller che progettò nel 1967 una struttura simile per forma al  $C_{60}$  per i padiglioni espositivi dell'Expo di Montreal.

La molecola (mostrata in figura 2.3) è una gabbia icosaedrica trunca la cui superficie è costituita da 20 esagoni e 12 pentagoni. I doppi legami sono collocati solamente lungo i lati degli esagoni e alcuni legami  $sp^2$  sono leggermente ruotati per consentire la formazione dei pentagoni e dunque riuscire ad avere una struttura chiusa.

Le varie molecole di fullerene interagiscono fra di loro grazie a legami secondari (Van der Waals). Sono molto stabili e riescono a mantenere la loro forma anche se sottoposte a pressioni elevate (maggiori di 1000 atm). Sono state create anche molecole chiuse più grandi del  $C_{60}$  come, ad esempio, il  $C_{70}$ ,  $C_{240}$ ,  $C_{540}$ .

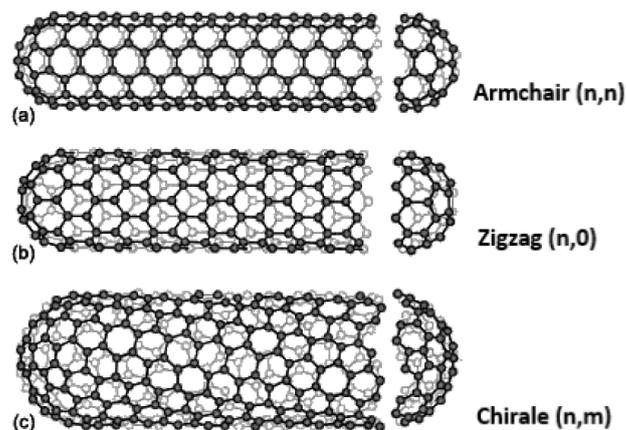


**Figura 2.3:** molecola di buckminsterfullerene ( $C_{60}$ ) [39]

Nel 1991 Iijima scopre delle nuove strutture a base di carbonio sugli elettrodi di grafite colpiti da scariche elettriche ad arco. A queste viene dato il nome di nanotubi poiché sono dei cilindri di diametro nanometrico aventi una lunghezza massima pari a pochi micron. Le loro pareti sono costituite da atomi di carbonio disposti a esagono, in maniera analoga a quanto si verifica nella grafite. Infatti i nanotubi si possono idealmente costruire arrotolando dei piani grafitici: la loro struttura è rappresentata da un vettore chirale che ne indica la direzione di arrotolamento.

Si distinguono tre tipologie di strutture in base al valore delle due componenti del vettore: armchair, zigzag e chirale (figura 2.4).

La struttura influenza le proprietà elettroniche: possiamo avere dei nanotubi con comportamento metallico o semiconduttore con gap variabile.



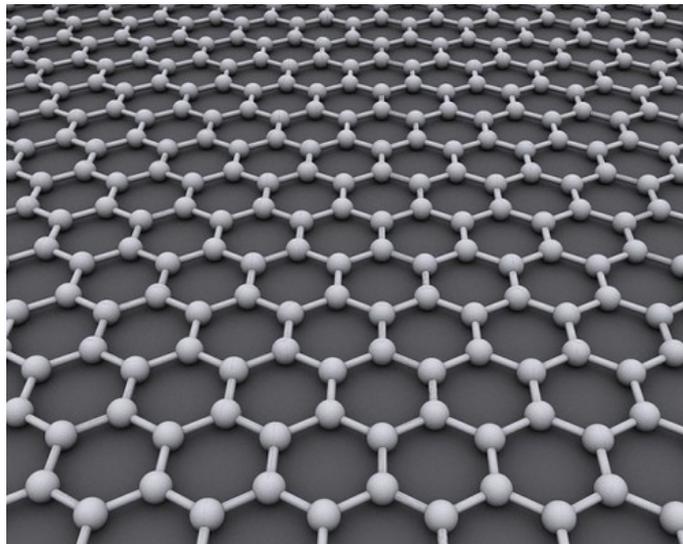
**Figura 2.4:** strutture dei nanotubi di carbonio [40]

Esistono diverse tipologie di nanotubi: inizialmente furono identificati i multi-walled, costituiti da più cilindri inseriti uno dentro l'altro. Qualche anno più tardi furono ottenuti con arc discharge, utilizzando degli appositi catalizzatori metallici, i single-walled.

Le estremità dei nanotubi possono essere chiuse o aperte; come si osserva dalla figura 2.4 la chiusura può avvenire attaccando al nanotubo una molecola aperta di fullerene.

Le proprietà di questi nanomateriali sono molto interessanti: hanno un elevatissimo modulo elastico (fino a 1000 GPa) e resistenza a trazione (50-100 GPa). Inoltre sono stabili termicamente, chimicamente e conducono ottimamente sia dal punto di vista termico che elettrico. Perciò si possono impiegare sia per rinforzare matrici, creando dei nanocompositi, sia per costruire dei cammini conduttivi all'interno di polimeri, con l'intento di fabbricare degli elettrodi [41].

Un nuovo allotropo del carbonio, il grafene, è stato scoperto solo nel 2004 da Novoselov e Geim. Questo materiale è bidimensionale, composto da un solo piano di atomi con ibridazione  $sp^2$ : la struttura esagonale che si osserva è quindi identica a quella dei piani grafitici (figura 2.5). Infatti, il grafene può essere facilmente isolato con la tecnica scotch-tape: si deposita la grafite su un foglio di carta con una matita e poi si impiega del nastro adesivo per separare i vari strati più volte.



**Figura 2.5:** reticolo 2D del grafene [42]

A causa dello spessore atomico e del reticolo esagonale le proprietà di questo materiale sono straordinarie: presenta una resistenza meccanica superiore al diamante, ma allo stesso tempo è estremamente flessibile. In aggiunta è otticamente trasparente alla radiazione UV, visibile e infrarossa [43], oltre ad essere uno dei migliori conduttori di calore ed elettricità conosciuti. Per questo motivo il grafene è al centro di moltissimi studi che prevedono la sua applicazione per fabbricare microchip e celle solari di nuova generazione o schermi touch pieghevoli [44].

Rimane comunque complicato produrre il grafene in grandi quantità, nonostante siano state sviluppate negli anni molte tecniche diverse che usano un approccio top-down (a partire dalla grafite) o bottom-up (a partire da precursori carboniosi).

## **2.1 Materiali carboniosi ottenuti da precursori**

Le forme allotrope del carbonio presenti in natura sono il diamante e la grafite. La prima è estremamente rara, mentre la seconda è decisamente più abbondante e viene estratta da molte miniere collocate in tutto il mondo. Anche se il costo della grafite come materia prima è contenuto, questo materiale risulta molto complicato da formare. Infatti, presenta una temperatura di fusione elevatissima (superiore a 4000 °C in ambiente inerte [45]): tutti i processi di fusione sono impraticabili; anche i processi di sinterizzazione richiederebbero temperature molto alte per dare dei risultati soddisfacenti in termini di proprietà del materiale. Le lavorazioni all'utensile sono da escludere poiché, come già evidenziato nel paragrafo precedente, la grafite tende a sfaldarsi e fratturarsi molto facilmente parallelamente ai piani esagonali.

A partire dagli anni '60 del secolo scorso quindi si è cercato di trovare nuovi metodi di formatura per ottenere diverse tipologie di materiali carboniosi. Questi metodi prevedono l'impiego di precursori, ovvero sostanze che contengono alte percentuali di carbonio. Questi devono andare incontro a un processo di carbonizzazione ad alta temperatura, durante il quale gli altri elementi presenti (H, O, N, F ecc.) vengono espulsi. Nella tabella 2.1 sono riportati i principali processi di produzione, suddivisi in base alla fase in cui si trova il precursore durante la carbonizzazione; per ognuno di essi vengono elencati i materiali prodotti e le loro caratteristiche.

Si sfrutta la decomposizione di gas idrocarburici per produrre ad esempio film, carboni pirolitici, fibre (VGCF: vapor grown carbon fibers), carbon black ecc.

Le peci vengono usate nella produzione di blocchi di grafite e soprattutto di fibre di carbonio ad elevato modulo.

Oltre il 90 % delle fibre di carbonio prodotte a livello industriale si realizzano a partire da un polimero precursore: il poliacrilonitrile (PAN) [46].

Anche i polimeri termoindurenti si prestano molto bene all'uso come precursori: sono facilmente lavorabili prima della reticolazione, mentre dopo mantengono la geometria impartita anche al riscaldamento. Specialmente le resine acriliche e fenoliche ad elevato contenuto di carbonio sono in grado di carbonizzare senza mostrare particolari variazioni della loro morfologia [47].

**Tabella 2.1:** Processi per la produzione di materiali carboniosi (adattata da [47])

<b>Processo</b>	<b>Precursore</b>	<b>Materiale prodotto</b>	<b>Caratteristiche</b>
Carbonizzazione in fase gas	Gas idrocarburici (decomposizione)	Carbon black	Particelle fini
	Gas idrocarburici	Carbonio pirolitico (per rivestimento di substrati)	Varie strutture, orientazione preferenziale
	Gas idrocarburici con catalizzatori metallici	Fibre di carbonio (VGCF)	Morfologia fibrosa, varie nanostrutture
	Gas idrocarburici	Diamond-like carbon	Film sottile, legami sp <sup>3</sup> , struttura amorfa
Carbonizzazione in fase solida	Carbone, pece	Carboni attivi	Elevata porosità
	Resine fenoliche, cellulosa	Carbonio vetroso	Struttura amorfa, impermeabilità ai gas, superficie di frattura concoidale
	PAN, cellulosa, resine fenoliche	Fibre di carbonio	Elevate proprietà meccaniche
Carbonizzazione in fase liquida	Coke con pece	Blocchi di grafite	Varie densità e diversi gradi di orientazione

### 2.1.1 Pirolisi di polimeri

Per riuscire a fabbricare dei materiali carboniosi i precursori polimerici devono essere sottoposti a pirolisi. In sostanza si va a bruciare in un forno il manufatto polimerico che, alla fine del processo, lascia un residuo carbonioso avente la forma dell'oggetto di partenza. Durante questo trattamento termico si raggiungono gradualmente temperature che possono andare da 1000 °C fino a 1500 °C.

Naturalmente ci sono molti altri parametri che devono essere tenuti in considerazione: tipo di atmosfera, velocità di riscaldamento, durata del trattamento ecc. Questi devono essere scelti accuratamente in base al precursore da pirolizzare e alla struttura finale del carbonio che si desidera avere. È importante che non si verifichino fenomeni di fusione, anche parziali, poiché comprometterebbero irreversibilmente la morfologia del pezzo trattato.

Inoltre, durante la pirolisi l'oggetto subisce un ritiro volumetrico dovuto alla perdita di materiale. Questo fenomeno deve essere valutato attentamente in fase di progettazione per fare in modo che le dimensioni finali del pezzo corrispondano a quelle volute.

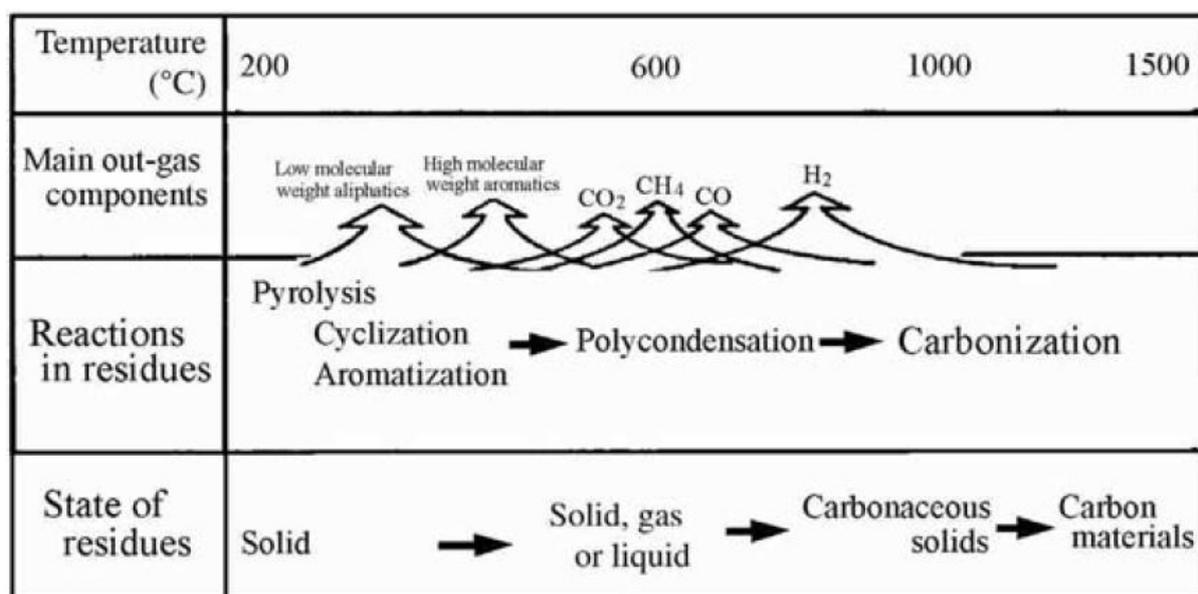
Il processo viene svolto normalmente in atmosfera inerte; quando si raggiungono temperature superiori ai 250-300 °C inizia la degradazione termica del materiale polimerico. Si osserva in prima battuta il rilascio di molecole alifatiche a basso peso molecolare sotto forma di gas. Successivamente vengono liberati in fase gassosa anche composti aromatici aventi peso molecolare più elevato. Intanto, in ciò che rimane allo stato solido (residuo) comincia ad avvenire la ciclizzazione o aromatizzazione: si formano delle strutture ad anello esagonali. Questo

cambiamento nella disposizione degli atomi di carbonio è dovuta al fatto che le strutture aromatiche siano più stabili dal punto di vista energetico rispetto a quelle lineari.

Superati i 600 °C incomincia la policondensazione: gli anelli si legano a vicenda per formare un reticolo esagonale. Vengono espulsi metano (CH<sub>4</sub>) oltre a diossido e monossido di carbonio, che portano via dal materiale l'ossigeno. Gas contenenti azoto, fluoro e altri elementi possono essere rilasciati a seconda della composizione del polimero di partenza.

Sopra i 700-800 °C diventa prevalente il rilascio di idrogeno (H<sub>2</sub>) rispetto a tutti gli altri gas. Infatti al fine di far avanzare la condensazione è necessaria la rottura dei legami carbonio-idrogeno rimasti. Quando si arriva a 1200-1300 °C la carbonizzazione è completata: non sono più presenti elementi diversi dal carbonio.

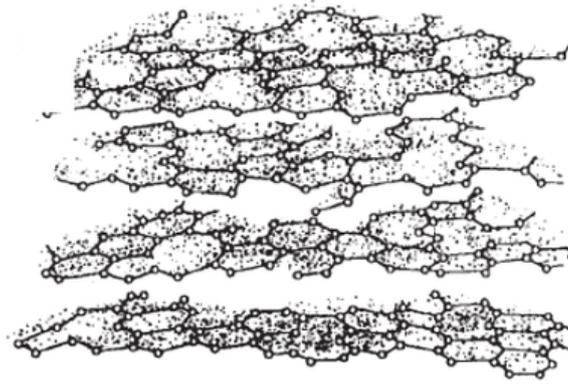
La figura 2.6 riassume brevemente i passaggi fondamentali del processo descritto.



**Figura 2.6:** processo di pirolisi [47]

Si è già detto che nel corso della pirolisi gli atomi di carbonio si ridispongono formando dei cicli esagonali. In generale, la struttura alla fine della carbonizzazione viene definita come turbostratica: condensando, i cicli formano dei piani esagonali di dimensioni molto ridotte (nanometriche) che risultano impilati in modo disordinato. I piani appaiono infatti ruotati e traslati l'uno rispetto all'altro. La sequenza di impilaggio grafite non viene quindi seguita e, inoltre, la distanza tra i piani è inferiore. Ci sono degli atomi mancanti nel reticolo esagonale: queste vacanze causano la formazione di legami carbonio-carbonio tra i diversi strati che rendono le proprietà del materiale maggiormente isotropiche.

In figura 2.7 viene illustrato un esempio di struttura turbostratica.



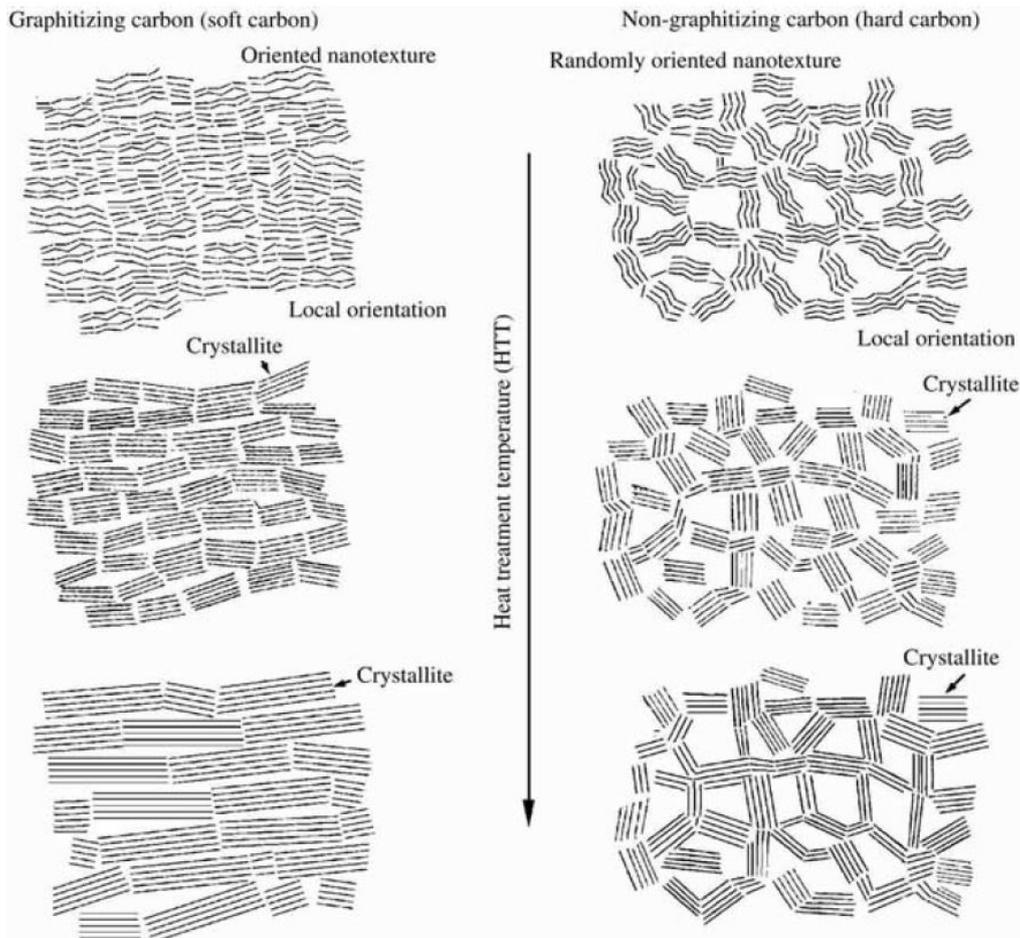
**Figura 2.7:** carbonio turbostratico [48]

Essendo presente solo un ordine a cortissimo raggio si formano dei cristalliti di dimensioni nanometriche. La disposizione di queste unità determina le caratteristiche del materiale carbonioso. I cristalliti possono avere una direzione di orientazione preferenziale: si parla in questo caso di carbonio *soft*. Può avvenire un processo di grafitizzazione se il materiale viene trattato termicamente a temperature superiori a 2500 °C: i cristalliti riescono a crescere sia in larghezza che in spessore. Il risultato finale è un materiale che mostra una struttura grafitica densa (priva di pori). Normalmente quando si pirolizzano delle resine termoindurenti si ottiene una struttura diversa: prevale un'orientazione casuale delle zone cristalline.

Il carbonio in questo caso viene definito con il termine *hard*. Anche se si tratta il materiale a temperature di circa 3000 °C, i cristalliti non riescono ad aumentare molto le proprie dimensioni poiché si ostacolano a vicenda, essendo disposti tutti in modo diverso. Essi sono collocati attorno a dei nanopori e micropori; la porosità non scompare neanche dopo un eventuale trattamento termico. Essa quindi determina una bassa densità apparente del carbonio, ma, essendo chiusa garantisce comunque un'elevata impermeabilità ai gas.

Per quanto riguarda la struttura spesso si osservano però delle situazioni intermedie: il carbonio potrebbe essere in parte grafitizzabile e in parte no in quanto solo in certe zone i cristalliti sono disposti in modo casuale.

La figura 2.8 chiarisce bene la differenza tra i carboni *hard* e *soft*.



**Figura 2.8:** differenze strutturali tra carbonio *hard* e *soft* e comportamento al riscaldamento [47]

Il carbonio (non grafitizzabile o *hard*) ottenuto da resine termoindurenti può essere definito quindi vetroso o amorfo. In ambito commerciale questo materiale viene anche chiamato *glass-like carbon* (GLC). Come i vetri in generale è molto duro e fragile, ma resiste in modo eccellente alla corrosione da parte di acidi e composti alcalini ed è molto più stabile delle altre forme carboniose. Rispetto alla grafite è un materiale che garantisce una maggiore isotropia delle proprietà.

## 2.1.2 Proprietà dei carboni vetrosi

La tabella 2.2 contiene un riepilogo delle caratteristiche di alcuni carboni vetrosi disponibili sul mercato. Risulta utile fare un confronto con la grafite policristallina.

La densità apparente della grafite normalmente è compresa tra 1,65 e 1,85 g/cm<sup>3</sup>, mentre i GLC mostrano valori più bassi, pari a 1,4-1,5 g/cm<sup>3</sup>. Ciò conferma che i carboni amorfi contengono una maggiore porosità, anche se sono stati trattati termicamente fino a 3000 °C. Questa tipologia di struttura non impedisce comunque di avere valori di permeabilità ai gas estremamente bassi, intorno a 10<sup>-12</sup> - 10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup>/s, , attribuibili alle porosità chiuse presenti nel sistema. Al contrario nella grafite questa proprietà è di diversi ordini di grandezza superiore. Nei GLC infatti la porosità chiusa

obbliga il gas a diffondere allo stato solido. Di contro, nella grafite, i gas possono diffondere tra i piani cristallini. Anche se la distanza di diffusione è elevata, c'è comunque abbastanza spazio per far passare le piccole molecole di gas.

La resistenza a flessione dei GLC è migliore rispetto a quella dei materiali grafitici: può variare tra 85 e 120 MPa. Nei carboni vetrosi questa proprietà ha un andamento altalenante all'aumentare della temperatura del trattamento termico praticato: inizialmente cresce, poi comincia a diminuire considerevolmente.

La conducibilità termica dei GLC è molto scarsa, pari a 5-15 W/m·K; cresce solo leggermente nei materiali lavorati a temperature più elevate. La grafite policristallina presenta generalmente valori di conducibilità superiori, in particolare se subisce trattamenti oltre i 2500-3000 °C.

Nonostante la resistività elettrica dei GLC sia più alta di quella della grafite, è comunque abbastanza bassa, essendo compresa tra 35 e 65  $\mu\Omega\cdot m$ . Pertanto questi materiali sono spesso impiegati per applicazioni elettriche.

**Tabella 2.2:** Proprietà di alcuni carboni vetrosi commerciali a confronto con la grafite policristallina (ricavata da [47], [51])

Proprietà	GLC-10	GLC-20	GLC-30	Grafite policristallina
Temperatura del trattamento termico (°C)	1000	2000	3000	> 2500
Densità apparente (g/cm <sup>3</sup> )	1,47 - 1,51	1,46 - 1,50	1,43 - 1,47	1,65-1,85
Permeabilità ai gas (cm <sup>2</sup> /s)	10 <sup>-11</sup> - 10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-11</sup> - 10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-7</sup> - 10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-1</sup> - 10 <sup>-2</sup>
Resistenza a flessione (MPa)	88 - 98	98 - 118	49 - 59	10 - 25
Modulo di Young (GPa)	29 - 32	29 - 32	22 - 25	10 - 20
Conducibilità termica (W/m·K)	3,76 - 4,60	8,36 - 9,19	15,0 - 17,6	80 - 150
Resistività elettrica ( $\mu\Omega\cdot m$ )	45 - 65	40 - 45	35 - 40	4,0 - 6,5

## 2.2 Materiali carboniosi da polimeri ottenuti per stampa 3D

Il carbonio è un materiale estremamente difficile da lavorare, come già evidenziato nel capitolo 2.1. Per questo motivo, al fine di produrre componenti carboniosi si ricorre spesso all'uso di varie tipologie di precursori contenenti carbonio (si veda la tabella 2.1). Questi materiali sono spesso dei polimeri: possono essere formati facilmente attraverso processi stampaggio a iniezione, estrusione, foaming ecc.

Negli ultimi anni però si è assistito alla pubblicazione su varie riviste di articoli in cui viene mostrata la possibilità di applicare la stampa 3D di polimeri alla produzione di diverse categorie di materiali carboniosi [33] [52] [53] [54] [55] [56]. Le tecnologie additive, come è stato detto nel capitolo 1.2, hanno diversi punti di forza. Si è quindi cercato di sfruttare recentemente queste ultime per realizzare oggetti aventi forme e strutture particolarmente complesse, non ottenibili con processi tradizionali.

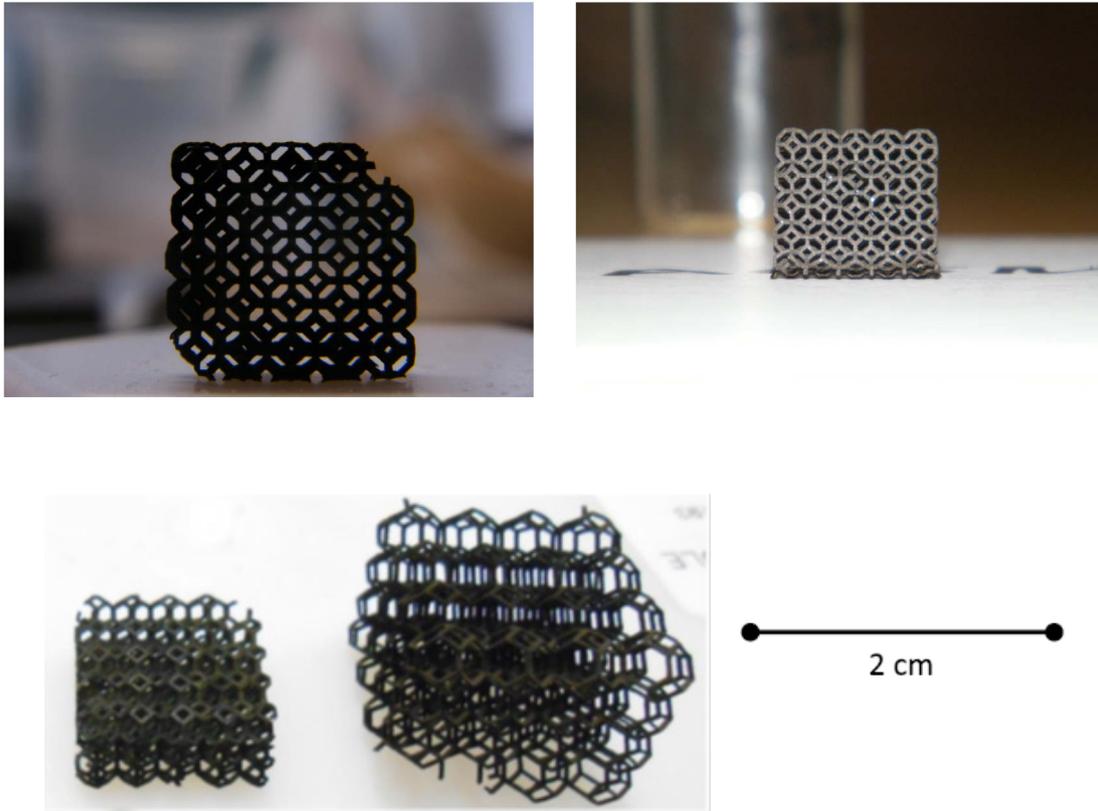
La stampa 3D è basata su modelli CAD e dunque offre l'opportunità di cambiare in modo semplice e rapido la struttura del pezzo per migliorare le sue proprietà e la sua funzionalità. Ad esempio è possibile aggiungere del materiale in zone che necessitano di un rinforzo o, al contrario, toglierlo se si vuole alleggerire il pezzo. Inoltre si possono scalare le dimensioni del pezzo: si riesce quindi bilanciare il ritiro che si verifica in seguito alla pirolisi per avere le dimensioni finali previste. Tutte queste modifiche richiederebbero interventi complessi, costosi e di lunga durata se da effettuare con processi tradizionali: si pensi ad esempio ai costi per la sostituzione di uno stampo.

Nonostante diversi polimeri siano già ampiamente impiegati nel settore dell'additive manufacturing rimane molto difficile trovare dei materiali stampabili adatti a subire un processo di pirolisi, necessario a conseguire la carbonizzazione del materiale. Infatti le macchine, di tipo FDM o SLS, sono in grado di lavorare solamente con termoplastici. Questi vanno incontro alla fusione a 150-300 °C perdendo la loro forma e inoltre spesso non forniscono un sufficiente residuo carbonioso dopo la pirolisi [52].

Per questo motivo si rende necessario l'uso di termoindurenti. Avendo una struttura reticolata questi presentano proprietà al riscaldamento completamente diverse: non rammoliscono, né fondono, ma degradano e lasciano un buon residuo solido se carbonizzati.

Le tecniche di *vat photopolymerization* e a getto d'inchiostro sono le uniche che lavorano con resine reticolabili. Per quanto si è potuto osservare cercando in letteratura, la quasi totalità degli articoli riferiti alla stampa tridimensionale per l'ottenimento di materiali carboniosi adotta delle tecniche di tipo stereolitografico (paragrafo 2.3).

Le tecnologie *inkjet* sono applicate più raramente, probabilmente per la minore disponibilità di materiali: devono essere impiegati i prodotti venduti dalle stesse case produttrici delle macchine. Un esempio notevole è costituito però dal lavoro compiuto da Szczurek et al. [52]: è uno dei primi studi in cui viene riportata la fabbricazione di strutture cellulari in carbonio usando processi additivi. È stata utilizzata una stampante Polyjet della Stratasys con resine fotosensibili proprietarie di composizione non nota. Secondo quanto dichiarato la risoluzione massima è pari a 16 μm lungo z e 42 μm nel piano. Gli oggetti sono stati poi sottoposti a un trattamento in autoclave a 150 °C per 24 ore con delle miscele contenenti resorcinolo, formaldeide e nitrato di nichel (in percentuale variabile). Lo scopo è di creare un rivestimento in grado di fornire un adeguato residuo carbonioso dopo pirolisi a 1000 °C. In questo modo si è riusciti a stabilizzare la forma del pezzo e a ottenere quindi dei risultati soddisfacenti (figura 2.9).



**Figura 2.9:** strutture reticolari in carbonio ottenute tramite stampa 3D Polyjet, successiva impregnazione in autoclave e pirolisi [52]

Il nichel ha la funzione di catalizzare la grafitizzazione: questa trasformazione incrementa le proprietà meccaniche riducendo la fragilità del materiale. Con l'aggiunta del nitrato di nichel si è riusciti ad avere anche una riduzione del ritiro nelle strutture carboniose: i valori misurati sono pari al 72-73 % [52].

La produzione di strutture carboniose attraverso 3D Printing non avviene solamente per mezzo di polimeri precursori. Infatti è molto studiata da una decina d'anni la stampa DIW (Direct Ink Writing) di inchiostri contenenti ossido di grafene. Questi inchiostri vengono fatti solidificare diminuendo la temperatura (fino al congelamento) e facendo reticolare l'ossido di grafene tramite una reazione di riduzione [33][57]. Sono stati ottenuti degli aerogel porosi a base di grafene estremamente flessibili e con ottime proprietà conduttive; le applicazioni potenziali nel campo dell'elettronica sono moltissime: supercapacitori, circuiti flessibili, microbatterie e molti altri dispositivi [57].

Non risulta invece possibile utilizzare direttamente polveri di carbonio come materiale di partenza per la stampa 3D. Nei processi di fusione selettiva (con fascio laser o elettronico) o di deposizione diretta è prevista ovviamente la fusione della polvere, obiettivo non praticabile a causa della elevatissima temperatura richiesta per il carbonio (paragrafo 2.1).

## 2.2.1 Materiali carboniosi ottenuti per stampa stereolitografica

Nel paragrafo 1.3.3 si è parlato del processo CSL, utilizzato al fine di ricavare componenti in allumina, zirconia e altri ceramici. In quel caso i polimeri vengono caricati con particelle ceramiche e devono poi subire un processo di sinterizzazione. La possibilità di ottenere materiali di diversa natura sfruttando tutti i vantaggi del metodo stereolitografico ha spinto a cercare di replicare questo procedimento per i materiali carboniosi.

Per raggiungere questo obiettivo non si utilizzano però particelle da inserire in un legante polimerico, ma dei precursori che grazie alla loro composizione chimica e struttura molecolare possono essere convertiti in diverse tipologie di carbonio. Purtroppo si riscontrano notevoli difficoltà nel reperire resine termoindurenti commerciali che presentano caratteristiche adatte alla stampa (viscosità, risoluzione, tempi di reticolazione ecc.) e che nel contempo possono sopportare il processo di pirolisi. Inoltre, per ogni formulazione bisogna trovare i parametri di stampa corretti e studiare attentamente il tipo di trattamento termico da praticare.

Fatte queste considerazioni, è interessante descrivere i risultati che sono stati conseguiti finora attraverso tecniche stereolitografiche.

Tian et al. hanno realizzato degli elettrodi in carbonio utilizzabili per applicazioni biomediche [54]. La stampante utilizzata per la fabbricazione dei precursori polimerici è una ProJet 1200 (figura 2.10), prodotta da 3D Systems. Questa macchina da banco sfrutta la tecnologia DLP descritta nel paragrafo 1.3.3, ha una risoluzione massima di 30  $\mu\text{m}$  lungo  $z$  e 56  $\mu\text{m}$  nel piano  $xy$ , garantisce elevate velocità di costruzione in verticale (fino a 14 mm/h) ed è dotata di forno UV per il post-trattamento dei componenti stampati [58].

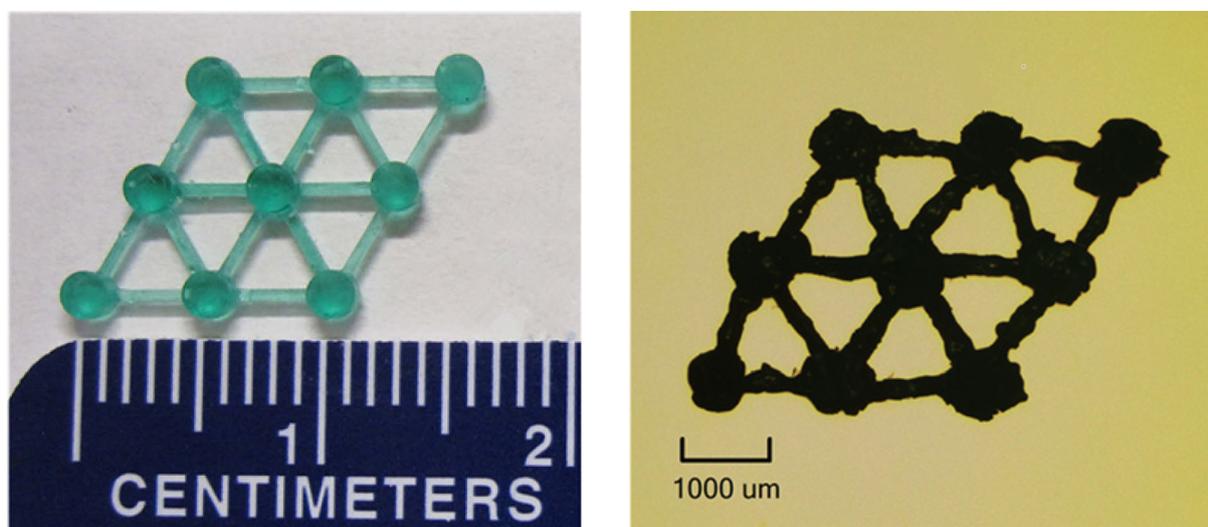


**Figura 2.10:** stampante DLP ProJet 1200: a sinistra la camera di costruzione, a destra il forno per post trattamento [59]

È stata utilizzata per la stampa una resina sviluppata appositamente da 3D Systems per la Projet 1200 (Visijet® FTX Green). Dal foglio di sicurezza della formulazione si riescono ad avere delle informazioni sui componenti presenti al suo interno [60]: trietilenglicole diacrilato (TEGDA, 40-55%) e triciclododcano dimetanolo diacrilato (15-25%) come monomeri e BAPO (1,5-2,5%) come fotoiniziatore.

Il trattamento termico è il seguente: 300 °C in azoto per 30 minuti, aumento della temperatura in azoto fino a 850 °C e mantenimento per 10 minuti in atmosfera di idrogeno. I ritiri lineari osservati (75%) dopo il trattamento sono correlati alla composizione: la percentuale di triciclododcano dimetanolo diacrilato è minore rispetto a quella del TEGDA. I composti ciclici infatti dovrebbero assicurare un residuo carbonioso superiore e dunque una minore contrazione del pezzo [33].

In figura 2.11 vengono mostrati gli elettrodi in carbonio realizzati. Si notino le strutture di supporto di tipo triangolare, utili a evitare deformazioni.



**Figura 2.11:** pezzo stampato e dopo trattamento di carbonizzazione [54]

Le proprietà elettrochimiche degli elettrodi sono state confrontate con quelle di analoghi in platino attraverso misurazioni condotte con apposite apparecchiature, anche *in vivo*. Il carbonio ha dato valori di conducibilità e capacità specifica superiori oltre ad un miglior rapporto tra segnale e rumore.

La tecnica DLP è stata utilizzata anche per la produzione di “carboni porosi gerarchicamente strutturati” da Stedinger et al. [33]. In questo caso la formulazione è stata scelta in seguito a dei test effettuati con varie miscele di diversa composizione. La polimerizzazione di PETA (pentaeritritolo tetracrilato), PGD (polietilenglicole diacrilato) e DVB (divinilbenzene) è stata monitorata tramite la spettroscopia IR. Il PETA ha mostrato tempi di solidificazione significativamente più brevi rispetto al PGD e al DVB ma, è risultato poco adatto a subire un processo di pirolisi. La soluzione proposta dai ricercatori è stata quella di inserire PETA e DVB in rapporto 1:1 all’interno della miscela. In

questo modo si combinano i vantaggi forniti dai due monomeri: i tempi di reticolazione non sono troppo lunghi e il residuo carbonioso è vicino al 50%.

Le formulazioni utilizzate contengono sempre il 50% di liquido porogeno, la cui funzione è quella di regolare le taglia e la distribuzione dei pori fino a 100 nm.



## 3 Working plan

### 3.1 Scopo del lavoro

L'obiettivo del lavoro di tesi è quello di ottenere dei manufatti carboniosi aventi una forma complessa attraverso la stampa 3D di polimeri precursori.

Tra i materiali a base di carbonio, la grafite presenta un'ottima conducibilità elettrica e stabilità termica e ha un basso costo poiché è facilmente reperibile. Grazie alle sue proprietà è da tempo impiegata per la fabbricazione di elettrodi per svariate applicazioni (forni ad arco, elettroerosione ecc.).

Le difficoltà nel formare direttamente questo materiale riducono però le sue potenzialità d'uso nel campo dell'elettronica, ad esempio per la realizzazione di micro-dispositivi aventi una struttura articolata. È necessario dunque trovare un diverso approccio che consenta di agevolare la creazione di nuove architetture che presentino proprietà conduttive paragonabili a quelle della grafite.

Le tecnologie additive possiedono notevoli vantaggi: sono in grado di offrire complessità strutturale e libertà di variazione del design praticamente a costo zero. Esse ben si adattano ad un lavoro di sperimentazione, come peraltro dimostrato dalla notevole quantità di articoli in letteratura in cui sono menzionate e applicate.

Il carbonio purtroppo non può essere impiegato direttamente nelle operazioni di stampa. È indispensabile per questa ragione ricercare altre tipologie di materiali di partenza che siano poi carbonizzabili.

I polimeri vengono comunemente usati da decenni come precursori nella produzione di fibre di carbonio per via del loro elevato contenuto carbonioso e della loro facilità di lavorazione.

Le resine polimeriche fotoreticolabili sono state usate con successo nelle prime stampanti stereolitografiche (SLA). Tra le tecniche derivate dalla SLA, la Digital Light Projection (DLP) ha un costo decisamente inferiore, ha una buona risoluzione e offre maggiori velocità di costruzione.

Dunque, l'obiettivo iniziale è quello di preparare diverse formulazioni stampabili con DLP e di caratterizzare il loro comportamento. Dopo seguirà il processo di stampa 3D dei vari campioni di prova.

In seguito si dovrà trasformare il materiale polimerico in carbonio. Per fare ciò, una possibilità è quella sottoporre i pezzi a un trattamento di pirolisi in atmosfera inerte.

Infine si esaminerà la struttura degli oggetti ottenuti allo scopo di comprendere gli effetti del trattamento termico e si valuterà se le loro proprietà elettriche sono comparabili a quelle della grafite.

Nei paragrafi successivi verranno trattati i seguenti argomenti:

1. Scelta della tecnologia additiva;
2. Preparazione delle resine;
3. Stampa 3D e caratterizzazione delle resine;
4. Pirolisi dei campioni;
5. Analisi della struttura carboniosa e della morfologia dei campioni;
6. Modifiche al processo con lo scopo di migliorare la struttura e le proprietà dei manufatti.

## 3.2 Scelta della tecnologia additiva

La prima cosa da verificare quando si deve decidere quale tecnica di stampa 3D usare è la presenza di vincoli sul materiale da impiegare. In altre parole, bisogna capire se è necessario lavorare con una tipologia specifica di materiale.

Ad esempio, se l'obiettivo è di produrre manufatti carboniosi, si dovranno utilizzare dei polimeri termoindurenti precursori del carbonio, i quali poi dovranno essere sottoposti a un processo di pirolisi (capitolo 2.1.1). Pertanto, sono da escludere tutti i processi che non consentono l'uso di polimeri. Gli unici processi di 3D printing adatti allo scopo sono quelli che si basano sulla fotoreticolazione (es. Polyjet, SLA, DLP, CLIP). Avendo ristretto il campo occorre ora considerare il costo, la qualità costruttiva e la velocità delle varie tecniche citate per effettuare la scelta finale. La CLIP e la Polyjet sono da escludere per l'elevato costo e la scarsa disponibilità di materiali. La SLA è la tecnica che garantisce le migliori prestazioni in termini di precisione e qualità dei pezzi stampati. La DLP ha però un costo più contenuto, presenta velocità di costruzione superiori alla SLA e offre in generale una buona risoluzione. In conclusione quest'ultima sembra essere la più adatta per lo svolgimento del lavoro.

## 3.3 Preparazione di una resina per DLP

Il secondo passo è quello di sviluppare il materiale di partenza, ovvero la formulazione da utilizzare nelle operazioni di stampa. Questa deve presentare diverse caratteristiche per risultare adatta allo scopo.

Una descrizione generica degli ingredienti necessari per ottenere una resina per DLP è riportata nel paragrafo 1.3.3.1. È però indispensabile che la selezione dei componenti sia effettuata attentamente in base all'obiettivo che si vuole raggiungere.

Per prima cosa bisogna tenere in considerazione che la tecnologia DLP prevede la fotoreticolazione della resina. Per questa ragione, i monomeri selezionati dovranno necessariamente presentare dei gruppi funzionali in grado di partecipare a reazioni di addizione radicalica. Nello specifico i gruppi adatti sono quelli contenenti legami insaturi (gruppi vinilici, acrilici, metacrilici). Inoltre, poiché è fondamentale che il reticolo formato sia insolubile, almeno un monomero facente parte della maglia polimerica deve essere multifunzionale. Nella scelta si deve tener conto anche della reattività della funzionalità, che incide sul tempo d'irraggiamento necessario per la reticolazione e di conseguenza anche per la stampa. Tale caratteristica sarà analizzata più in dettaglio successivamente con opportune prove. Si può dire in generale che più è alto il numero di gruppi funzionali nel monomero più veloce è la formazione della maglia reticolata.

Per quanto riguarda la struttura del polimero, nel capitolo 2.1 è stato detto che la composizione chimica e la struttura molecolare dei monomeri/oligomeri influenzano l'andamento del processo di carbonizzazione, la struttura carboniosa finale e le sue proprietà (meccaniche, chimiche, elettriche ecc.). In letteratura è riportato che la presenza di anelli aromatici all'interno della catena conferisce una maggiore stabilità alla resina durante la pirolisi. Questo comporta un maggior residuo carbonioso e un ritiro minore nell'oggetto finito in carbonio [33].

In conclusione, la resina dovrà essere preparata usando un monomero in grado di formare velocemente un reticolo polimerico per fotopolimerizzazione radicalica e contenente allo stesso tempo uno o più gruppi aromatici. In aggiunta si dovrà tenere in considerazione la scheda di sicurezza (SdS) di ogni sostanza impiegata per evitare rischi per la salute.

Nel caso in cui non sia possibile reperire un monomero che soddisfi tutti i requisiti esposti, si può pensare di aggiungerne un secondo. In questo modo si farebbe avvenire una copolimerizzazione con l'obiettivo di ridurre le tempistiche di costruzione e migliorare la qualità del materiale pirolizzato.

In letteratura sono state già descritte formulazioni per DLP usate allo scopo di produrre strutture carboniose stampate 3D e che hanno fornito risultati soddisfacenti. In un caso specifico la formulazione era basata su PETA (pentaeritritolo tetracrilato) e DVB (divinilbenzene) [33].

Nella SdS del DVB si legge però che può dar luogo a esplosioni se subisce un riscaldamento in aria o se si decompone in contenitori chiusi. Quindi si è pensato che fosse opportuno sostituire il DVB con un diverso monomero, come ad esempio il bisfenolo A dimetacrilato (BPADMA), una sostanza giudicata meno pericolosa.

Un altro prerequisito fondamentale è la fotosensibilità. Nella selezione del fotoiniziatore si terranno in considerazione lo spettro di assorbimento della molecola e la sua efficienza (numero di specie attive prodotte in seguito all'assorbimento di un fotone). Il BAPO (fenilbis (2,4,6-trimetilbenzoi) fosfina ossido) potrebbe essere un buon candidato, poiché presenta un'assorbanza elevata alla lunghezza d'onda (385 nm) della sorgente luminosa. Per quanto riguarda la quantità di fotoiniziatore da introdurre, solitamente è in funzione del peso totale dei monomeri: una frazione pari all'1% potrebbe essere un buon punto di partenza.

Nella formulazione la concentrazione del colorante (dye) dovrà in linea di massima essere minore di 1 mg/mL, altrimenti si correrebbe il rischio di ostacolare eccessivamente la reazione di fotopolimerizzazione [33]. Tipicamente la scelta ricade su coloranti con uno spettro di assorbimento sovrapponibile all'emissione della sorgente, per esempio in questo caso il Methyl Red. La quantità di colorante sarà anch'essa proporzionata al peso dei monomeri: solitamente è compresa tra lo 0,1% e lo 0,2%.

I monomeri, il fotoiniziatore e il colorante dovranno formare una miscela omogenea. Per questa ragione se sono presenti delle componenti che non sono liquide ma solide può essere necessaria l'introduzione di un solvente. La tipologia di solvente e la sua percentuale nella formulazione saranno decise sulla base degli altri componenti presenti. Il colorante e il fotoiniziatore non dovrebbero causare particolari difficoltà, visto che normalmente le loro concentrazioni nelle formulazioni sono trascurabili (generalmente < 1 wt.% dei monomeri).

Di conseguenza la scelta del solvente deve essere fatta considerando in particolare le solubilità dei monomeri che si intende sfruttare. A questo proposito è utile fare delle considerazioni sulla loro chimica e sul loro stato di aggregazione e aspetto. Il PETA è un liquido viscoso a temperatura ambiente, il BPADMA invece si presenta come una polvere cristallina solida. Inoltre, il BPADMA è un composto aromatico (possiede due anelli benzenici).

L'acetone potrebbe essere un solvente valido per entrambi. Esso è infatti in grado di solubilizzare una grandissima varietà di composti sia polari che apolari. Risulta inoltre non particolarmente tossico e facilmente eliminabile. D'altra parte, la sua volatilità potrebbe essere un problema durante la fase di stampa, in quanto un'eccessiva evaporazione potrebbe causare lo

smiscelamento delle formulazioni. Tutte queste cose dovranno essere testate sperimentalmente. Per quanto detto sopra, si prevedono maggiori problematiche col BPADMA. Sarebbe perciò adeguata una formulazione 50/50: 50% in peso di monomeri, 50% di solvente.

Stabiliti gli ingredienti, occorrerà infine decidere il rapporto molare tra PETA e BPADMA. Poiché questi hanno un peso molecolare molto simile potremmo ragionare in termini di massa per semplificare i calcoli delle quantità.

### 3.4 Stampa 3D DLP

Il terzo passaggio riguarda la stampa degli oggetti. In prima battuta occorrerà calibrare la stampante e poi si dovranno settare i parametri di stampa.

I parametri fondamentali su cui bisognerà lavorare sono:

- ◆ Spessore dello strato (layer thickness): corrisponde all'innalzamento della piattaforma dopo ogni step di illuminazione. È collegato alla risoluzione lungo  $z$  del pezzo e determina anche il tempo complessivo per la realizzazione dell'oggetto. Infatti lo spessore è inversamente proporzionale al numero degli strati da realizzare.
- ◆ Tempi di burn-in e normal-exposure: esprimono la durata dell'illuminazione; il primo viene applicato per un certo numero di strati all'inizio della stampa ed è maggiore rispetto al secondo.
- ◆ Intensità della luce: potenza della radiazione per unità di superficie ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ).
- ◆ Velocità di separazione ed avvicinamento della base.

Ognuno di questi parametri andrà studiato e modificato separatamente dagli altri per evitare di fare confusione nel determinare le cause di possibili fenomeni che potrebbero aver luogo durante il processo di stampa. Nel caso in cui si voglia variare un parametro è prevedibile che si dovrà anche aggiustare uno o più dei rimanenti. Ad esempio se si diminuisce lo spessore dello strato è necessario ridurre anche i tempi di illuminazione perché non vi sia una sovra-polimerizzazione del materiale.

Un altro fattore da tenere in considerazione sarà l'adesione del pezzo solido alla piattaforma.

Parallelamente alla stampa 3D degli oggetti si dovranno svolgere delle prove per caratterizzare le resine liquide e il materiale indurito (solido):

- Fotoreologia;
- Spettroscopia infrarossa (FT-IR);
- Analisi %gel;
- Analisi dinamo-meccanica (DMTA);
- Misurazione degli oggetti stampati al microscopio ottico.

Queste prove non sono solo indispensabili per descrivere la formulazione o il polimero, ma influenzeranno anche il processo di stampa 3D e, a ritroso, la preparazione delle resine.

#### 3.4.1 Fotoreologia

Questa tecnica consente di studiare il comportamento viscoelastico della resina durante la reazione di polimerizzazione. Si pone la formulazione all'interno di un reometro piatto-piatto e si applica al

fluido uno sforzo di taglio ciclico. Si osserva la risposta nel tempo del materiale, che viene illuminato grazie a una lampada UV-visibile che fa partire la fotoreticolazione.

In particolare, vengono misurati il modulo  $G'$  (conservativo) e  $G''$  (dissipativo): quando il rapporto tra i due è uguale a 1 si raggiunge il punto di gelo. Inoltre, il momento in cui  $G'$  cessa di crescere e si stabilizza intorno al valore tipico del materiale corrisponde alla conclusione della fase propagativa della reazione. I tempi di solidificazione osservati forniscono quindi un'indicazione sulla reattività delle resine preparate.

### **3.4.2 Spettroscopia infrarossa (FT-IR)**

L'analisi IR in trasformata di Fourier serve in generale per studiare i legami presenti all'interno di una sostanza. Si basa sull'assorbimento parziale della radiazione infrarossa proveniente da una sorgente da parte dei gruppi interessati, nei quali si verifica una transizione ad un livello energetico vibrazionale superiore. Attraverso un rivelatore la radiazione proveniente dal campione in esame viene poi convertita in un segnale elettrico, che può essere elaborato. Si ottengono in questo modo degli spettri infrarossi che presentano la percentuale di radiazione trasmessa dal campione (trasmittanza) o assorbita (assorbanza) in funzione del numero d'onda, misurato in  $\text{cm}^{-1}$ . Nei grafici si osservano dei picchi in corrispondenza di determinate frequenze. Attraverso l'uso di apposite tabelle reperibili in letteratura è possibile associare ad ogni picco uno specifico legame (es. C-H, O-H, C-C, C=C ecc.).

In questo lavoro la spettroscopia infrarossa verrà utilizzata per stimare il grado di conversione dei monomeri. Per fare ciò si andranno ad osservare le intensità dei picchi relativi ai gruppi vinilici presenti nel PETA e BPADMA. Questi gruppi scompaiono infatti progressivamente con l'avanzare della reticolazione. Confrontando quindi gli spettri delle formulazioni liquide e dei pezzi stampati si riuscirà a stabilire il grado di reazione delle funzionalità.

In base ai risultati ottenuti si potrà intervenire sui parametri di stampa, ad esempio nel caso in cui la conversione fosse insufficiente.

### **3.4.3 Analisi %gel**

Questa prova verrà eseguita al fine di stimare la percentuale di gruppi funzionali non reagiti contenuti nei campioni stampati. I pezzi vengono pesati e poi immersi in un solvente (cloroformio,  $\text{CHCl}_3$ ) in grado portare in soluzione la frazione che non fa parte del network polimerico. In seguito viene misurato nuovamente il peso dell'oggetto e si fa quindi il rapporto tra il valore ottenuto dopo il lavaggio e quello iniziale. Moltiplicando per 100 si ricava infine il %gel, che si può confrontare con i dati prodotti dall'analisi FT-IR.

### **3.4.4 Analisi dinamo-meccanica (DMTA)**

La DMTA è una tecnica che consente di ottenere informazioni sul comportamento viscoelastico di un polimero. In particolare, nel nostro caso servirà per determinare la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) delle varie resine.

La prova consiste nell'applicare uno sforzo sinusoidale a un campione monitorandone la risposta, ovvero la sua deformazione. Durante il test il provino è posto in una camera ambientale che

permette di variare la temperatura. Si ricava l'angolo di sfasamento  $\delta$  tra lo sforzo e la deformazione e si calcola la  $\tan(\delta)$ : questo parametro viene chiamato fattore di perdita. Esso può essere anche definito come rapporto tra il modulo dissipativo ( $E''$ ) e quello conservativo ( $E'$ ).

I valori della  $\tan(\delta)$  ottenuti per ogni temperatura vengono quindi riportati su un grafico. La temperatura in corrispondenza del massimo della curva ottenuta viene considerata la  $T_g$  del materiale analizzato. Questa prova, oltre a venir utilizzata per stabilire la  $T_g$  dei reticoli, servirà anche per stimare la densità di reticolazione, attraverso il valore del modulo  $E'$  nel plateau gommoso.

### 3.4.5 Misure al microscopio ottico

Si prenderanno delle immagini dei campioni polimerici al microscopio ottico a vari ingrandimenti. Attraverso queste si riescono a misurare le dimensioni globali e delle varie caratteristiche (fori, pillars ecc.) dei pezzi. Queste andranno poi confrontate con le dimensioni del modello CAD inviato in stampa per stabilire la fedeltà del pezzo e la precisione di stampa. I dati ottenuti permetteranno di adattare le dimensioni del modello a seconda del risultato finale desiderato.

Inoltre, dalle immagini sarà possibile fare un'analisi qualitativa dei pezzi riportando la presenza di eventuali difetti come cricche, zone deformate o mancanti, stratificazione evidente ecc.

## 3.5 Pirolisi

L'obiettivo del lavoro è quello di ottenere dei materiali carboniosi 3D. Per trasformare il copolimero PETA-BPADMA sarà necessario sottoporlo a un trattamento di pirolisi. Come è stato detto nel capitolo 2.1.1, i parametri di questo processo devono essere impostati tenendo in considerazione la tipologia di polimero precursore. In più, essi determinano la microstruttura del materiale finale e le sue proprietà.

I parametri fondamentali della pirolisi sono:

- Temperatura;
- Durata;
- Velocità di riscaldamento;
- Atmosfera.

La temperatura influenza principalmente la struttura del carbonio. Assieme alla durata del trattamento incide anche sul residuo carbonioso e sul ritiro osservato nell'oggetto. La velocità di riscaldamento (espressa in K/min) deve essere molto contenuta per consentire la fuoriuscita dei gas dal pezzo e per evitare shock termici preservando l'integrità del materiale. L'atmosfera all'interno del forno solitamente è inerte al fine di impedire reazioni del carbonio con l'ossigeno presente nell'aria. Abituamente si utilizza l'azoto ( $N_2$ ) come gas inerte.

Un'analisi che può simulare il processo di pirolisi permettendo di osservarlo passo a passo è la TGA (thermo gravimetric analysis).

L'analisi termogravimetrica viene normalmente svolta per avere delle indicazioni sul comportamento termico dei polimeri. Possono essere testati anche dei frammenti che hanno un peso di 10-20 mg: è consigliabile quindi non scartare i pezzi rotti.

Durante questa prova si misura con una bilancia di precisione la variazione della massa del campione all'incremento della temperatura. Il grafico ottenuto consente di individuare la temperatura di degradazione del polimero così come la quantità di residuo.

I risultati della TGA saranno utili per settare i parametri della pirolisi.

Una volta effettuata la pirolisi si farà innanzitutto un'analisi visiva e qualitativa dei campioni. Si cercheranno eventuali difetti come rotture e deformazioni. In particolare si stabilirà se i pezzi hanno mantenuto la loro forma originaria. Si valuterà poi il residuo carbonioso pesando l'oggetto e facendo il rapporto tra la massa misurata e quella iniziale (del campione polimerico stampato). Si stimeranno i ritiri lineari e volumetrici rilevando nuovamente le dimensioni al microscopio ottico.

Successivamente si andranno a studiare più nel dettaglio il materiale e le sue proprietà per capire gli effetti prodotti dalla pirolisi. Si faranno, in base ai risultati delle prove, delle considerazioni sulle possibili applicazioni dei manufatti ottenuti.

I test da svolgere sono i seguenti:

- Spettroscopia Raman: per determinare la tipologia carboniosa;
- SEM (Microscopio elettronico a scansione): per osservare e descrivere la morfologia;
- Analisi BET (Brunauer - Emmett - Teller): per il calcolo dell'area superficiale specifica;
- Misure di conducibilità elettrica: per capire se il materiale è adatto ad applicazioni nel campo dell'elettronica o dell'elettrochimica.

### **3.5.1 Spettroscopia Raman**

Questa è una tecnica non distruttiva, che non richiede alcuna preparazione dei campioni e permette di testare gas, liquidi e solidi. Una luce laser monocromatica avente una lunghezza d'onda compresa tra 250 e 1000 nm viene inviata sulla superficie del materiale da analizzare. L'interazione della radiazione con i modi vibrazionali e rotazionali delle molecole provoca dei fenomeni di scattering (diffusione) elastici e anelastici. La radiazione diffusa viene quindi raccolta da un rivelatore; l'analisi delle componenti anelastiche permette di costruire degli spettri Raman, simili a quelli ottenuti con la spettroscopia infrarossa. Questi contengono sull'asse delle ordinate l'intensità Raman e sulle ascisse il numero d'onda. La posizione dei picchi nello spettro costituisce una sorta di impronta della molecola. L'analisi Raman pertanto fornisce informazioni sia sulla natura chimica che sulla struttura dei campioni esaminati. In particolare, verrà utilizzata in questo caso per studiare la struttura del carbonio ottenuto attraverso la pirolisi di pezzi stampati con le varie resine.

### **3.5.2 SEM**

Il microscopio elettronico a scansione è normalmente impiegato per osservare dei campioni con ingrandimenti molto maggiori rispetto all'ottico, superiori anche a 1.000.000 di volte.

Un fascio di elettroni di energia compresa tra 0,2 e 40 keV viene emesso da un cannone elettronico. Questo viene poi focalizzato grazie a delle lenti elettromagnetiche sulla superficie del campione da analizzare che quindi viene progressivamente scansionata. L'interazione tra il fascio primario e il materiale produce l'emissione di elettroni secondari, retrodiffusi e di raggi X. Gli elettroni vengono

rilevati da appositi detector che generano un segnale elettrico che viene poi convertito in un pixel dell'immagine.

Le immagini ottenute sono in bianco e nero, hanno un'elevata risoluzione e profondità di campo.

Il campione richiede però una preparazione poiché deve entrare nel portaoggetti e resistere alle condizioni di vuoto spinto della camera di analisi. È necessario anche che esso sia conduttivo, poiché deve allontanare la carica in modo da evitare problemi nell'osservazione.

L'utilizzo del SEM nell'ambito di questo lavoro permetterà di osservare nel dettaglio la morfologia del materiale carbonioso. Ad esempio potrà servire per determinare la taglia dei pori presenti o per evidenziare la presenza di irregolarità o difetti microscopici.

### **3.5.3 Analisi BET**

Per il calcolo della superficie specifica (SSA, espressa in  $\text{m}^2/\text{g}$ ) del carbonio si sfrutta la teoria BET, proposta da Brunauer, Emmett e Teller nel 1938. Questa teoria correla il volume di gas adsorbito a una determinata pressione sulle superfici di un campione alla sua area specifica.

L'adsorbimento sulla superficie deve essere di tipo fisico; inoltre, le interazioni tra le molecole del gas devono essere deboli. Per questo motivo viene spesso utilizzato azoto liquido alla temperatura di ebollizione (77 K) per svolgere l'analisi.

Misurando il volume di gas adsorbito e la pressione di equilibrio otteniamo delle curve, in particolare delle rette. Andando a ricavare dai grafici l'intercetta e il coefficiente angolare delle rette possiamo calcolare, usando delle apposite formule, la superficie specifica del campione in esame.

Il valore di SSA ricavato da questa prova servirà per fare delle considerazioni sul tipo di porosità presente nel campione: si potrà determinare se essa è chiusa o aperta. Ad esempio se la porosità fosse chiusa i valori di SSA dovrebbero essere abbastanza bassi.

### **3.5.4 Misure elettriche**

Si usa in questo caso un tester (o multimetro), strumento che offre la possibilità di misurare diverse grandezze elettriche. In particolare si intende misurare la resistenza dei campioni pirolizzati. Il tester fa passare una corrente continua (DC) attraverso il materiale sfruttando la batteria presente al suo interno. L'apparecchio fornisce direttamente i valori di resistenza, facendo il rapporto tra la tensione rilevata e la corrente imposta. Dalla resistenza, considerando la geometria del campione, è possibile calcolarne la resistività elettrica, che è una proprietà fisica del materiale. Più è elevata la resistività minore è la conducibilità, poiché queste due proprietà sono inversamente proporzionali.

Quindi, confrontando i valori misurati con quelli indicati in letteratura per la grafite e altri materiali, si potrà determinare se il carbonio ottenuto sia o meno un valido conduttore.

## **3.6 Piano di Ricerca**

Durante la fase di sperimentazione ci si troverà di fronte a una serie di problematiche che, per quanto possibile è opportuno prevedere, menzionando possibili soluzioni. Ovviamente, la seguente lista non può essere completa, ma comunque include una serie di questioni su cui è necessario

ragionare per assicurare una buona riuscita dei processi di additive manufacturing e pirolisi e per raggiungere gli obiettivi che ci si è posti inizialmente.

Le questioni da affrontare sono:

1) La formulazione sviluppata è stampabile?

Per soddisfare questo requisito la soluzione deve presentare una viscosità accettabile, una reattività elevata, un buon controllo della reazione, sufficiente stabilità nel tempo (non deve smiscelare), adesione alla piattaforma di crescita,...

Osservando i risultati ottenuti con delle prove di stampa di oggetti semplici si potranno avere indicazioni sulla stampabilità. In base ai problemi riscontrati ci sarà poi un lavoro di modifica della formulazione associato alla modifica dei parametri di stampa. Per modifica della resina si intende la sostituzione di uno o più ingredienti, l'aggiunta di nuovi o la variazione delle concentrazioni delle sostanze già presenti.

2) Qual è la qualità di stampa dei componenti ottenuti tramite stampa DLP?

Questo implica non solo la fedeltà alla stampa, la massima risoluzione o la complessità ottenibile, ma anche la comparsa di cricche dovute all'eccessiva reattività (che causa la sovrappolimerizzazione del materiale) o all'evaporazione del solvente.

In particolare, per rispondere a questa domanda, l'analisi degli oggetti al microscopio ottico è di fondamentale importanza.

In questo contesto, dopo aver svolto anche le altre analisi descritte nel capitolo 3.4, bisogna operare sui parametri di stampa, sulla geometria dei pezzi e sulla formulazione, al fine di ottenere strutture sempre più complesse e risolte ma contemporaneamente strutturalmente stabili.

3) Una volta stampati i pezzi, questi resistono al trattamento di pirolisi?

Per rispondere a questo quesito, una volta fatte delle strutture complesse, sarà necessario sottoporle a pirolisi e controllare le modificazioni alle strutture durante questo passaggio. Si deve porre particolare attenzione sia al peso del residuo che alle variazioni dimensionali e geometriche dei pezzi, oltre alla presenza di difetti (cricche, parti mancanti). Nel caso in cui si dovessero incontrare delle difficoltà, sarà necessario intervenire sulla formulazione, sui parametri di pirolisi e sulla struttura stampata 3D per trovare una soluzione.

4) Le strutture pirolizzate presentano struttura carboniosa? Quale?

Una volta stabilito che il processo di pirolisi sia fattibile, sarà necessario andare ad analizzare i componenti ottenuti, studiando la struttura carboniosa, l'eventuale estensione dei domini grafittici e la conducibilità elettrica. Se le condizioni ottenute non fossero soddisfacenti bisognerà operare sulle condizioni di pirolisi e/o sul materiale di partenza e studiare nuovamente il materiale risultante.

5) Il materiale ottenuto soddisfa le richieste applicative?

Dopo che si è realizzato un materiale carbonioso stampato 3D con buona conducibilità, si dovrà valutare come le sue caratteristiche possano sposarsi o debbano essere modificate per adattarsi a una

certa applicazione. Ad esempio, se l'obiettivo è quello di utilizzare queste strutture come elettrodi o come carboni attivi è necessaria un'elevata area superficiale. Per aumentare questa caratteristica si potrebbe agire sui parametri di pirolisi e sulla formulazione. Inoltre la modifica della geometria stampata potrebbe giocare un certo ruolo.

## 4 Parte sperimentale

Questo capitolo è dedicato alla descrizione del processo di fabbricazione utilizzato per ottenere i manufatti carboniosi. Innanzitutto, si elencheranno gli ingredienti impiegati e si illustreranno i processi di preparazione delle varie resine fotoreticolabili. Poi si passerà alla spiegazione della procedura di stampa 3D dei campioni. Infine sarà presentato il trattamento di pirolisi realizzato sui campioni.

### 4.1 Materiali

Per preparare delle formulazioni stampabili con DLP sono necessarie diverse tipologie di ingredienti (paragrafo 1.3.3.1). I materiali di base sono certamente i monomeri. In questo caso sono stati selezionati il pentaeritritolo tetracrilato (PETA) e il bisfenolo A dimetacrilato (BPADMA), entrambi acquistati da Sigma-Aldrich.

Il PETA (figura 4.1) contiene 350 ppm di monometil etere idrochinone come inibitore. Si presenta come un liquido viscoso a temperatura ambiente ed ha un peso molecolare di 352,34 g/mol. È stato scelto poiché, essendo tetrafunzionale, è altamente reattivo.

Il BPADMA (figura 4.2) si presenta come una polvere solida a temperatura ambiente ed ha un peso molecolare di 364,43 g/mol. È un monomero bifunzionale che contiene due anelli aromatici. Pur essendo meno reattivo del PETA è stato scelto con l'obiettivo di garantire un adeguato residuo carbonioso a seguito del trattamento di pirolisi.

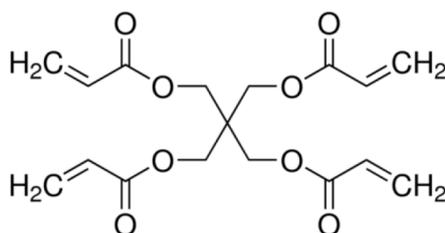


Figura 4.1: Formula di struttura del PETA (Sigma-Aldrich)

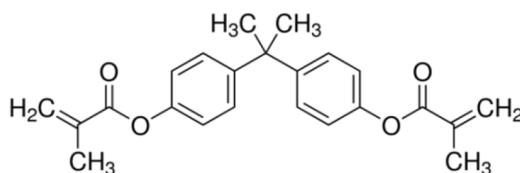
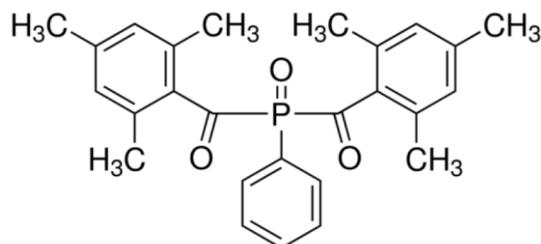
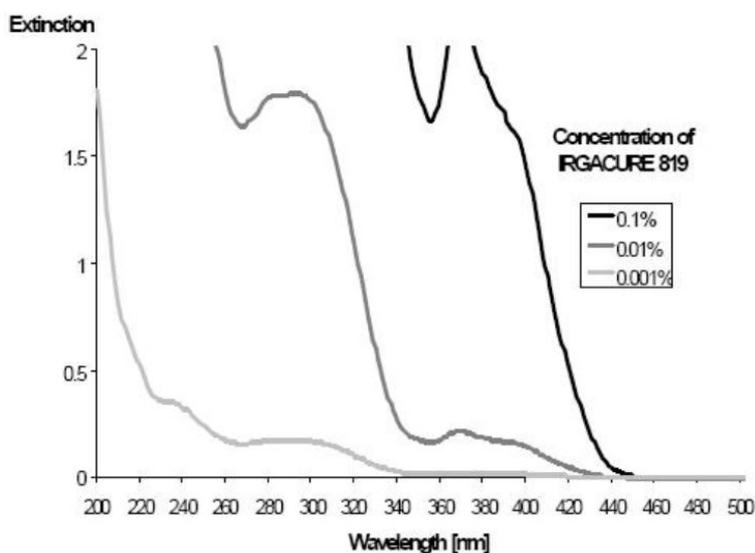


Figura 4.2: Formula di struttura del BPADMA (Sigma-Aldrich)

Il fotoiniziatore inserito nelle formulazioni è il fenilbis (2,4,6-trimetilbenzoi) fosfina ossido, noto anche come BAPO o Irgacure 819, acquistato da Sigma-Aldrich (figura 4.3). Si è optato per il BAPO poiché è estremamente efficiente: a fronte dell'assorbimento di un fotone riesce a produrre fino a quattro radicali. Inoltre, questa molecola è in grado di assorbire anche a lunghezze d'onda superiori a 400-420 nm, come mostra lo spettro riportato in figura 4.4.

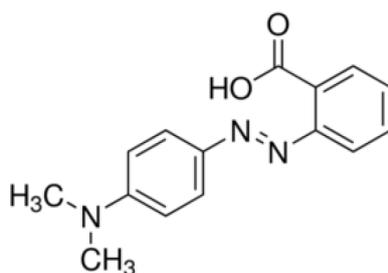


**Figura 4.3:** Formula di struttura del BAPO (Sigma-Aldrich)



**Figura 4.4:** spettro di assorbimento UV-vis del BAPO (Irgacure 819) per varie concentrazioni in acetonitrile

Per migliorare la risoluzione delle resine e contenere i fenomeni di scattering della luce è stato introdotto un colorante, il Methyl Red (rosso metile, figura 4.5), acquistato da Sigma-Aldrich. Il Methyl Red a temperatura ambiente ha l'aspetto di una polvere cristallina solida rossa/marrone.



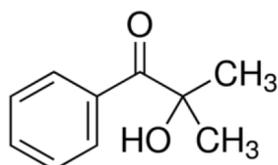
**Figura 4.5:** Formula di struttura del Methyl Red (Sigma-Aldrich)

È stata necessaria l'aggiunta di un solvente per ottenere una miscela omogenea di tutti i componenti precedentemente elencati, che avesse una viscosità compatibile con la stampa 3D DLP. Si è deciso di usare l'acetonitrile (figura 4.6).

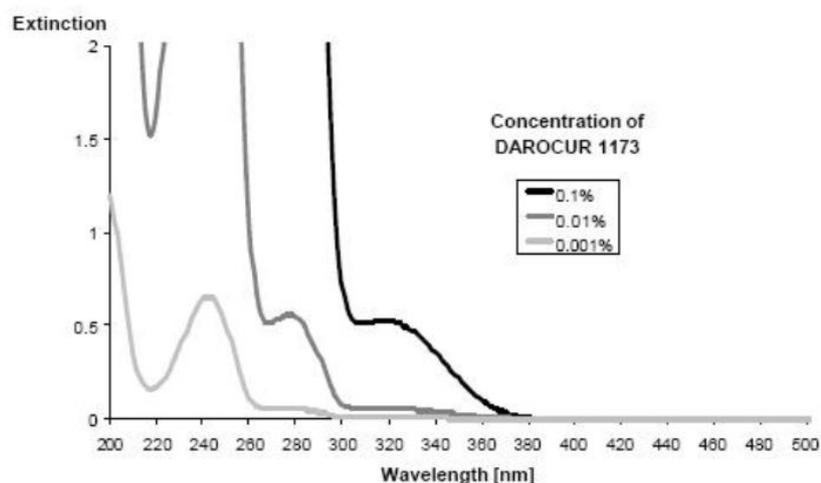


**Figura 4.6:** Formula di struttura dell'acetonitrile (Sigma-Aldrich)

Inizialmente, per preparare delle formulazioni di prova era stato utilizzato come fotoiniziatore il 2-idrossi-2-metilpropiofenone (Darocur 1173, figura 4.7), acquistato da Sigma-Aldrich. È stato poi sostituito con il BAPO poiché, dopo vari tentativi di stampa, si è visto che non la resina non solidificava nelle zone illuminate. Si è poi verificato guardando lo spettro UV-vis del Darocur 1173 (figura 4.8) che la molecola ha un assorbimento quasi nullo oltre i 370-380 nm.

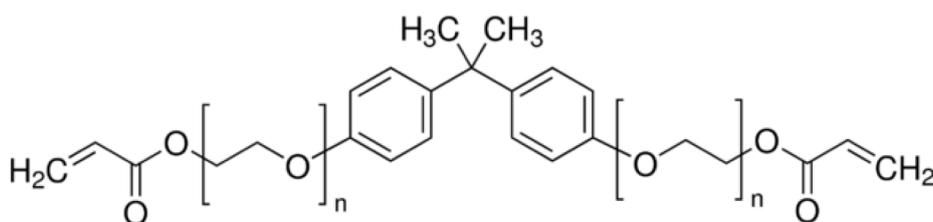


**Figura 4.7:** Formula di struttura del Darocur 1173 (Sigma-Aldrich)

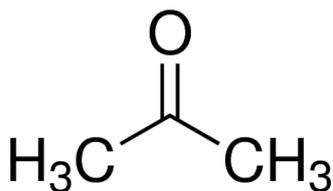


**Figura 4.8:** spettro di assorbimento UV-vis del DAROCUR 1173 per varie concentrazioni in acetonitrile

Per realizzare le basi su cui stampare i campioni è stato utilizzato come monomero il bisfenolo A etossilato diacrilato (BEDA, figura 4.9), acquistato da Sigma-Aldrich. Ha un peso molecolare medio di 468 g/mol, contiene 250 ppm di MEHQ (4-metossifenolo, inibitore). Il fotoiniziatore selezionato è sempre il BAPO (figura 4.3), il solvente l'acetone (figura 4.10).



**Figura 4.9:** Formula di struttura del BEDA (Sigma-Aldrich)



**Figura 4.10:** Formula di struttura dell'acetone (Sigma-Aldrich)

## 4.2 Preparazione delle resine

Le formulazioni sono tutte costituite dal 50% in peso di monomeri e 50% in peso di solvente, non considerando il fotoiniziatore ed il colorante, le cui quantità sono trascurabili ed espresse in funzione dei monomeri.

Con gli ingredienti descritti nel precedente paragrafo sono state preparate 3 diverse formulazioni, identificate in base alle quantità relative di PETA e BPADMA:

1. PETA : BPADMA 1:1 che contiene:
  - 25% w/w di PETA;
  - 25% w/w di BPADMA;
  - 50% w/w di acetonitrile;
  - 1% del peso totale dei monomeri di BAPO;
  - 0,2% del peso totale dei monomeri di Methyl Red.
  
2. PETA : BPADMA 1:1,5 che contiene:
  - 20% w/w di PETA;
  - 30% w/w di BPADMA;
  - 50% w/w di acetonitrile;
  - 1% del peso totale dei monomeri di BAPO;
  - 0,2% del peso totale dei monomeri di Methyl Red.
  
3. PETA : BPADMA 1:2 che contiene:
  - 16,7% w/w di PETA;
  - 33,3% w/w di BPADMA;
  - 50% w/w di acetonitrile;
  - 1% del peso totale dei monomeri di BAPO;
  - 0,2% del peso totale dei monomeri di Methyl Red.

Tutte le sostanze vengono pesate e inserite in una provetta. L'ordine di inserimento seguito è sempre lo stesso: prima il PETA e il BPADMA, poi il BAPO, il Methyl Red e, infine, l'acetonitrile. È importante inserire per ultimo il solvente per evitare reazioni indesiderate dovute alla miscelazione dei monomeri con il fotoiniziatore.

È poi necessario agitare manualmente le formulazioni che in seguito vengono sonicate per 30 minuti o fino a quando non si osserva omogeneità. Le resine sono state conservate al riparo dalla luce (rivestendo le provette con un foglio di alluminio) e in frigorifero, per evitare fenomeni di polimerizzazione o degradazione indesiderati. Inoltre i contenitori sono stati sigillati con del parafilm al fine di scongiurare l'evaporazione dell'acetonitrile.

Appare inopportuno preparare formulazioni con troppo BPADMA (PETA:BPADMA 1:3 ,1:4 ecc.) poiché, oltre ad avere difficoltà nella miscelazione, si potrebbero verificare rallentamenti nelle reazioni fotopolimerizzazione, essendo il BPADMA bifunzionale e dunque molto meno reattivo del PETA. Per quanto riguarda le resine con un eccesso di PETA non sono state preparate perché si è ritenuto che non fossero adatte ad essere sottoposte a carbonizzazione. Infatti, il materiale usato

deve garantire un residuo accettabile dopo pirolisi; se questo è troppo esiguo i ritiri nei pezzi saranno elevati e si avranno zone deformate o fratture.

È stata preparata per prima la resina 1:1 facendo attenzione a rilevare complicazioni nella miscelazione nei componenti. La capacità di fotoreticolare della 1:1 è stata verificata attraverso delle prove di solidificazione con una lampada UV a fibra ottica (emette a lunghezza d'onda di 365 nm). Sono state eseguite 2 prove:

- Irraggiamento per 20 s: polimerizza completamente;
- Irraggiamento per 5 s: polimerizza parzialmente (all'esterno).

Successivamente sono state prodotte le formulazioni 1:1,5 e 1:2. Con queste due resine sono state riscontrate in alcuni casi delle difficoltà nel solubilizzare il BPADMA. Pertanto, quando necessario, è stata aggiunta alle soluzioni una goccia di acetonitrile.

Oltre alle resine utilizzate per la stampa dei componenti è stata preparata anche un'altra formulazione fotoreticolabile a base di BEDA per realizzare delle basi polimeriche indispensabili per garantire l'aderenza dei pezzi alla piattaforma di stampa.

10 mL di formulazione sono costituiti da:

- 10 g di BEDA (bisfenolo A etossilato diacrilato);
- 2% del peso del BEDA in BAPO;
- 1 mL circa di acetone.

Tutte le formulazioni sono state preparate sempre in quantità contenute (circa 10 mL alla volta) perché si è visto che, nonostante tutti gli accorgimenti adottati per la loro conservazione, comunque invecchiano dando risultati di stampa peggiori.

### **4.3 Stampa 3D dei campioni**

La stampante utilizzata è la MAX X27, prodotta dall'Asiga (figura 4.11). Questo è un modello da banco che sfrutta la tecnologia DLP (Digital Light Processing), descritta nel capitolo 1.3.3. Il led emette nell'ultravioletto a 385 nanometri. La risoluzione dei pixel è pari a 27  $\mu\text{m}$  e il volume di lavoro della macchina è di 51,8 X 29,2 X 75 mm. È una stampante bottom-up: la piattaforma, per mezzo di una vite passo-passo azionata da un motore, si sposta dal fondo vasca verso l'alto man mano che il pezzo cresce rivolto verso il basso. Per questo motivo essa consente un notevole risparmio di materiale e, inoltre, l'altezza dell'oggetto stampato non è limitata dalla profondità della vaschetta.

La macchina consente l'uso di materiali di terze parti, ed è possibile modificare a piacere molti parametri di stampa per mezzo del software di interfaccia (Asiga Composer).



**Figura 4.11:** Asiga MAX X27 (imakr.com)

Prima di iniziare a stampare i campioni viene sempre effettuata la calibrazione manuale della macchina DLP, per non incorrere in errori di posizionamento della piattaforma durante la fabbricazione delle parti.

La procedura di stampa si svolge in questo modo: si seleziona attraverso il software della stampante il file .stl che si intende stampare, si posiziona il modello all'interno del volume di lavoro (attaccato alla piattaforma), si impostano i parametri di stampa voluti e si invia il file con le istruzioni di stampa creato dal software alla macchina. A questo punto si inserisce nella vaschetta pulita qualche goccia di formulazione e si fa partire la stampa.

Visto che sono stati riscontrati gravi problemi di aderenza dei pezzi alla piattaforma in acciaio della stampante, si è agito in diversi modi per cercare di migliorare questo aspetto. La prima e più immediata soluzione tentata è stata quella di alzare il tempo di burn-in per aumentare il grado di reticolazione dei primi strati. Poiché non è stato osservato alcun cambiamento si è provato ad attaccare un vetrino alla piattaforma allo scopo di sostituire il materiale che va a contatto con la resina.

Dato che anche la seconda modifica non ha dato alcun risultato, l'unica alternativa facilmente praticabile è stampare una base con una formulazione (contenente monomero, fotoiniziatore e solvente) che riesca ad aderire e su cui poi possa crescere l'oggetto da realizzare.

Come monomeri di partenza sono stati presi in considerazione: PETA, PEGDA (Polietilenglicole diacrilato), BEDA. Sono stati svolti vari test per verificare la qualità delle basi ottenute. Si è optato infine per il BEDA: le basi hanno la giusta aderenza e durante la stampa dei pezzi la resina non si infiltra provocandone il distacco. Purtroppo sorgono delle difficoltà nel separare la base dal pezzo a causa della loro copolimerizzazione.

I parametri adottati per la resina 1:1 dopo varie prove sono:

- Intensità della luce: 10 mW/cm<sup>2</sup>;
- 4 layer di burn-in con tempo d'illuminazione di 5 s;
- Tempo di esposizione normale di 2,5 s;
- Layer: 25 µm;
- Velocità della piattaforma: 4 mm/s.

Per quanto riguarda la resina 1:1,5 si è deciso di modificare i parametri aumentando lo spessore del layer a 50 µm e riducendo a 2 il numero di layer di burn-in. I tempi d'illuminazione invece sono rimasti immutati. Queste variazioni sono state necessarie per evitare la sovra-polimerizzazione del materiale, che causava la comparsa di cricche.

Per stampare la resina 1:2 è stato necessario ridiminuire lo spessore del layer a 25 µm poiché la combinazione di tempi e spessore impiegata con la 1:1,5 non dava alcun risultato in termini di solidificazione: non restava nulla attaccato alla base di stampa.

Per realizzare le basi quadrate in BEDA, aventi uno spessore complessivo di 200 µm, sono stati adottati i seguenti parametri:

- Intensità: 10 mW/cm<sup>2</sup>;
- 2 layer di burn-in con tempo d'illuminazione di 1,5 s;
- Tempo di esposizione normale di 1 s;
- Velocità della piattaforma: 2 mm/s;
- Layer: 50 µm;
- 3+1 layer;
- Dimensioni: 20x20x0,2 mm.

La velocità è stata abbassata per facilitare la distribuzione della resina, che è moderatamente viscosa. La strategia 3+1 per i layer è stata adottata per porre rimedio a eventuali difetti (es. bolle): si realizzano i primi 3 strati, si riposiziona il BEDA nella vaschetta e si fa l'ultimo layer. I tempi d'illuminazione sono stati portati poi a 5 s (burn-in) e 2,5 s (normale) perché alcune volte le basi si staccavano dalla piattaforma durante la loro costruzione.

Gli oggetti che si è deciso di stampare sono:

- Benchmark: oggetto contenente cilindri, parallelepipedi, fori, e altre forme di dimensioni variabili. Serve allo scopo di stabilire la minima caratteristica realizzabile con la stampante 3D. Da questo componente si può quindi dedurre la risoluzione della resina in uso.
- Cubo forato: è ideale per le misure da effettuare al microscopio ottico per via della sua struttura semplice e regolare. Le dimensioni del cubo devono essere di almeno 8-10 mm affinché questo risulti abbastanza robusto e maneggiabile.
- Forme complesse (es. giroide, honeycomb ecc.): per mostrare le potenzialità della tecnica di stampa DLP e per motivi estetici.
- Rettangoli di dimensioni ridotte (es. 20x10x0,5 mm): verranno impiegati nell'analisi dinamo-meccanica (DMTA). Questa analisi serve per determinare la temperatura di transizione vetrosa (T<sub>g</sub>) e la densità di reticolazione della resina.

Una volta che si è concluso il processo di stampa dei campioni, questi sono stati puliti mettendoli a sonicare in isopropanolo e poi asciugati con aria compressa. I pezzi vengono successivamente trattati in un forno UV per 2 minuti al fine di completare il processo di reticolazione e consolidamento.

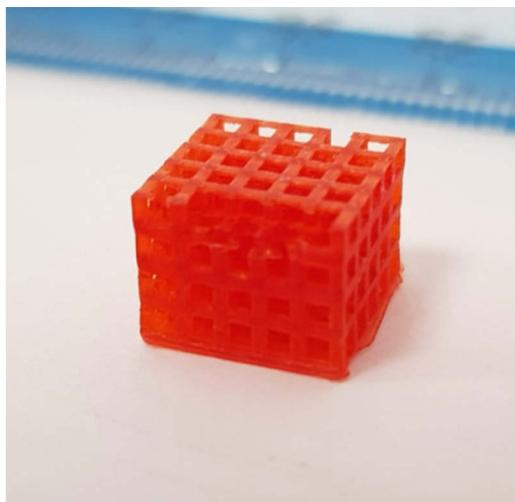
I campioni ottenuti verranno mostrati nelle immagini seguenti.

Cominciando dalla formulazione 1:1, è stato stampato un honeycomb con base (figura 4.12): il pezzo è preciso e fedele al CAD, le parti mancanti sono dovute all'esaurimento della resina.



**Figura 4.12:** honeycomb con base stampato con formulazione 1:1

È stato poi realizzato il cubo forato (figura 4.13): il pezzo viene preciso e quasi completo, le parti mancanti sono dovute al processo di pulizia.



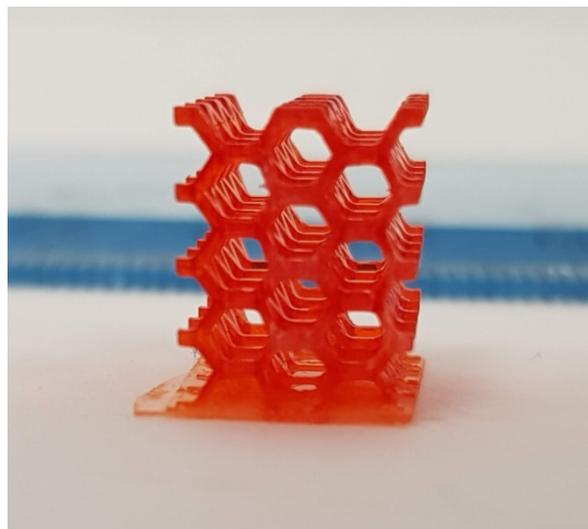
**Figura 4.13:** cubo forato stampato con formulazione 1:1

A questo punto si è deciso di stampare il cleaning divider (figura 4.14), un oggetto con una struttura a nido d'ape molto complessa che presenta anche delle parti di dimensioni molto contenute (200-250  $\mu\text{m}$ ). Il pezzo ha un precisione elevatissima.



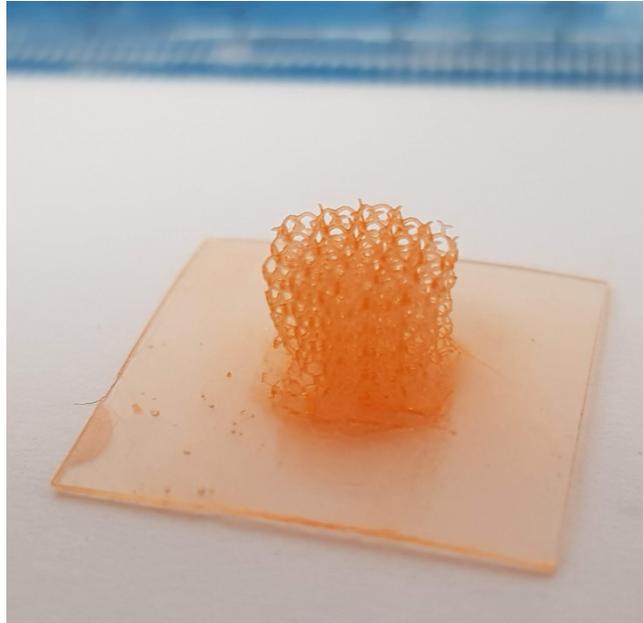
**Figura 4.14:** cleaning divider stampato su base in BEDA con formulazione 1:1

In figura 4.15 è mostrato un honeycomb stampato sulla base in BEDA: l'oggetto non ha imperfezioni di alcun tipo.

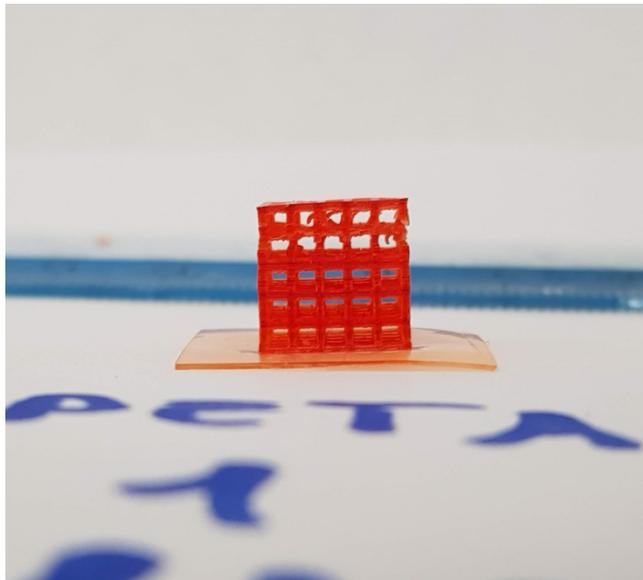


**Figura 4.15:** honeycomb stampato su base in BEDA con formulazione 1:1

Passando poi alla formulazione 1:1,5 si riportano le immagini di due campioni ottenuti: il cleaning divider (figura 4.16) e il cubo forato (figura 4.17).



**Figura 4.16:** cleaning divider stampato su base in BEDA con formulazione 1:1,5



**Figura 4.17:** cubo forato stampato su base in BEDA con formulazione 1:1,5

Il cleaning divider viene molto preciso anche usando la resina 1:1,5, le parti mancanti sono dovute al trattamento di pulizia con l'isopropanolo che ha consumato alcune zone del pezzo. Il cubo forato

viene abbastanza bene, ma la parte superiore è incompleta e rovinata a causa della smiscelazione della formulazione avvenuta verso la conclusione della stampa.

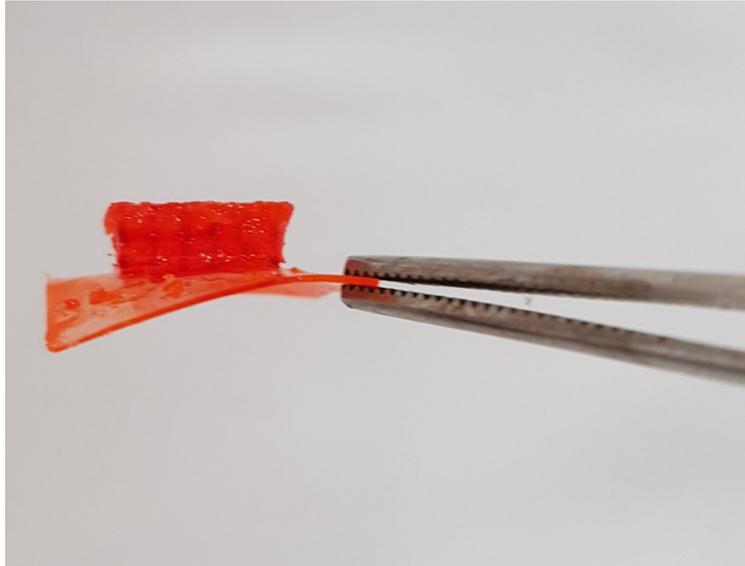
La separazione di fase si è verificata con tutte le resine PETA : BPADMA, però, visto che è il BPADMA a smiscelarsi formando un granulato solido (figura 4.18), le miscele 1:1,5 e 1:2 sono state maggiormente affette da questo problema. Oltre a diminuire la qualità dei pezzi, la smiscelazione provoca anche l'arresto del processo di stampa: la piattaforma non riesce a posizionarsi correttamente perché quando si abbassa e va a contatto con le particelle solide di BPADMA la stampante rileva una pressione e si blocca.

Sono stati svolti dei test con ogni resina per accertare le cause della smiscelazione ponendo poche gocce (1 o 2) di formulazione in delle vaschette poste sotto cappa per 30 minuti. La separazione di fase appare evidente in tutti i casi: si può quindi affermare che è dovuta all'evaporazione dell'acetonitrile dai preparati.



**Figura 4.18:** resina smiscelata

Purtroppo la formulazione 1:2 smiscela dopo pochi minuti dall'inizio di una stampa. Si è quindi deciso di aumentare la percentuale di acetonitrile al 55%, ma, comunque il fenomeno è stato osservato dopo 40-45 minuti dalla partenza della stampa. Per questo motivo l'unico campione prodotto è il cubo forato (figura 4.19). Dall'immagine si nota come il pezzo sia incompleto e si vedono i residui solidi derivanti dalla smiscelazione.



**Figura 4.19:** cubo forato stampato su base in BEDA con formulazione 1:2

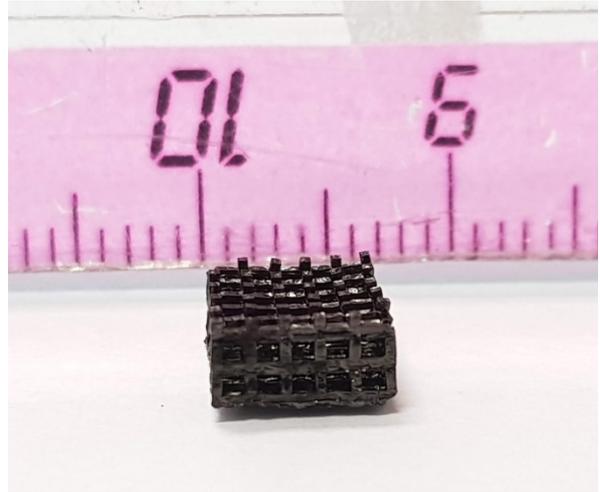
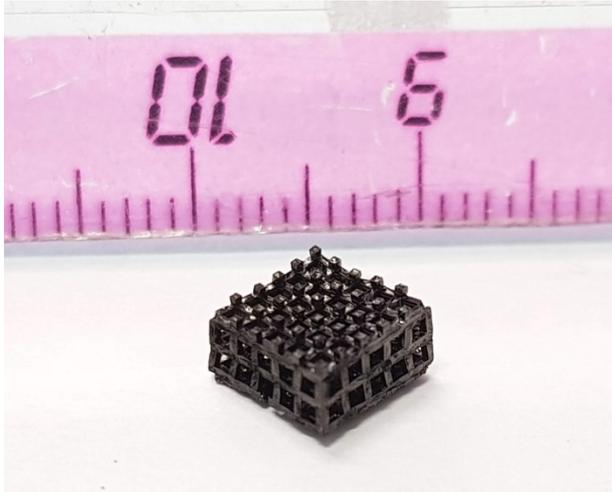
## 4.4 Pirolisi

Per farsi un'idea delle condizioni di pirolisi applicabili alle resine PETA:BPADMA è stata condotta una ricerca in letteratura. Nel lavoro di Steldinger et al. [33] vengono riportati i settaggi usati per bruciare dei campioni fabbricati con una resina composta da PETA e divinilbenzene (DVB) in rapporto 1:1. I pezzi sono stati stabilizzati in aria a 300 °C per 6 ore e poi portati a 900 °C in atmosfera di azoto a una velocità di 3,3 °C/min, mantenendo infine la temperatura massima per 15 minuti.

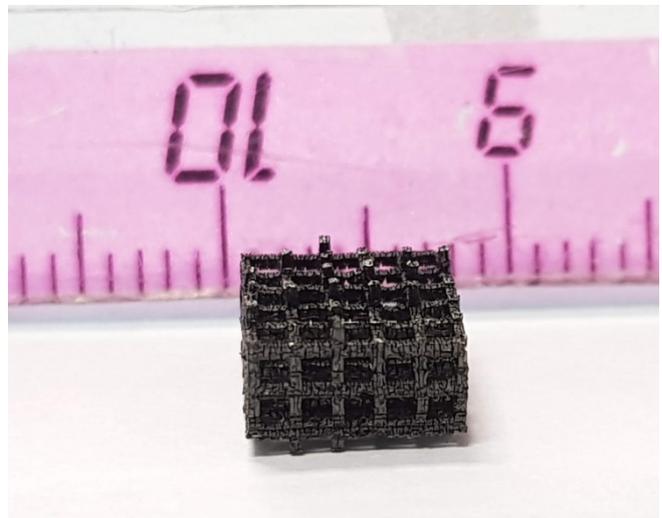
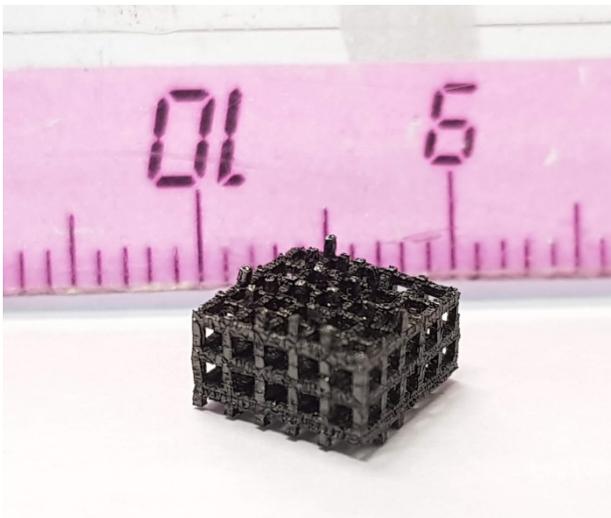
Per bruciare tutti i campioni realizzati con le diverse formulazioni PETA:BPADMA è stato seguito sempre lo stesso ciclo termico:

- Riscaldamento in aria con una rampa di 10 °C/min fino a 300 °C;
- Mantenimento per 6 ore;
- Innalzamento della temperatura fino a 700 °C in azoto con una rampa di 3,3 °C/min;
- Mantenimento per 1 ora.

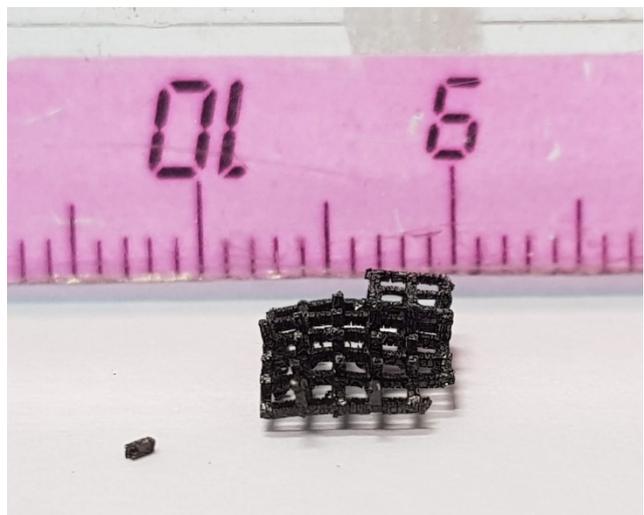
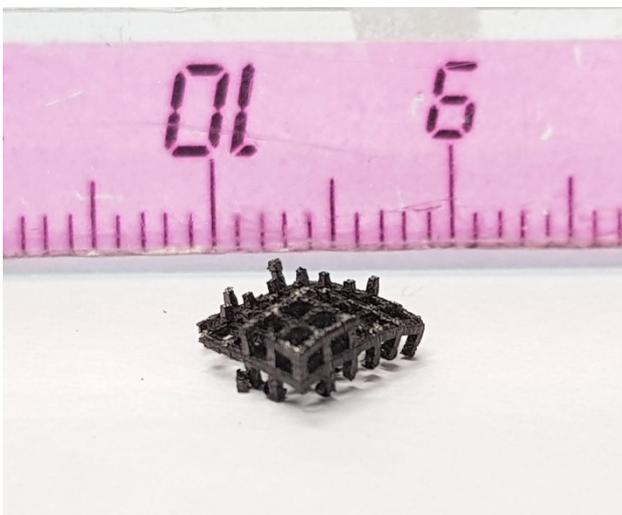
Nelle figure 4.20, 4.21 e 4.22 sono riportate le immagini dei 3 campioni pirolizzati. Si nota che tutti i pezzi hanno retto abbastanza bene al trattamento.



**Figura 4.20:** campione 1:1 pirolizzato



**Figura 4.21:** campione 1:1,5 pirolizzato



**Figura 4.22:** campione 1:2 pirolizzato

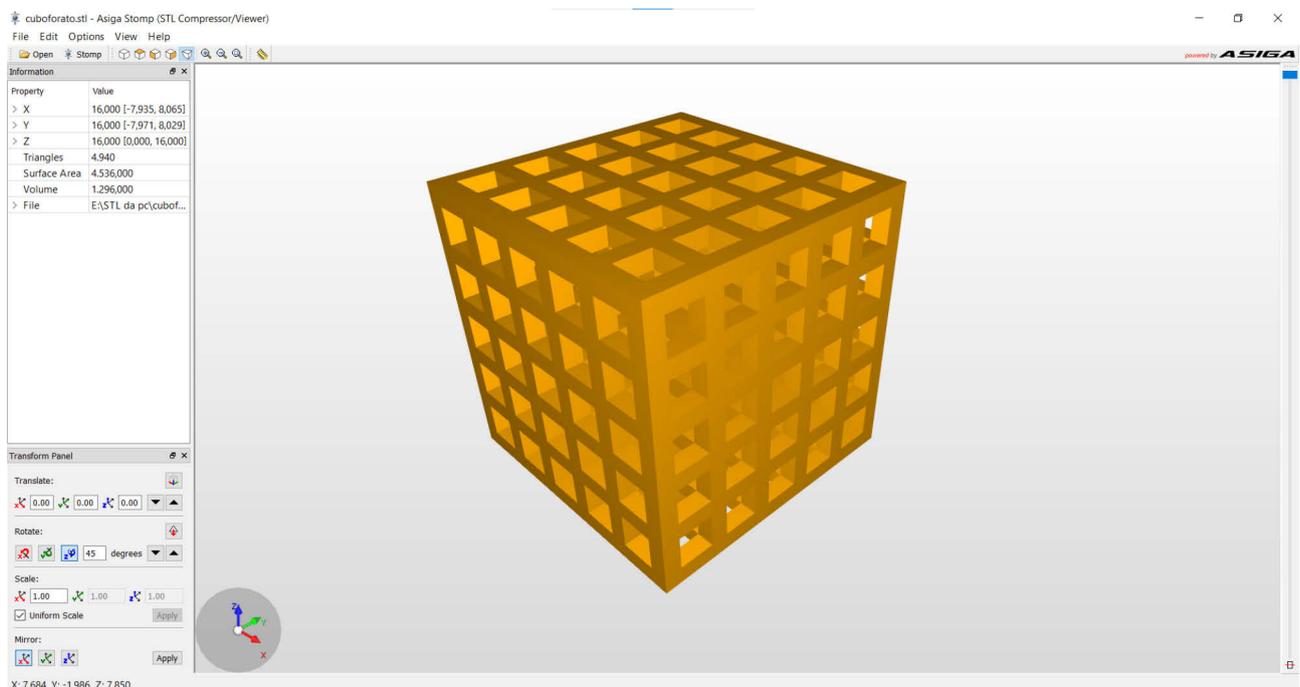
## 5 Analisi

In questo capitolo verranno discusse le analisi svolte sui campioni stampati e pirolizzati. In particolare, si analizzeranno le immagini prese al microscopio ottico e al SEM, misurando anche le dimensioni dei campioni e stimando i ritiri dovuti ai vari processi. Poi si parlerà dei risultati della spettroscopia Raman, utili per determinare la tipologia carboniosa ottenuta e delle misure di resistenza per avere delle indicazioni sulla conducibilità del materiale carbonioso.

### 5.1 Analisi del modello CAD

Tutte le analisi descritte nel capitolo 5 sono state svolte su componenti realizzati a partire da un unico modello CAD: il cubo forato (figura 5.1). È stato deciso di utilizzare questo oggetto perché semplifica molto le operazioni di misura. Il cubo forato ha infatti una struttura regolare: tutti i fori e i braccetti hanno uguale dimensione.

Un pezzo avente una geometria più complessa avrebbe reso molto difficile l'analisi dimensionale. Con il cubo forato invece è possibile prendere le dimensioni di più braccetti e fori per uno stesso componente e poi calcolare la rispettiva media aritmetica, ottenendo quindi dei valori maggiormente attendibili.



**Figura 5.1:** cubo forato

In tabella 5.1 sono riportate le misure del cubo forato inviato in stampa con le varie formulazioni.

**Tabella 5.1:** misure dei CAD

Caratteristica	Misura 1 : 1	Misura 1 : 1,5	Misura 1 : 2
Lato cubo CAD (mm)	8	10	10
Braccetti CAD ( $\mu\text{m}$ )	500	625	625
Fori CAD ( $\mu\text{m}$ )	1000	1250	1250

## 5.2 Microscopio ottico

Sono stati osservati al microscopio ottico 3 campioni polimerici:

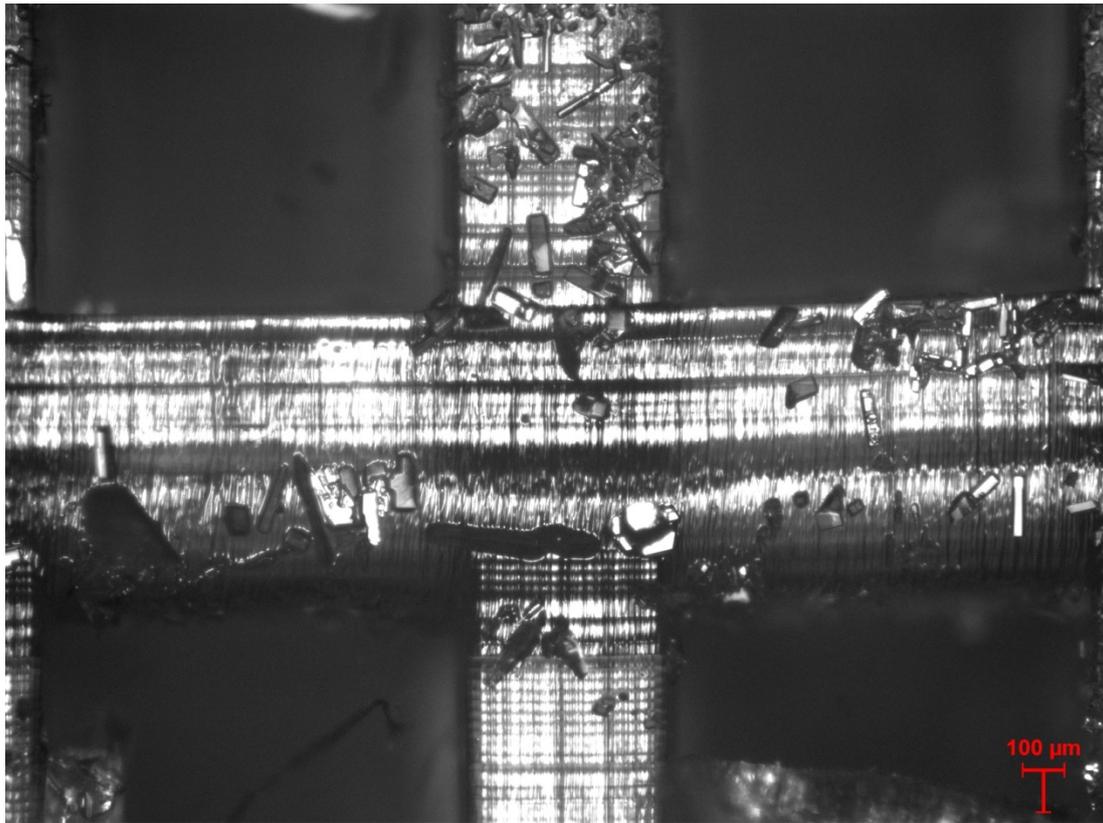
- 1 Cubo forato realizzato con formulazione 1:1
- 1 Cubo forato realizzato con formulazione 1:1,5
- 1 Cubo forato realizzato con formulazione 1:2

Le varie immagini sono a ingrandimenti di 5X, 10X, 20X.

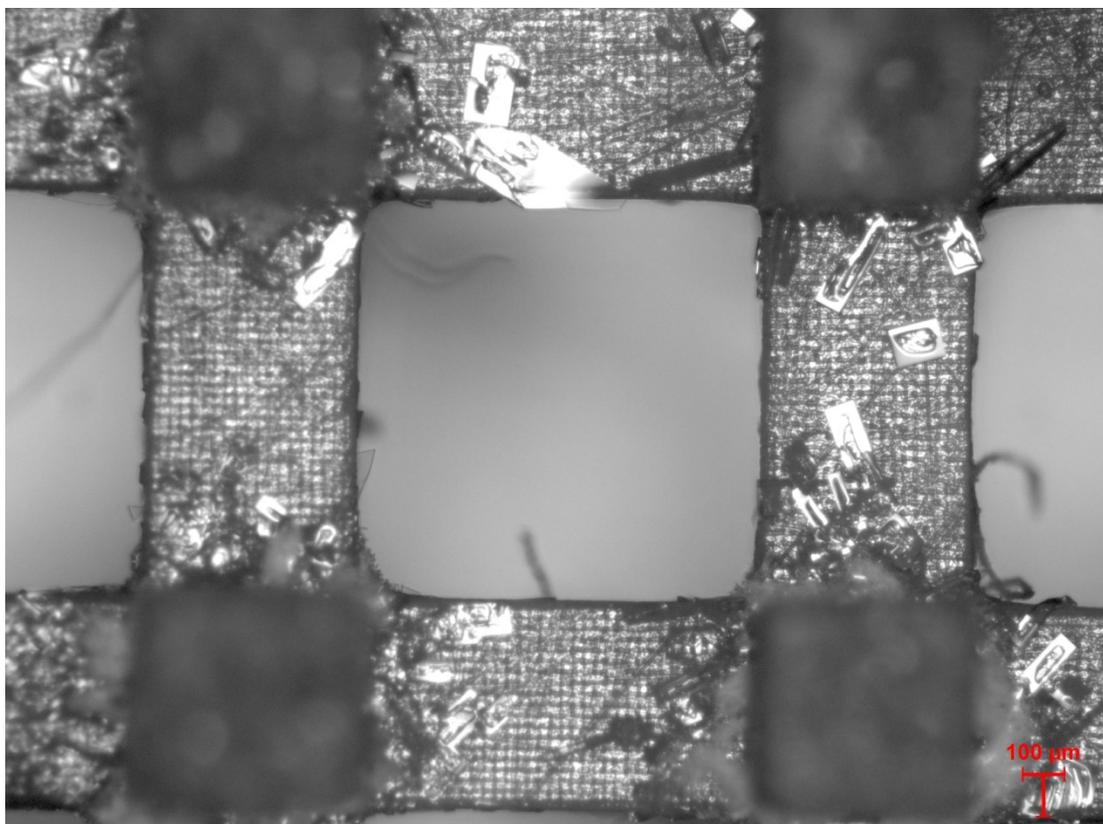
I campioni sono stati nuovamente osservati dopo il trattamento di pirolisi.

### 5.2.1 Campione 1:1

Nelle figure 5.2 e 5.3 vengono mostrate due immagini del campione 1:1 stampato. Si nota dalla vista laterale la stratificazione del pezzo (layer 25  $\mu\text{m}$ ), dovuta alla tecnica di fabbricazione additiva. Il pezzo appare integro e non deformato e il foro (figura 5.3) ha forma quadrata.

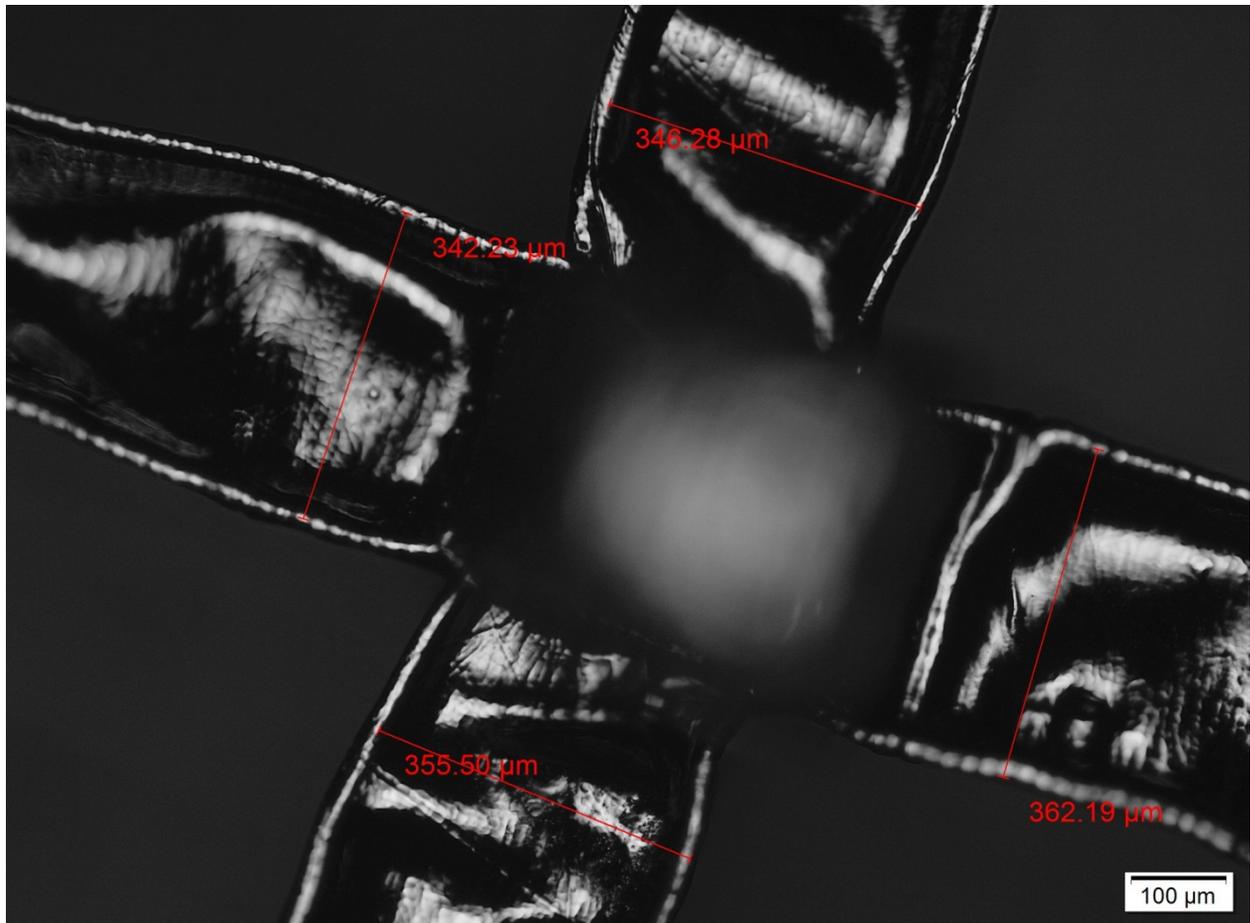


**Figura 5.2:** cubo forato 1:1, vista laterale



**Figura 5.3:** cubo forato 1:1, vista di un foro dall'alto

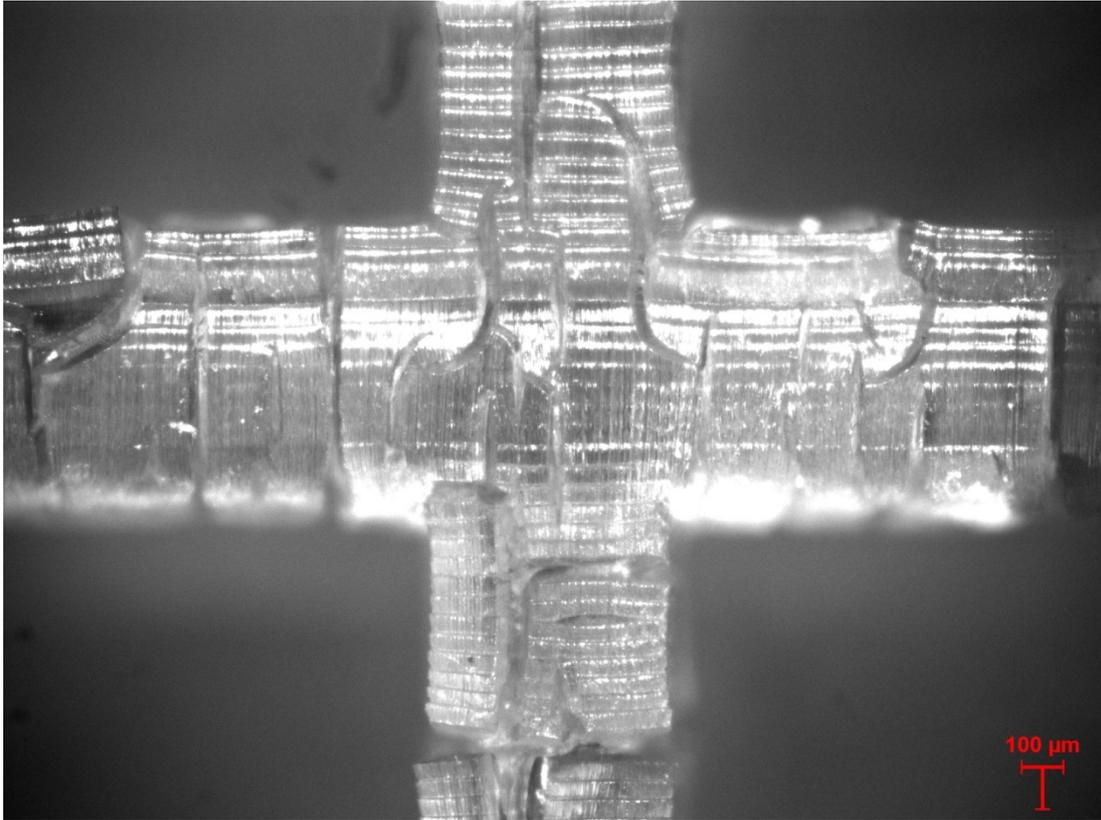
Nel campione 1:1 pirolizzato non sono presenti cricche, ma risulta evidente che esso ha subito un ritiro rispetto allo stampato (figura 5.4). In alcune zone il pezzo pirolizzato appare deformato a causa di un ritiro differenziale: ad esempio alcuni braccetti hanno delle zone più ristrette e gli angoli tra i braccetti stessi sono più rientrati.



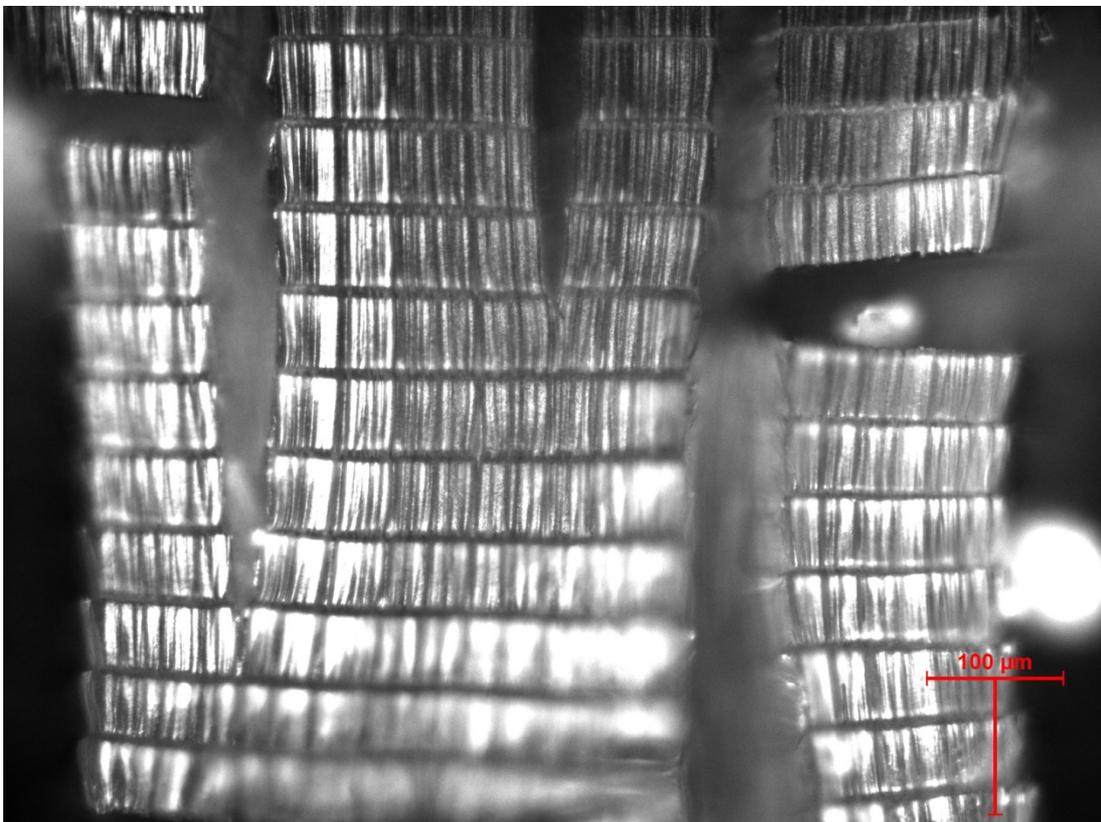
**Figura 5.4:** cubo forato 1:1 pirolizzato, vista croce dall'alto

### 5.2.2 Campione 1:1,5

Nelle figure 5.5 e 5.6 vengono mostrate due immagini del campione 1:1,5 stampato. Si nota anche in questo caso dalla vista laterale la stratificazione del pezzo (layer 50 μm), dovuta alla tecnica di fabbricazione additiva. Il pezzo è molto criccato, la larghezza delle fessurazioni a livello delle superfici è notevole (oltre 30-40 μm).

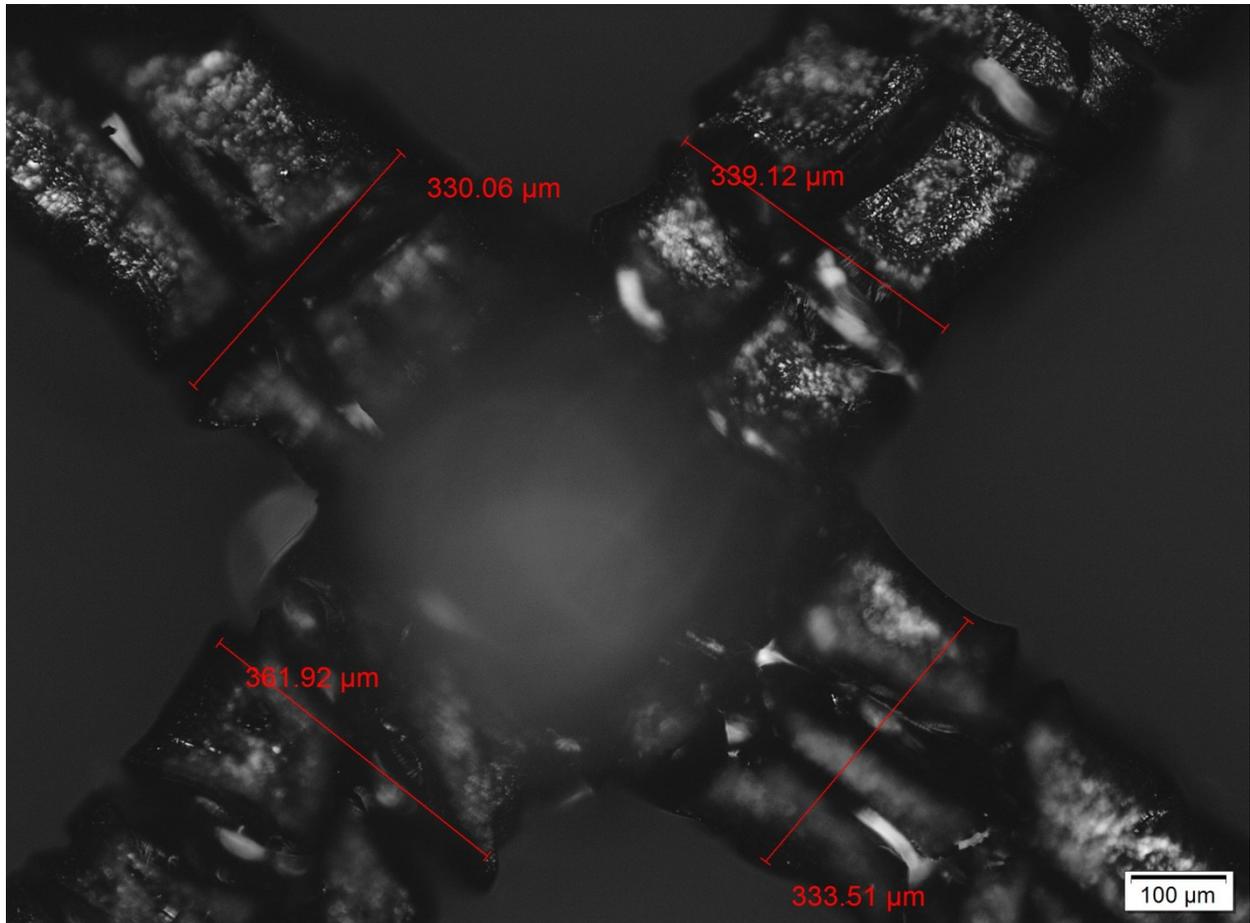


**Figura 5.5:** cubo forato 1:1,5, vista laterale



**Figura 5.6:** cubo forato 1:1,5, vista laterale, ingrandimento su un braccetto

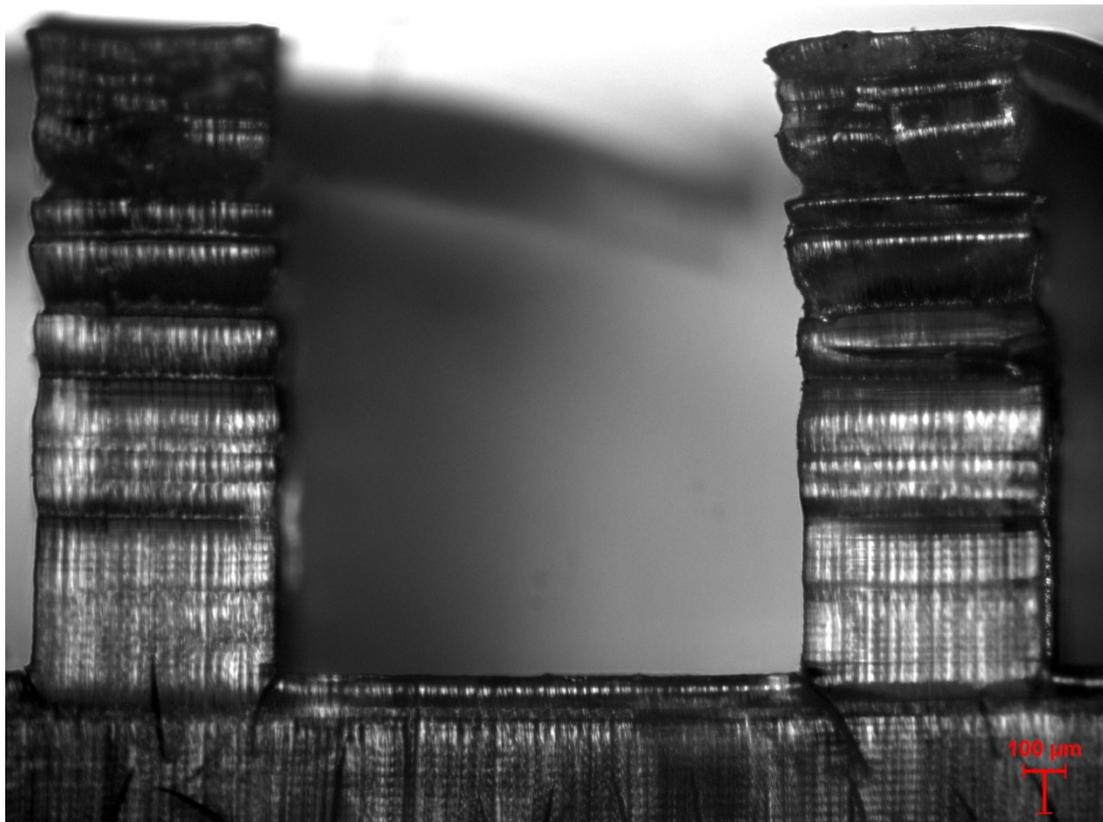
Nel campione 1:1,5 pirolizzato le cricche sono ancora più estese, il ritiro dovuto al trattamento termico sembra ancora più marcato rispetto a quanto osservato nel campione 1:1 (figura 5.7).



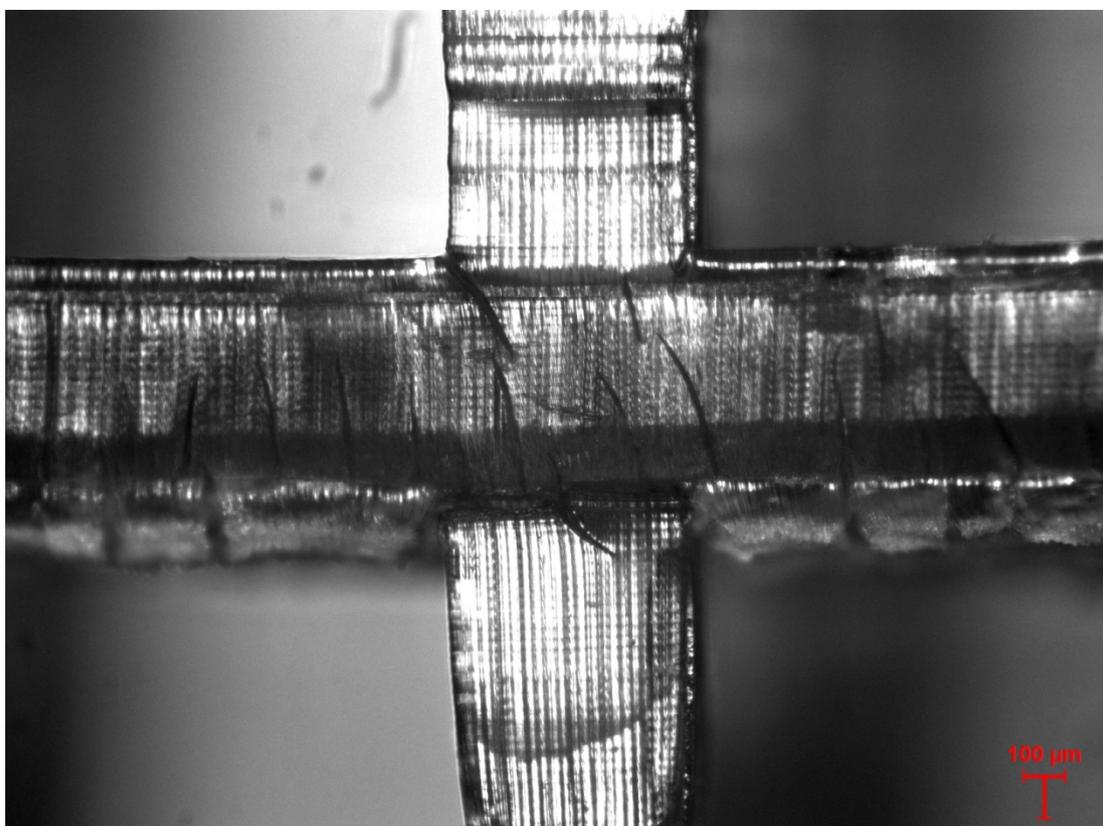
**Figura 5.7:** cubo forato 1:1,5 pirolizzato, vista croce dall'alto

### 5.2.3 Campione 1:2

Nelle figure 5.8 e 5.9 vengono mostrate due immagini del campione 1:2 stampato. Nella 5.8 si vede che le parti terminali dei braccetti incompleti sono fortemente deformate. Si riescono a distinguere da entrambe le immagini gli strati, indicatori della tecnica di fabbricazione additiva. Il pezzo è criccato, ma le fessurazioni sono molto più piccole rispetto a quelle del campione 1:1,5.

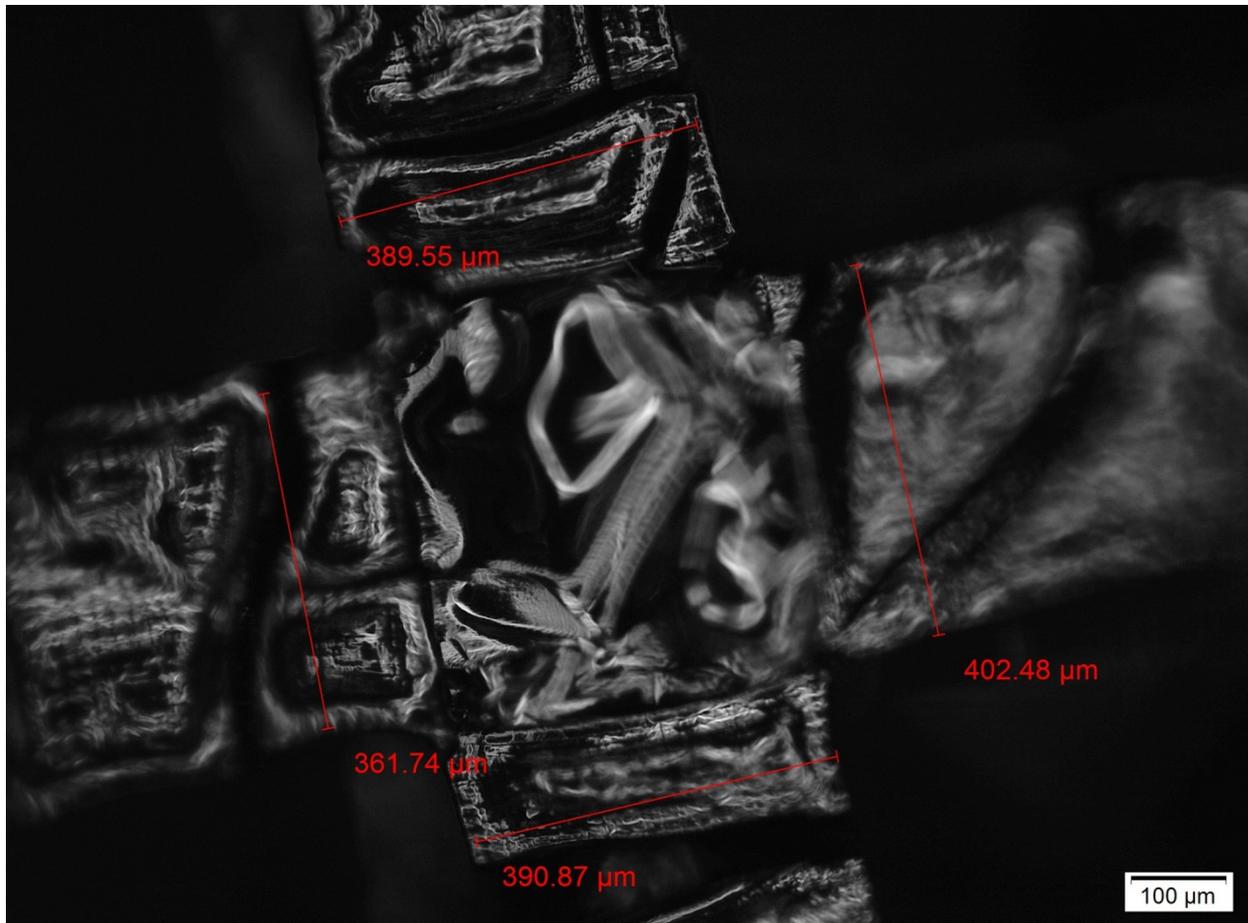


**Figura 5.8:** cubo forato 1:2, vista laterale della zona incompleta



**Figura 5.9:** cubo forato 1:2, vista laterale croce

Nel campione 1:2 pirolizzato (figura 5.10) si osservano cricche molto estese, le superfici del pezzo sono molto deformate, ma il ritiro dovuto al trattamento termico sembra più contenuto di quello del campione 1:1,5.



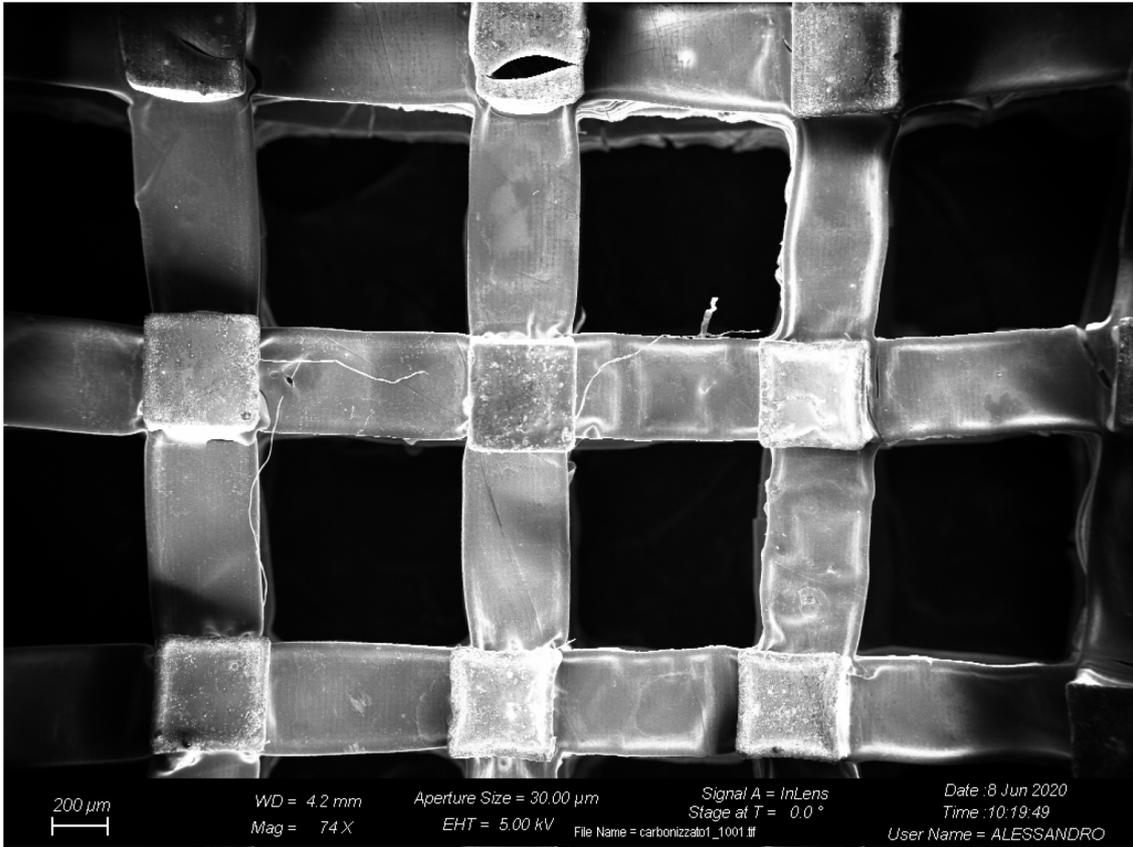
**Figura 5.10:** cubo forato 1:2 pirolizzato, vista croce dall'alto

## 5.3 SEM

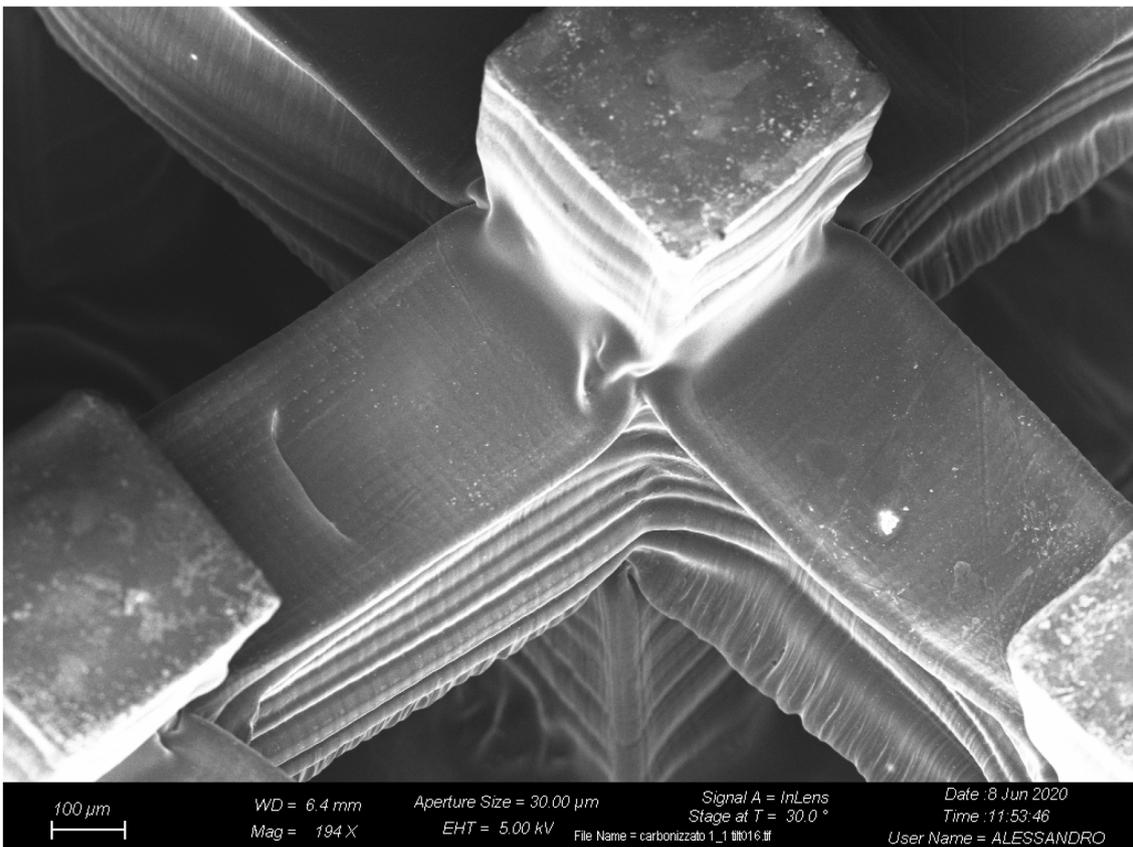
I 3 cubi forati carbonizzati sono stati osservati anche al SEM (microscopio elettronico a scansione), a ingrandimenti compresi tra 74X e 374.000X e tensioni di 5 kV.

### 5.3.1 Campione 1:1

Il campione 1:1 sembra abbastanza compatto e si nota solo qualche cricca sparsa (figura 5.11). Si distinguono molto bene gli strati (figura 5.12), riconducibili alla tecnica di stampa 3D (DLP) con cui sono stati costruiti i pezzi; si nota anche qualche zona deformata negli angoli tra i braccetti e nelle parti centrali dei braccetti.

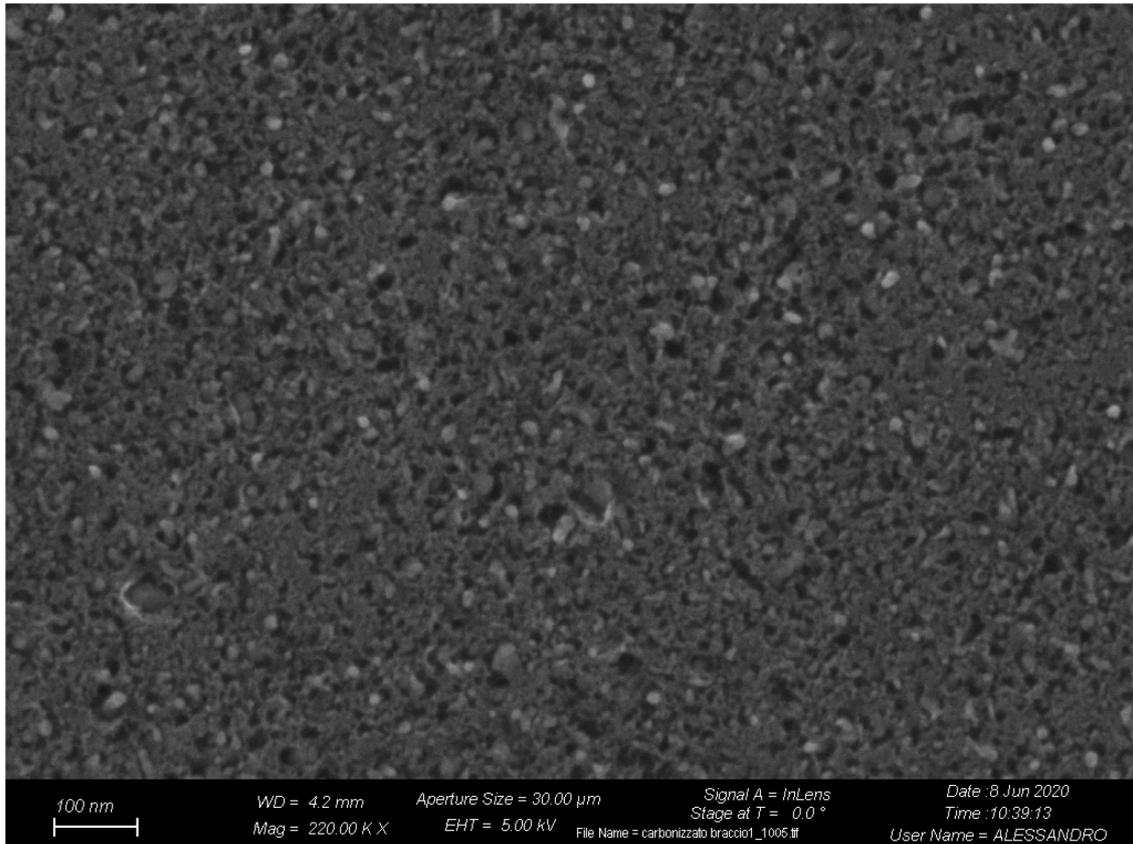


**Figura 5.11:** campione 1:1 pirolizzato, vista dall'alto



**Figura 5.12:** campione 1:1 pirolizzato, vista della zona a croce

In figura 5.13 è riportato un ingrandimento di un braccetto del campione 1:1: la porosità è praticamente assente, la struttura sembra omogenea.



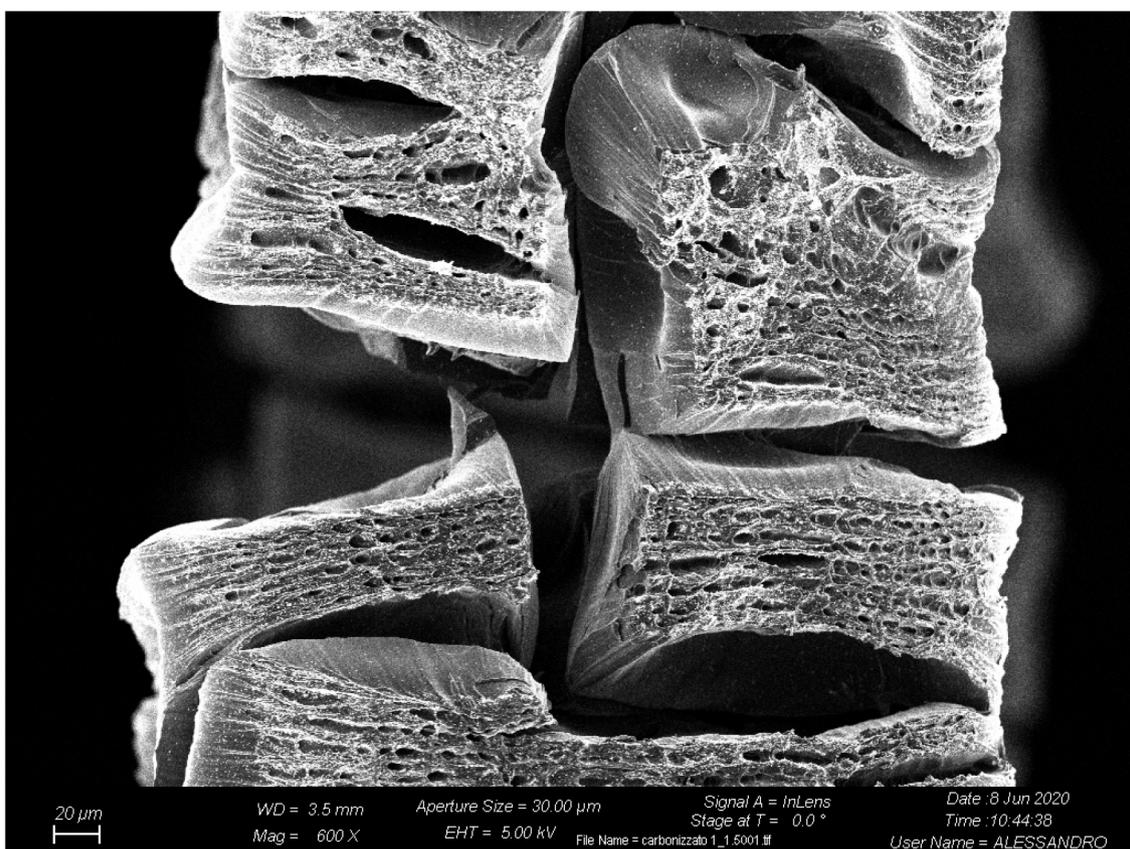
**Figura 5.13:** campione 1:1 pirolizzato, ingrandimento 220.000X su un braccetto

### 5.3.2 Campione 1:1,5

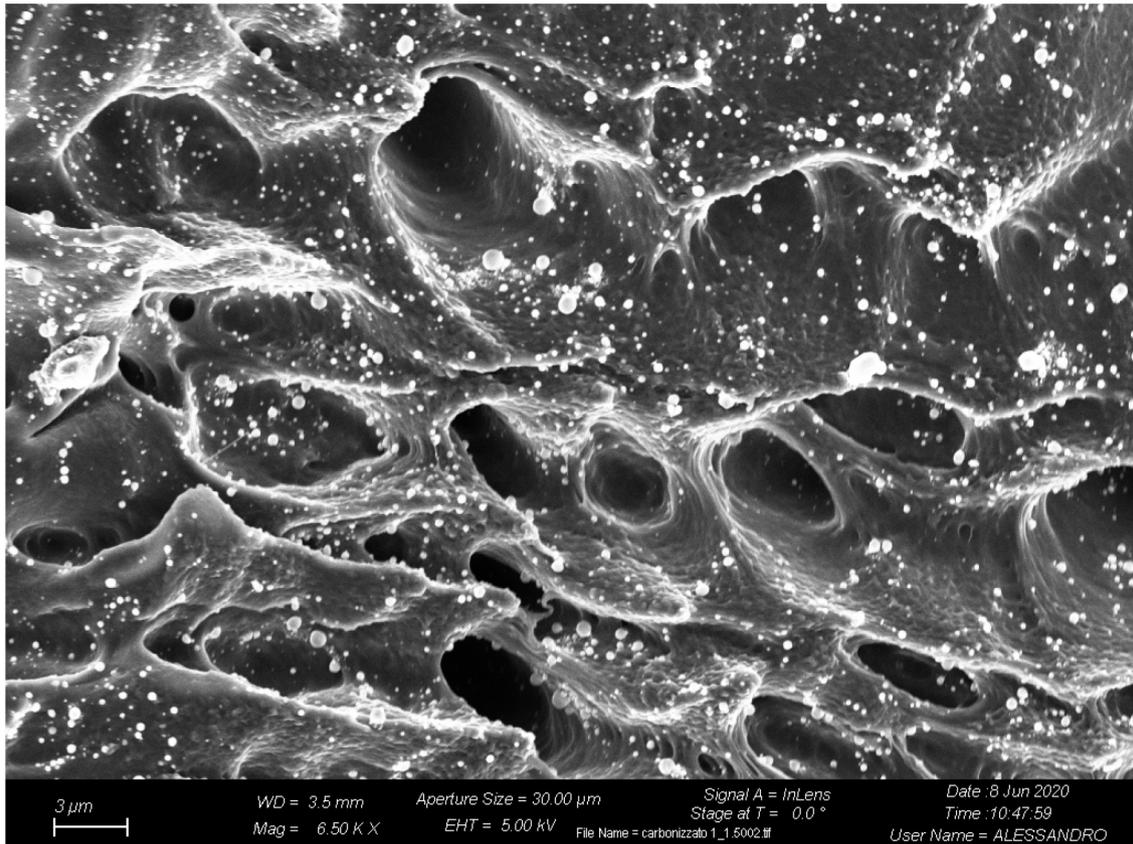
Il campione 1:1,5 pirolizzato è completamente criccato, le cricche sembrano molto profonde (figura 5.14). Il pezzo globalmente ha mantenuto abbastanza la forma iniziale, anche se le superfici sono deformate e irregolari. Aumentando l'ingrandimento a 600X (figura 5.15) si vede che le superfici di frattura sono lisce, mentre le superfici esterne sono rugose e irregolari e si intravedono dei pori. A 6.500X (figura 5.16) i pori si distinguono chiaramente: hanno mediamente dimensioni di 2-5 micrometri.



**Figura 5.14:** campione 1:1,5 pirolizzato, vista dall'alto



**Figura 5.15:** campione 1:1,5 pirolizzato, ingrandimento 600X su un braccetto

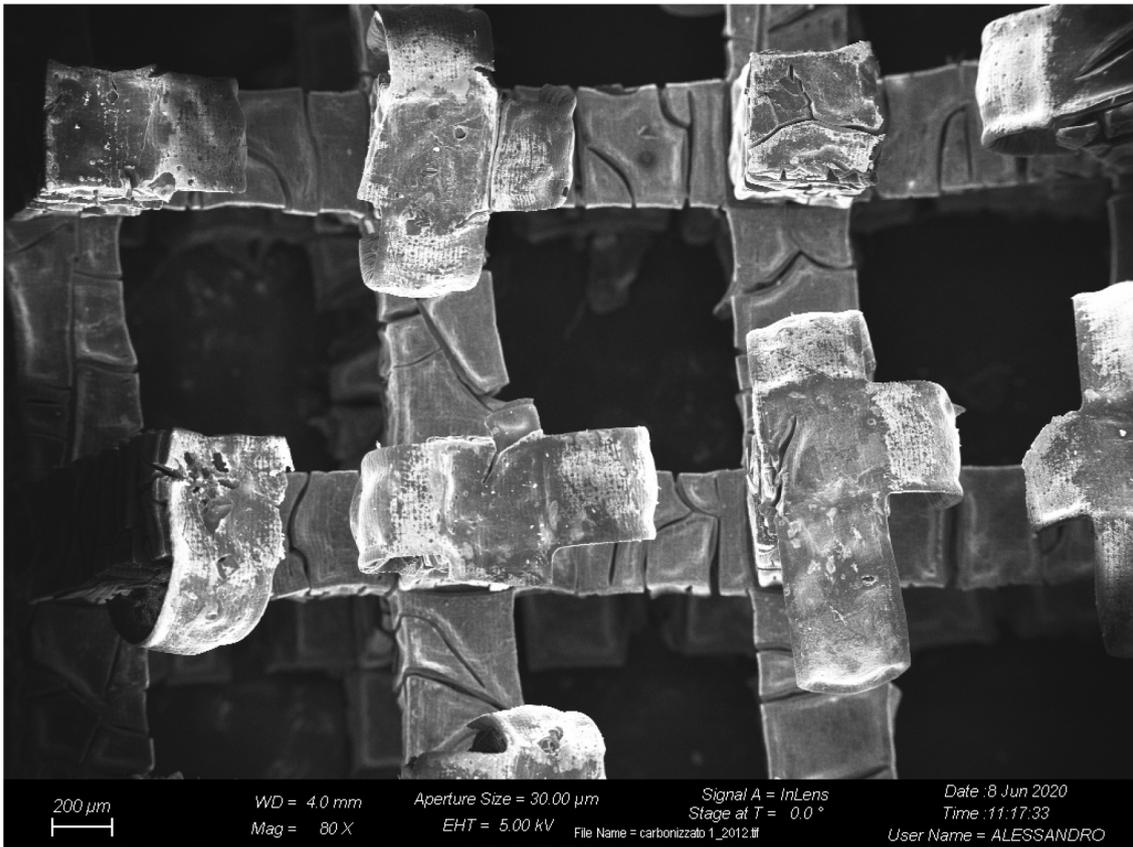


**Figura 5.16:** campione 1:1,5 pirolizzato, ingrandimento 6.500X sui pori

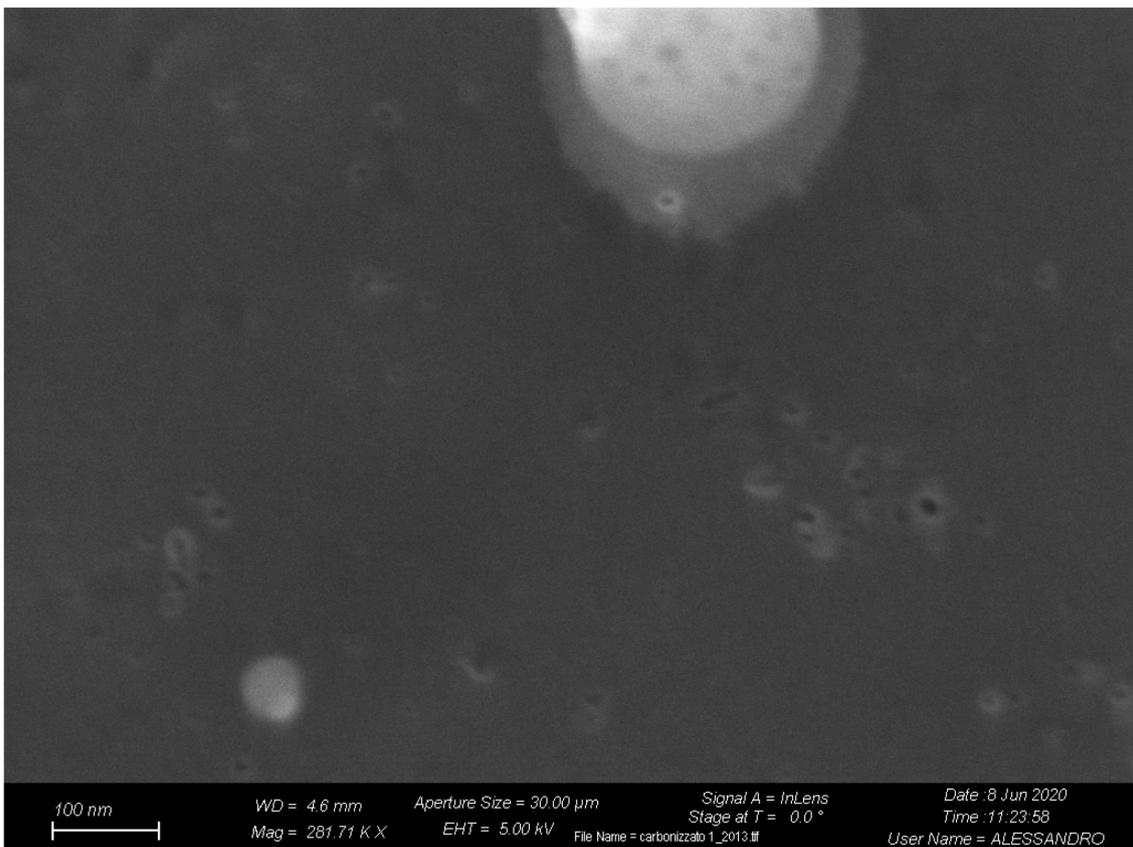
### 5.3.3 Campione 1:2

Nel campione 1:2 pirolizzato le cricche sono meno estese e ampie (figura 5.17) in confronto all'1:1,5. Le parti superiori dei braccetti incompleti sono pesantemente deformate.

A 281.000X (figura 5.18) si nota la presenza di qualche poro di dimensioni nanometriche (20-30 nm), ma la struttura appare abbastanza omogenea.



**Figura 5.17:** campione 1:2 pirolizzato, vista dall'alto



**Figura 5.18:** campione 1:2 pirolizzato, ingrandimento 281.000X

## 5.4 Analisi dimensionale dei pezzi

Si procede in questo modo: si misurano le dimensioni delle varie caratteristiche per ogni cubo (1:1, 1:1,5, 1:2) ricavandole dalle immagini all'ottico per i pezzi polimerici e da quelle al SEM per i pezzi carbonizzati. Si confrontano poi le misure ottenute per ciascun campione con quelle dei file .stl inviati in stampa allo scopo di avere delle indicazioni su eventuali variazioni dimensionali indotte dai processi di stampa 3D e pirolisi.

La tabella 5.2 riporta le misure dei pezzi ricavate dalle immagini prese al microscopio ottico e al microscopio a scansione.

**Tabella 5.2:** misure reali dei campioni stampati e pirolizzati

Caratteristica	Misura 1 : 1	Misura 1 : 1,5	Misura 1 : 2
Braccetti cubo polimerico ( $\mu\text{m}$ )	491	575	556
Fori cubo polimerico ( $\mu\text{m}$ )	948	1233	1265
Braccetti cubo pirolizzato ( $\mu\text{m}$ )	384	395	445
Fori cubo pirolizzato ( $\mu\text{m}$ )	733	918	890

Per ogni pezzo esaminato è stata calcolata la differenza tra i valori misurati (relativi ai braccetti e ai fori, presenti in tabella 5.2) prendendo in considerazione anche le misure dei CAD indicate in tabella 5.1. Sono poi stati stimati i ritiri dovuti ai vari processi (stampa DLP e pirolisi) e il ritiro totale (dal CAD al pirolizzato) per ogni campione (tabella 5.3). Si osserva che in tutti i casi il contributo maggiore al ritiro viene dato dalla pirolizzazione. Le differenze rilevate tra il CAD e il pezzo stampato sono abbastanza contenute nel campione 1:1, ma raggiungono valori più elevati nell'1:1,5 e 1:2. Complessivamente, i ritiri totali dei tre pezzi sono abbastanza simili con punte del 37 % nel campione 1:1,5. I ritiri ottenuti sono abbastanza uniformi: la forma degli oggetti rimane molto vicina a quella originale del CAD.

**Tabella 5.3:** ritiri osservati nei pezzi

Ritiro	1 : 1	1 : 1,5	1 : 2
Ritiro % CAD-stampato	$3,5 \pm 1,5$	$4,7 \pm 3,3$	$5,5 \pm 5$
Ritiro % stampato-pirolizzato	$23 \pm 1$	$28,5 \pm 2,5$	$25 \pm 5$
Ritiro % CAD-pirolizzato	$25 \pm 2$	$32 \pm 5$	$28 \pm 1$

## 5.5 Spettroscopia Raman

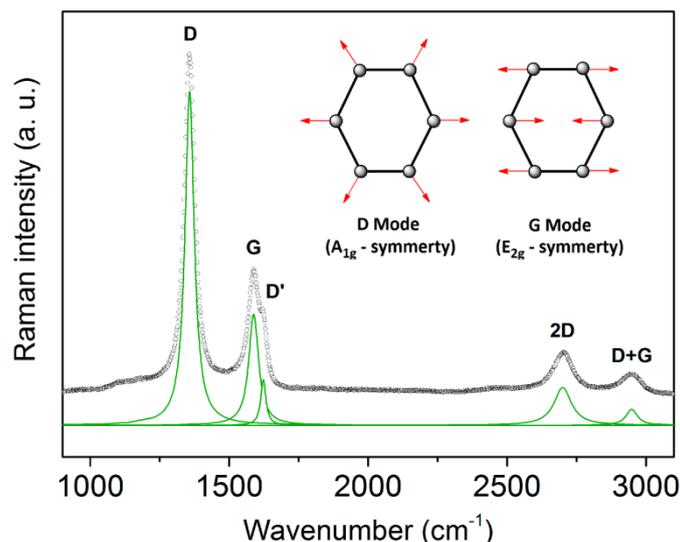
Prima di discutere i risultati ottenuti, è opportuno descrivere in generale come si presentano gli spettri Raman di materiali carboniosi grafittici, elencando i picchi caratteristici e spiegando il loro significato. La figura 5.19 mostra lo spettro Raman preso a esempio per la descrizione.

A  $1590\text{ cm}^{-1}$  è situato il picco grafittico, detto anche banda G. La sua comparsa è dovuta al processo di scattering anelastico di primo ordine che coinvolge i fononi degenerati iTO (in-plane transverse optical phonons) e iLO (in-plane longitudinal optical phonons) al centro della zona di Brillouin. Questo scattering causa delle vibrazioni di stretching nel piano (in-plane stretching vibration) degli atomi di carbonio  $sp^2$  (simmetria  $E_{2g}$ , figura 5.19).

A  $1350\text{ cm}^{-1}$  si trova il picco noto come disorder-induced o banda D. Come dice il nome, esso è legato alla presenza di difetti, vacanze o distorsioni nel reticolo. Questi interrompono la simmetria della struttura, in particolare in corrispondenza dei bordi. La banda D, per quanto detto, è assente nella grafite perfettamente monocristallina [61]. Il disordine strutturale provoca fenomeni di scattering di doppia risonanza Raman, associati a vibrazioni di espansione degli anelli aromatici sul piano (in-plane breathing vibrations, simmetria  $A_{1g}$ , figura 5.19).

Generalmente sono poi individuabili altri tre picchi:

- La banda D' a  $1620\text{ cm}^{-1}$ : si origina per motivi simili a quelli della banda D, ma solo in presenza di grafite nanocristallina e appare come una spalla sovrapposta alla banda G. In seguito non sarà analizzato poiché non è presente negli spettri ottenuti.
- Il picco 2D situato tra  $2700$  e  $2900\text{ cm}^{-1}$ . È la seconda armonica della banda D, non viene considerato perché è molto ampio e difficilmente analizzabile. La posizione e l'intensità delle bande relative ai difetti sono infatti strettamente dipendenti dalla lunghezza d'onda della sorgente laser.
- Il picco D+G: deriva dalla combinazione delle bande D e G, è scarsamente individuabile.



**Figura 5.19:** spettro Raman di un materiale carbonioso con indicazione dei vari picchi e dei modi di vibrazione correlati alle bande D e G [62]

### 5.5.1 Analisi degli spettri Raman

Nelle tabelle 5.4 e 5.5 sono riportati i dati ricavati dagli spettri Raman, realizzati con un microscopio equipaggiato con laser a diodo ( $\lambda = 514,5$  nm). Per ogni campione la prova è stata ripetuta più volte (almeno tre) in diverse zone per riuscire ad avere delle informazioni complessive e non puntuali sulla struttura di ogni pezzo e per valutare la sua omogeneità. I valori di intensità sono stati normalizzati sul picco G; la *Full width at half maximum* (FWHM) dei picchi è stata calcolata facendone la deconvoluzione: la curva scelta è quella di Lorentz perché approssima meglio la forma e la posizione dei picchi stessi.

**Tabella 5.4:** analisi degli spettri Raman dei campioni 1:1 e 1:1,5 pirolizzati

Campione	1 : 1			1 : 1,5		
	Fondo 50x	Griglia-1 50x	Griglia-2 50x	Fondo 50x	Griglia-1 50x	Griglia-2 50x
Posizione picco D ( $\text{cm}^{-1}$ )	1347	1347	1352	1341	1339	1347
Intensità picco D (a.u.)	0,629	0,633	0,624	0,664	0,666	0,656
FWHM picco D ( $\text{cm}^{-1}$ )	173	162	168	188	187	189
Posizione picco G ( $\text{cm}^{-1}$ )	1601	1598	1598	1594	1594	1594
Intensità picco G (a.u.)	1	1	1	1	1	1
FWHM picco G ( $\text{cm}^{-1}$ )	67	70	70	71	72	72
$I_D/I_G$	0,629	0,633	0,624	0,664	0,666	0,656

**Tabella 5.5:** analisi degli spettri Raman dei campioni 1:2 pirolizzati

Campione	1 : 2		
	Griglia-1 50x	Griglia-2 50x	Griglia-3 50x
Posizione picco D ( $\text{cm}^{-1}$ )	1339	1351	1354
Intensità picco D (a.u.)	0,691	0,679	0,683
FWHM picco D ( $\text{cm}^{-1}$ )	192	190	191
Posizione picco G ( $\text{cm}^{-1}$ )	1592	1602	1598
Intensità picco G (a.u.)	1	1	1
FWHM picco G ( $\text{cm}^{-1}$ )	71	77	69
$I_D/I_G$	0,691	0,679	0,683

È opportuno quindi fare le medie delle misure Raman riportate nelle tabelle 5.4 e 5.5 per avere dei dati più attendibili in riferimento ai campioni nel loro insieme (tabella 5.6).

**Tabella 5.6:** confronto delle medie dei valori di ogni campione

Campione	1 : 1	1 : 1,5	1 : 2
	Media	Media	Media
Posizione picco D (cm <sup>-1</sup> )	1349 ± 3	1342 ± 4	1348 ± 8
Intensità picco D (a.u.)	0,629 ± 0,005	0,662 ± 0,005	0,684 ± 0,006
FWHM picco D (cm <sup>-1</sup> )	168 ± 6	188 ± 1	191 ± 1
Posizione picco G (cm <sup>-1</sup> )	1599 ± 2	1594 ± 0	1597 ± 5
Intensità picco G (a.u.)	1	1	1
FWHM picco G (cm <sup>-1</sup> )	69 ± 2	72 ± 1	72 ± 4
I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	0,629 ± 0,005	0,662 ± 0,005	0,684 ± 0,006

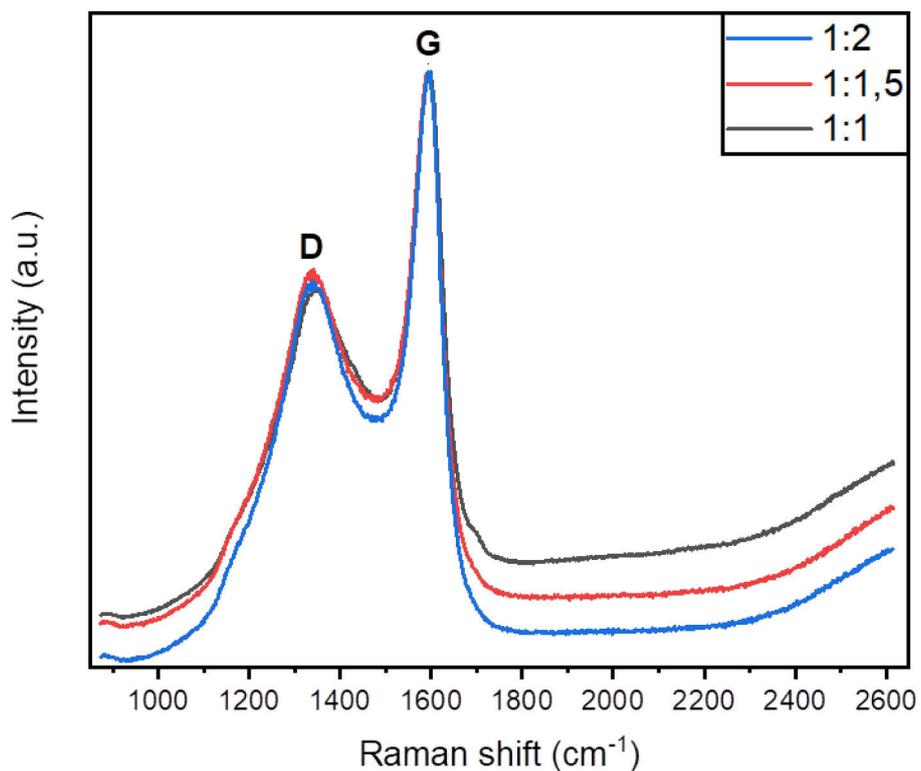
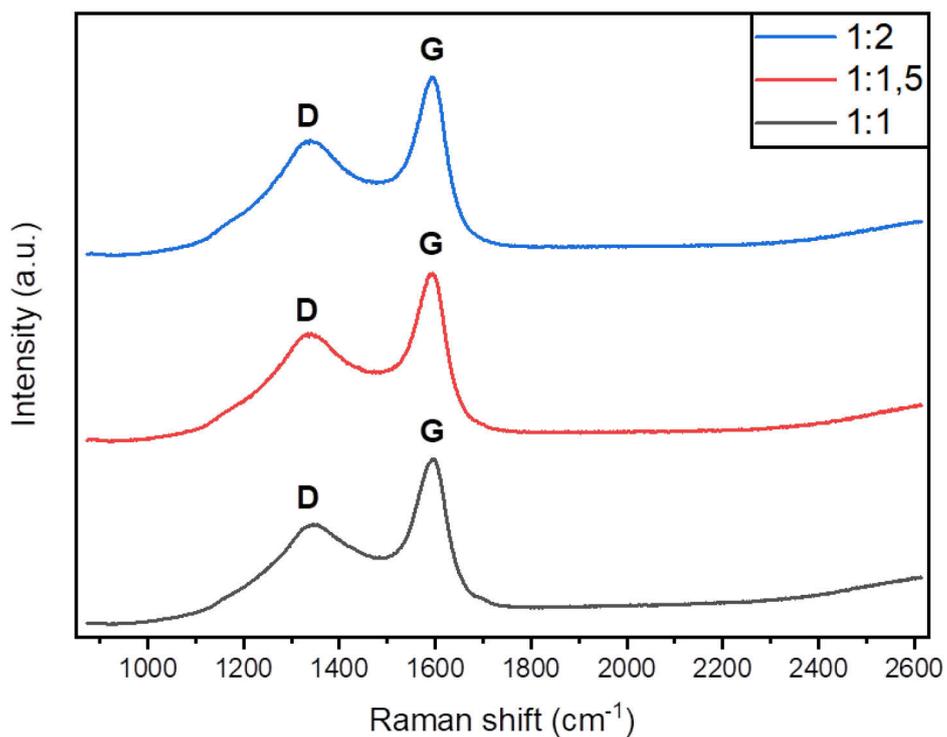
Osservando le medie in tabella 5.6 si nota che:

- La posizione dei picchi D e G varia solo leggermente tra i vari campioni.
- Il rapporto I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> invece aumenta progressivamente passando dal campione 1:1 all'1:2.
- La FWHM (*Full width at half maximum*, ampiezza a mezza altezza) del picco D è maggiore nei campioni 1:1,5 e 1:2 rispetto al campione 1:1. La FWHM del picco G è abbastanza simile nei 3 campioni, il valore massimo è comunque associato all'1:2.

La figura 5.20 riporta due visioni dei tre spettri Raman (uno per ogni campione) più significativi. Nella prima immagine gli spettri sono stati normalizzati sul picco G e distanziati, mentre in quella successiva sono stati sovrapposti per evidenziare meglio le differenze riguardanti la zona dei picchi D e G.

Il picco G è presente ed ha un'intensità maggiore del D. Ciò suggerisce che nella struttura siano predominanti atomi di carbonio con ibridizzazione sp<sup>2</sup>. Al contrario, una predominanza di atomi ibridizzati sp<sup>3</sup> avrebbe generato una banda localizzata a 1333 cm<sup>-1</sup>.

La presenza e l'intensità del picco D sono dovute all'uso di polimeri precursori, la cui struttura è ricca di eteroatomi e di carbonio ibridato sp<sup>3</sup>. Durante la pirolisi infatti vengono espulsi gli atomi estranei, ma non è possibile controllare accuratamente la morfologia del prodotto finale, ottenendo la grafittizzazione completa e ordinata della struttura.



**Figura 5.20:** (sopra) spettri Raman dei vari campioni distanziati;  
 (sotto) spettri Raman dei vari campioni sovrapposti

La banda G, che solitamente nella grafite è collocata a  $1580\text{ cm}^{-1}$ , è leggermente spostata verso valori di frequenza più elevati. Questo comportamento è comune quando si è in presenza di sistemi grafiteici altamente disordinati, e può essere spiegato con la sovrapposizione di una seconda banda

dovuta ai difetti ( $D_2$ ,  $1620\text{ cm}^{-1}$ ), attribuita a vibrazioni fononiche di strati grafiteici esterni, non interposti tra altri due strati [63].

L'FWHM dei picchi fornisce delle indicazioni relativamente alla cristallinità del materiale. I materiali amorfi mostrano un picco ampio, associato a dei domini cristallini molto piccoli e orientati casualmente, mentre materiali con domini cristallini più grandi generano picchi più stretti. La differenza di FWHM tra i picchi dei tre campioni è trascurabile, questo significa che tutte le formulazioni producono una struttura amorfa comparabile, con piccoli domini grafiteici intervallati da estesi bordi di grano. Inoltre, i valori di FWHM calcolati sono simili anche per gli spettri presi in zone diverse di uno stesso campione (tabelle 5.4 e 5.5), quindi la struttura di tutti i pezzi è omogenea.

Il rapporto relativo tra l'intensità delle bande D e G ( $I_D/I_G$ ) è un indicatore del livello di disordine strutturale, e quindi della cristallinità della struttura impilata. Ad esempio, per la grafite il rapporto è generalmente inferiore a 0,2. Poiché il rapporto aumenta all'aumentare della quantità di BPADMA nella formulazione di partenza (tabella 5.6), i campioni 1:2 dovrebbero presentare una struttura più disordinata. Si può ipotizzare che le catene di PETA possano ciclicizzare con maggiore facilità grazie alla loro grande flessibilità, mentre il BPADMA, nonostante sia provvisto di due anelli benzenici nella sua struttura, è più rigido e dunque vincola maggiormente la ciclizzazione.

Esistono diverse relazioni che correlano il rapporto  $I_D/I_G$  alla dimensione dei cristalliti. Ad esempio secondo la relazione di Tuinstra-Koenig  $I_D/I_G$  è inversamente proporzionale al diametro medio dei cristalliti sul piano:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{4,4}{L_a(\text{nm})}$$

Dai rapporti ricavati è possibile stimare quindi le dimensioni dei domini grafiteici ( $L_a$ ). I valori di  $L_a$  ottenuti sono 7,0 nm per il campione 1:1, 6,6 nm per il campione 1:1,5, 6,4 nm per il campione 1:2. Le differenze fra i valori sono quindi molto piccole e tutti i materiali hanno una struttura in massima parte disordinata.

## 5.6 Misure di resistenza

Con un tester e un voltmetro è stata misurata la resistenza dei vari campioni pirolizzati. I valori ottenuti sono i seguenti:

- Campione 1:1= circa 1 M $\Omega$ ;
- Campione 1: 1,5= circa 8 k $\Omega$ ;
- Campione 1:2= circa 6 k $\Omega$ .

Anche se i valori sono stati presi su campioni di dimensioni diverse, forniscono comunque un'indicazione su quella che è la conducibilità dei materiali carboniosi derivanti dalle varie resine.

Si nota che la resistenza diminuisce all'aumentare del quantitativo di BPADMA. In particolare il campione 1:1 presenta una resistenza di circa tre ordini di grandezza superiore rispetto agli altri due.



## 6 Conclusioni

In questo lavoro si sono effettuati degli studi preliminari riguardo all'applicazione della stampa 3D DLP di polimeri precursori per lo sviluppo di materiali carboniosi conduttivi.

In particolare, sono state preparate tre diverse formulazioni fotoreticolabili a base di PETA e BPADMA (1:1, 1:1,5, 1:2). Per ognuna di queste è stato eseguito un lavoro di ricerca sui parametri di stampa da impostare nella macchina DLP. Le tre resine sono risultate stampabili: si è riusciti a fabbricare dei campioni utili per le analisi e da sottoporre al trattamento di pirolisi. Tuttavia, rimangono dei problemi associati al processo di stampa 3D: nello specifico tutte le formulazioni tendono a smiscelare causando il blocco della macchina e diminuendo sensibilmente la qualità dei pezzi prodotti. Quasi sicuramente il fenomeno è riconducibile all'evaporazione dell'acetone. Inoltre i preparati mostrano un comportamento imprevedibile per quanto riguarda la loro reattività. Pertanto, potrebbe essere conveniente svolgere le analisi fotoreologiche delle varie miscele liquide per comprenderne al meglio le dinamiche di funzionamento.

I campioni stampati sono stati osservati al microscopio ottico per verificarne l'integrità strutturale e per prendere le misure. Nei campioni 1:1,5 e 1:2 sono molto evidenti le cricche, mentre nell'1:1 sono praticamente assenti; in tutti i pezzi esaminati le differenze dimensionali rispetto al modello CAD sono abbastanza contenute. Per avere delle informazioni sul grado di reticolazione si potrebbero analizzare gli oggetti stampati tramite spettroscopia infrarossa (FT-IR); in più per maggior completezza sarebbe opportuno svolgere anche l'analisi %gel.

I pezzi senza dubbio hanno retto bene al trattamento di pirolisi a 700 °C in atmosfera inerte. Sono stati osservati nuovamente con il microscopio ottico e poi con quello a scansione. In particolare, le immagini prese al SEM hanno permesso di valutare la morfologia strutturale del materiale carbonioso. Il campione 1:1 pirolizzato sembra abbastanza integro, la porosità è assente. Al contrario nell'1:1,5 si nota subito la presenza massiccia di pori, aventi un diametro compreso tra 2 e 5 micrometri. Inoltre le cricche interessano tutte le zone del pezzo. Per quanto riguarda il campione 1:2 vale un analogo discorso per le cricche, invece la porosità sembra molto meno presente e, comunque, di dimensioni nanometriche.

I ritiri dovuti al processo di pirolisi sono stati stimati a partire dalle immagini ottenute: nel campione 1:1,5 si raggiungono i valori maggiori, anche se i dati dei tre campioni analizzati sono nel complesso abbastanza simili.

L'analisi Raman eseguita sui tre pezzi ha restituito degli spettri abbastanza simili per quanto riguarda posizione, FWHM dei picchi e rapporto  $I_D/I_G$ . Quindi la natura chimica e le interazioni strutturali all'interno dei materiali derivanti dalle tre diverse formulazioni dovrebbero essere paragonabili. Inoltre, anche il calcolo della dimensione dei domini cristallini grafiteici, fatto usando la relazione di Tuinstra-Koenig, ha dato risultati assolutamente affini. Pertanto, se si volesse variare la tipologia carboniosa sarebbe più opportuno intervenire sui parametri del processo di pirolisi, piuttosto che preparare formulazioni di diversa composizione.

I valori di resistenza elettrica ricavati dai tre campioni sembrano essere in contrasto con i risultati forniti dalla spettroscopia Raman. Infatti l'1:1 presenta una resistenza di tre ordini di grandezza

superiore rispetto all'1:1,5 e all'1:2, nonostante l'analisi Raman indichi una grande somiglianza strutturale tra i tre. Probabilmente il valore della resistenza è influenzato anche da altri fattori e dunque si dovrebbero svolgere altre analisi sui campioni per spiegare le differenze riscontrate.

In generale poi, facendo delle stime approssimative per determinare almeno l'ordine di grandezza della resistività, si può dire che per il campione 1:1 essa è pari a circa  $10^6 \Omega \cdot m$ , mentre per gli altri due è di circa  $10^3-10^4 \Omega \cdot m$ . Si nota subito che questi valori sono molto distanti da quelli riportati per la grafite e alcuni carboni vetrosi commerciali ( $10^{-5}-10^{-4} \Omega \cdot m$ ).

Gli esperimenti svolti e i dati raccolti hanno sicuramente dimostrato la fattibilità del processo tramite stampa DLP, ma sono ancora molti i passaggi richiesti per arrivare allo sviluppo di un prodotto completo. In particolare, si vogliono proporre delle attività da svolgere nel futuro seguendo il piano di ricerca esposto nel capitolo 3.6:

1. È necessario trovare una formulazione di riferimento che risulti stampabile e garantisca buone proprietà al materiale finale. Dalle analisi svolte sembra che la formulazione 1:1,5 sia una buona candidata, comunque si dovrà ottimizzare ulteriormente la resina, risolvendo soprattutto il problema della smiscelazione.
2. I dati di misure elettriche e caratterizzazioni Raman sembrano contrastanti, in quanto la conducibilità risulta nettamente inferiore nel campione (1:1) che possiede domini cristallini di dimensioni leggermente maggiori. Risultano quindi necessarie ulteriori analisi che vadano ad indagare la struttura chimica. Nello specifico, misure come l'XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) potrebbero dare informazioni dettagliate sulla composizione chimica e sul grado di ibridazione del carbonio, due fattori che influenzano pesantemente la conducibilità elettrica del materiale.
3. La resistenza elettrica rimane in ogni caso troppo elevata per tutti i campioni. Per cercare di migliorare questo aspetto bisogna innanzitutto lavorare sulla parametrizzazione del processo di pirolisi al fine di capire come le condizioni imposte influiscano sulla struttura e sulla resistenza elettrica dei materiali prodotti. Si dovrebbe in particolare alzare la temperatura di pirolisi per incrementare la grafittizzazione del materiale e ridurre la quantità di impurezze presenti.
4. La valutazione della porosità è totalmente da affrontare. A livello qualitativo sono state osservate evidenti incongruenze sull'estensione della porosità; queste paiono però più correlate al processo produttivo che non a delle proprietà intrinseche del materiale. Questa valutazione dev'essere affrontata attraverso uno studio dedicato (BET): questa analisi permette di calcolare l'area superficiale specifica (SSA) del materiale. Correlando i valori ottenuti ai vari parametri del processo (formulazioni, parametri pirolisi, ecc.), si potrà capire come regolare l'estensione o la dimensione della porosità.
5. Tutte le caratteristiche devono alla fine coniugarsi adeguatamente con l'applicazione prevista. Se l'obiettivo è quello di produrre strutture a carboni attivi, la proprietà da massimizzare è l'area superficiale. Il discorso è completamente diverso per quanto riguarda le applicazioni nel settore dell'energia, che ad esempio prevedano lo sviluppo di elettrodi 3D (batterie, supercapacitori, supporti per elettrocatalisi,...): in questo caso sono fondamentali delle ottime proprietà elettriche.



## Bibliografia e Sitografia

1. González-Henríquez C.M., Sarabia-Vallejos M. A., Rodríguez-Hernandez J., Polymers for additive manufacturing and 4D-printing: Materials, methodologies, and biomedical applications, *Progress in Polymer science*, 2019, 94, 57–116
2. <https://www.3dhubs.com/guides/3d-printing/>, consultato il 20/3/20
3. Ligon S. C., Liska R., Stampfl J. et al., Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing, *Chemical Reviews*, 2017, 117, 10212–10290
4. Wohlers Report 2017: 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry Annual Worldwide Progress Report, Wohlers Associates, 2017
5. <https://www.forbes.com/sites/tjmccue/2019/03/27/wohlers-report-2019-forecasts-35-6-billion-in-3d-printing-industry-growth-by-2024/amp/>, consultato il 30/3/20
6. <https://www2.deloitte.com/us/en/insights/focus/3d-opportunity/the-3d-opportunity-primer-the-basics-of-additive-manufacturing.html>, consultato il 1/4/20
7. Berman B., 3-D printing: the new industrial revolution, *Business Horizons*, 2012, 55, 155–162
8. <https://blogs.3ds.com/uk/shaping-the-future-with-additive-manufacturing/>, consultato il 2/4/20
9. <https://bitfab.io/blog/additive-manufacturing/>, consultato il 3/4/20
10. [https://www.researchgate.net/figure/Schematics-of-additive-manufacturing-AM-by-selective-laser-melting-SLM-7\\_fig14\\_317510558](https://www.researchgate.net/figure/Schematics-of-additive-manufacturing-AM-by-selective-laser-melting-SLM-7_fig14_317510558), consultato il 13/4/20
11. [https://www.trumpf.com/it\\_IT/applicazioni/additive-manufacturing/laser-metal-deposition-lmd/](https://www.trumpf.com/it_IT/applicazioni/additive-manufacturing/laser-metal-deposition-lmd/), consultato il 13/4/20
12. <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/introduction-metal-3d-printing/>, consultato il 13/4/20
13. [https://engineering.purdue.edu/LAMPL/research\\_deposition.html](https://engineering.purdue.edu/LAMPL/research_deposition.html), consultato il 13/4/20
14. Ngoa T. D., Kashania A., Imbalzano G. et al., Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, *Composites Part B*, 2018, 143, 172-196
15. Mirzababaei S., Pasebani S., A Review on Binder Jet Additive Manufacturing of 316L Stainless Steel, *J. Manuf. Mater. Process.*, 2019, 3, 82-117
16. <https://www.exone.com/en-US/parts-and-service/sand>, consultato il 14/4/20
17. <https://formnext.mesago.com/frankfurt/en/themes-events.html#amfieldguide>, consultato il 15/4/20
18. <http://209.227.198.34/stampa3d/materiali-desktop/>, consultato il 16/4/20
19. <http://www.hk3dprint.com.hk/tc/gallery/industrial-design/engine-blades>, consultato il 16/4/20

20. <http://www.3dprintwestern.com/3d-printing-services/abs-v6-engine/>, consultato il 16/4/20
21. <https://www.makexyz.com/printer-services/process/SLS-3D-printing-services>, consultato il 17/4/20
22. [https://techcollaboration.center/wp-content/uploads/Workshops/Past-Years/AM-2017/AM\\_HP\\_JustinHopkins.pdf](https://techcollaboration.center/wp-content/uploads/Workshops/Past-Years/AM-2017/AM_HP_JustinHopkins.pdf), consultato il 17/4/20
23. <https://3space.com/services/3d-printing/polyjet/>, consultato il 17/4/20
24. Yao H., Wang J., Mi S., Photo Processing for Biomedical Hydrogels Design and Functionality: A Review, *Polymers*, 2018, 10, 11-37
25. <https://dental.formlabs.com/indications/crown-and-bridge-models/>, consultato il 21/4/20
26. <https://formlabs.com/resources/jewelry-3d-printing/>, consultato il 21/4/20
27. Travitzky N., Bonet A., Dermeik B. et al., Additive Manufacturing of Ceramic-Based Materials, *Advanced Engineering Materials*, 2014, 16, 729-754
28. Chartier T., Duterte C., Delhote N. et al., Fabrication of Millimeter Wave Components Via Ceramic Stereo and Microstereolithography Processes, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, 91, 2469-2474
29. Kim G., Lee S., Kim H. et al., Three-Dimensional Printing: Basic Principles and Applications in Medicine and Radiology, *Korean Journal of Radiology*, 2016, 17, 182-197
30. Eckel Z. C., Zhou C., Martin J. H. et al., Additive manufacturing of polymer-derived ceramics, *Science*, 2016, 351, 58-62
31. Shukrun E., Cooperstein I., Magdassi S., 3D-Printed Organic–Ceramic Complex Hybrid Structures with High Silica Content, *Advanced Science*, 2018, 5, 1800061
32. Tumbleston J. R., DeSimone J. M., Shirvanyants D. et al., Continuous liquid interface production of 3D objects, *Science*, 2015, 347, 1349-1352
33. Steldinger H., Esposito A., Brunnengraber K. et al., Activated Carbon in the Third Dimension—3D Printing of a Tuned Porous Carbon, *Advanced Science*, 2019, 6, 1340-1348
34. Khudyakov I. V., Photoinitiators, Dymax Corporation, 2018
35. <https://www.catawiki.it/l/13249147-diamond-0-66-ct-round-diamond-cut-g-i-l-no-reserve>, consultato il 30/4/20
36. <https://igcse-chemistry-2017.blogspot.com/2017/07/150-explain-how-structures-of-diamond.html>, consultato il 30/4/20
37. <https://investorintel.com/technology-metals-intel/graphite-every-resource-investor-needs-know/?print=print>, consultato il 30/4/20
38. <https://superiorgraphite.com/innovation/about-graphite/>, consultato il 30/4/20
39. [https://www.researchgate.net/figure/Structure-of-fullerene-S-60\\_fig1\\_226743169](https://www.researchgate.net/figure/Structure-of-fullerene-S-60_fig1_226743169), consultato il 4/5/20
40. <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2003/shanley/carbonallotropes/nanotubes.htm>, consultato il 4/5/20

41. Jingbo C., Choolakadavil K. N., Lee J., Kim J., Single-walled Carbon Nanotubes/polymer Composite Electrodes Patterned Directly from Solution, *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2011, 27, 7330-7336
42. <https://www.sculpteo.com/blog/2017/11/22/the-wonder-material-in-3d-printing-graphene>, consultato il 5/5/20
43. Brody H., Graphene, *Nature*, 2012, 483, S29
44. Savage N., Come into the light, *Nature*, 2012, 483, S38–S39
45. Burchell T. D., Carbon Materials for Advanced Technologies, Elsevier Science Ltd., 1999
46. Fitzer E., Foley A., Frohs W. et al., Fibers, 15. Carbon Fibers, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA , 2012
47. Inagaki M., Kang F., Materials Science and Engineering of Carbon Fundamentals (Second Edition), Elsevier, 2014
48. [https://www.researchgate.net/figure/a-Crystal-structure-of-graphite-crystal-153-b-crystal-structure-of-turbostratic\\_fig14\\_303943769](https://www.researchgate.net/figure/a-Crystal-structure-of-graphite-crystal-153-b-crystal-structure-of-turbostratic_fig14_303943769), consultato il 5/5/20
49. Regufe M. J., Ferreira A. F. P., Loureiro J. M. et al., Electrical conductive 3D-printed monolith adsorbent for CO<sub>2</sub> capture, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 278, 403-413
50. Lewis J. A., Direct Ink Writing of 3D Functional Materials, *Advanced Functional Materials*, 2006, 16, 2193-2204
51. Jinliang S., Yanling Z., Wenting Z. et al., Helium permeability of different structure pyrolytic carbon coatings on graphite prepared at low temperature and atmosphere pressure, *Journal of Nuclear Materials*, 2016 , 468, 31-36
52. Szczurek A., Ortona A., Ferrari L. et al., Carbon periodic cellular architectures, *Carbon*, 2015, 88, 70-85
53. Zakhurdaeva A., Dietrich P., Hölscher H. et al., Custom-Designed Glassy Carbon Tips for Atomic Force Microscopy, *Micromachines* (Basel), 2017, 8, 285
54. Tian P., Chen C., Hu J. et al., A novel fabrication method of carbon electrodes using 3D printing and chemical modification process, *Biomed Microdevices*, 2018, 20, 4
55. Yang C., Cao Q., Puthongkham P. et al., 3D-printed carbon electrodes for neurotransmitter detection, *Angewandte Chemie* (International Edition) , 2018, 57, 14255–14259
56. Bauer J., Schroer A., Schwaiger R. et al., Approaching theoretical strength in glassy carbon nanolattices, *Nature Materials*, 2016, 15, 438-443
57. Fu K., Yao Y., Dai J. et al., Progress in 3D Printing of Carbon Materials for Energy-Related Applications, *Advanced Materials*, 2017, 29
58. <https://www.stampa3dstore.com/projet-1200-micro-sla-professionale/>, consultato il 29/5/20
59. <https://www.wittystore.com/stampanti-da-scrivania/projet-1200-stampante-3d.html>, consultato il 29/5/20

60. <http://www.protocom3dp.com/file/1225/visijet-ftx-green-sds.pdf>, consultato il 29/5/20
61. Jurkiewicz K., Pawlyta M., Zygałło D. et al., Evolution of glassy carbon under heat treatment: correlation structure–mechanical properties, *Journal of Materials Science*, 2018, 53, 3509–3523
62. Rosenburg F., Ionescu E., Nicoloso N. et al., High-Temperature Raman Spectroscopy of Nano-Crystalline Carbon in Silicon Oxycarbide, *Materials*, 2018, 11, 93
63. Lazzarini A., Piovano A. , Pellegrini R. et al., A comprehensive approach to investigate the structural and surface properties of activated carbons and related Pd-based catalysts, *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6, 4910-4922