



UNIVERSITÀ
POLITECNICA
DELLE MARCHE

FACOLTÀ DI INGEGNERIA
CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA MECCANICA

I metamateriali e le loro proprietà

Mechanical metamaterials and their properties

Candidate:
Gabriele Grima

Advisor:
Dott. Pierpaolo Belardinelli

Academic Year 2019-2020



UNIVERSITÀ
POLITECNICA
DELLE MARCHE

FACOLTÀ DI INGEGNERIA
CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA MECCANICA

I metamateriali e le loro proprietà

Mechanical metamaterials and their properties

Candidate:
Gabriele Grima

Advisor:
Dott. Pierpaolo Belardinelli

Academic Year 2019-2020

UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE
FACOLTÀ DI INGEGNERIA
CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA MECCANICA
Via Brezze Bianche – 60131 Ancona (AN), Italy

Alla mia famiglia

Ringraziamenti

Desidero ringraziare il relatore di questa tesi, il professore Pierpaolo Belardinelli, per la sua disponibilità, la sua gentilezza e per avermi fatto scoprire ed appassionare ad un tema così innovativo e futuristico.

Ringrazio poi la mia famiglia che tra gli alti e i bassi di una quotidianità fatta di sacrifici, mi ha insegnato ad andare avanti nonostante le difficoltà e che si può e si deve credere in un futuro migliore.

Un grande grazie va anche agli amici, tra i quali vorrei ringraziare particolarmente: mio fratello Vincenzo, su cui posso sempre contare, Davide, per le intense sessioni di studio rese leggere e per l'amicizia che ci lega da anni, il gruppo di amici con cui esco nel quotidiano, fonti di ispirazione e storie da raccontare.

Infine vorrei ringraziare tutte quelle persone che ho incontrato in questo mio percorso e che mi hanno reso la persona che sono oggi.

Ancona, Aprile 2021

Gabriele Grima

Abstract

In the last decades, thanks to researches and developments in additive manufacturing, it was possible to achieve engineered geometric architectures with properties that are not obtainable from the common mechanical industrial materials. These geometrical organised structures are called metamaterials. They owe their properties to the topological and geometrical features of the construction lattice and to his hierarchical order, rather than the chemical composition. This new technology allows for outstanding properties, such as: negative Poisson's ratio, high absorption energy, shear modulus near zero with meta fluid behavior, optical and electrical features. In this work, engineering of metamaterials is reviewed. It is enphatasized on the limits and perspectives of applications. Graphene-based metamaterials are also discussed along with the greatest challenges for the future.

Sommario

Negli ultimi decenni, grazie allo sviluppo di tecnologie produttive additive, è stata possibile la realizzazione di architetture geometriche ingegnerizzate che permettono il conseguimento di proprietà non raggiungibili da parte dei comuni materiali, di impiego nell'industria meccanica presenti in natura. Tali strutture geometriche organizzate prendono il nome di metamateriali e devono le loro proprietà alla geometria caratteristica del reticolo di costruzione e alla sua scala gerarchica, piuttosto che dalla composizione chimica degli elementi con cui vengono prodotti. Ciò permette a tale nuova tecnologia di insinuarsi in applicazioni non ottenibili precedentemente, quali: coefficiente di Poissons negativo, elevata energia di assorbimento, modulo di taglio nullo e comportamento metafluido, caratteristiche ottiche ed elettriche. Si pone, infine, attenzione al grafene, in quanto esso rappresenta un metamateriale bidimensionale nell'ordine della nanoscala, che oltre a presentare prestazioni ai limiti della tecnologia in ogni ambito, rappresenta anche una delle maggiori sfide per il futuro.

Contents

1	Cosa sono i metamateriali	1
1.1	Introduzione ai metamateriali	1
1.2	Differenza tra struttura piena e metamateriale	6
1.3	Storia dei metamateriali	13
1.3.1	Tecnologie di stampa e materiali di produzione	15
1.4	Proprietà macrostrutturali e microstrutturali	31
1.4.1	Relazione tra macroscale e microscale	32
1.4.2	Analisi scala gerarchica	37
1.4.3	Geometrie caratteristiche	39
2	Proprietà fondamentali dei metamateriali	41
2.1	Principali tipi di deformazione a seguito dell'applicazione di un carico	41
2.2	Metamateriali con Poissons negativo	49
2.2.1	Introduzione al concetto di Poissons	49
2.2.2	Analisi specifica del fenomeno sulla base del Miura-ori e del Ron-Resch lattice	52
2.3	Metamateriali con modulo di taglio nullo (metafluids)	57
2.4	Compressibilità	59
2.5	Capacità di assorbire energia legata alla rigidità del modello	64
2.5.1	Energia di assorbimento e diagrammi di Hooke	64
2.5.2	Influenza della rigidità sull'energia assorbita durante la de- formazione e recupero della forma a seguito del rilascio del carico	67
2.6	Capacità elettromagnetiche dei metamateriali	71
2.7	Metamateriali a base grafene	74

List of Figures

1.1	struttura fibrosa bamboo a vari livelli gerarchici; notare come alle varie scale di grandezza il bamboo sia caratterizzato da geometrie organizzate che donano a questo materiale naturale di natura fibrosa orientata, capacità meccaniche superiori rispetto ad altri materiali naturali della stessa famiglia biologica [1]	5
1.2	struttura fibrosa ossea. Essa è caratterizzata alla nanoscala (a sx) da una matrice di base composta da collagene e idrossiapatite che dona all'osso una tenacità intrinseca; ad ordini di grandezza più elevati (a dx) si nota come le ossa siano caratterizzate: esternamente da una matrice piena che dona elevata rigidità, conservando comunque una certa elasticità, e internamente da una struttura spugnosa che dona elevata leggerezza ed elasticità [2]	6
1.3	diagramma $[(\rho, \sigma)]$: tale diagramma mostra, per i materiali naturali con struttura non ingegnerizzata, il rapporto che intercorre tra il modulo di massa (densità), e il valore della tensione che questi possono sopportare: notare che la parte in alto a sx presenta un vuoto teoricamente colmabile, che come si vedrà in seguito sarà compensato dalle proprietà raggiunte dai metamateriali [3]	7
1.4	diagramma $[(\rho, E)]$: tale diagramma mostra, per materiali naturali con struttura non ingegnerizzata, il rapporto che intercorre tra il modulo di massa (densità), e il valore del modulo di Young caratteristico: notare che la parte in alto a sx presenta un vuoto teoricamente colmabile, che come si vedrà in seguito sarà compensato dalle proprietà raggiunte dai metamateriali [3]	8
1.5	vengono in figura rappresentati alcuni reticoli caratteristici che verranno utilizzati per il confronto tra una struttura reticolare e un pezzo monolitico equivalente del materiale utilizzato per la realizzazione del reticolo: (a)kagome lattice, (b)triangular lattice, (c)hexagonal lattice [4]	10

List of Figures

1.6	<p>tale tabella permette la visualizzazione di alcune costanti caratteristiche per l'analisi di stabilità e caratteristiche strutturali dei reticoli rispetto il materiale in fase di "bulk", rispetto i reticoli fondamentali mostrati in Figure 1.5. In particolare: A è un coefficiente che tiene conto della geometria mettendo in relazione la densità relativa $\bar{\rho}$, lo spessore e la lunghezza del reticolo, ν è il coefficiente di Poissons relativo ad una specifica geometria, B e b sono due coefficienti che dipendono dalla geometria e sono utilizzati nell'analisi comparata tra la deformazione di un materiale in stato di "bulk" e un metamateriale, C e C sono due coefficienti che dipendono dalla geometria e sono utilizzati nell'analisi comparata tra la tensione in un materiale in stato di "bulk" e un metamateriale, D e d sono due coefficienti che dipendono dalla geometria e sono utilizzati nell'analisi della resistenza a frattura di un metamateriale [4]</p>	10
1.7	<p>con tale rappresentazione si vuole mettere in evidenza quali siano per i reticoli presi in analisi i framework e i nodi, tale che: in rosso sono rappresentati i framework di connettività (che nelle equazioni rappresentano i valori di Z) , mentre in blu sono rappresentati i nodi [4]</p>	11
1.8	<p>diagramma di Ashby con inserimento dei metamateriali: notare che rispetto i diagrammi per materiali con struttura non ingegnerizzata, i diagrammi presentano un completamento delle caratteristiche meccaniche raggiungibili, con riempimento della zona in alto a sx dei diagrammi [3, 4]</p>	14
1.9	<p>Tecnologia di fabbricazione FDM: il manufatto viene stampato attraverso l'utilizzo di un ugello di estrusione riscaldato che va a semi-fondere il filamento plastico di alimentazione, che verrà in seguito depositato su una piattaforma mobile. A dx, sono presentati due reticoli stampati con tecnologia FDM [5]</p>	16
1.10	<p>presa la tecnologia DIW o la FMD, esse possono realizzare manufatti piuttosto complessi attraverso l'utilizzo di inchiostri o filamenti di stampa solubili, si noti il seguente esempio: nella figura più a sx, in bianco, sono visibili i supporti solubili; la figura più a dx, mostra il prodotto finito dopo la rimozione dei supporti solubili. Analogamente avviene per i metamateriali [6]</p>	17
1.11	<p>Tecnologia di fabbricazione DIW: tale modalità di stampaggio si basa sull'estrusione dell'inchiostro da un ugello e sul deposito di questo su un letto di stampa, tale che l'estrusione può essere realizzata in maniera pneumatica, con pistone o con un meccanismo a vite. La figura più a dx mostra un reticolo stampato con testine di stampa contenenti inchiostri di diverse colorazioni, ciò mette in mostra la facilità di stampaggio con tecnologia DIW, la quale permette un utilizzo selettivo e mirato di inchiostri di tipologia diversa [5]</p>	18

1.12	nella tecnologia di stampa DIW, come anche in altre tecnologie di stampaggio, per aumentare le proprietà del reticolo in produzione si possono utilizzare delle fibre metalliche disperse all'interno dell'inchiostro di stampa; queste vengono orientate attraverso l'ausilio di un campo magnetico esterno per permettere di conferire alla struttura finale capacità superiori in base a una certa direzione di carico. Nella figura più a dx viene mostrato un composto basato su resina epossidica e fibre metalliche, stampato in celle esagonali, tale per cui l'orientazione delle fibre consente di donare al reticolo ottenuto elevatissime proprietà [6]	19
1.13	tecnologia di stampa SLA: notare il vassoio (9) su cui viene depositato il materiale: esso viene solidificato attraverso l'utilizzo di un fascio UV emesso dal galvanometro (6) e direzionato da uno specchio (7), tale che il primo layer si deposita sulla piattaforma di costruzione (4) che per facilitare l'adesione viene precedentemente riscaldata e che a seguito della formazione dei vari layer si sposterà verso l'alto [7] . . .	20
1.14	tecnologia di stampa TPL/DLW: tale tecnologia si basa sull'emissione di un laser pulsato a lunghezza d'onda definita, tale che la solidificazione di un fotomonometro contenuto in una vasca, avviene nel momento in cui due elettroni emessi si incontrano in un certo volume molto piccolo chiamato voxel (equivalente tridimensionale del pixel); orientando in modo selettivo i raggi elettronici si va a generare l'intero reticolo, il quale, generalmente, assume grandezze caratteristiche nell'ordine della microscala [5]	22
1.15	tecnologia di stampa CLIP: tale tecnologia di stampa si basa sull'utilizzo di un raggio UV direzionato attraverso una serie di specchi in una determinata zona di una vasca contenente una resina fotopolimerica: il raggio passa attraverso una finestra permeabile all'ossigeno tale che, nelle sue prossimità, internamente alla vasca, si genera una cosiddetta "death zone" che sarà tanto più grande, tanto maggiore è la permeabilità della finestra; la "death zone" fa sì che il manufatto che si sta realizzando non aderisca alla finestra di passaggio della luce, e aderisca, invece, in primis, sulla piattaforma di costruzione che si muove in direzione verticale verso l'alto, e in seguito sui layer precedentemente depositati. La figura di dx mostra dei reticoli realizzati con tecnologia CLIP [5]	23
1.16	rapporto risoluzione/finitura superficiale/velocità di stampa per tecnologia CLIP; notare che aumentando la velocità di stampaggio diminuisce la risoluzione e la finitura del manufatto prodotto e viceversa [8]	24

List of Figures

1.17	configurazione del macchinario per tecnologia di stampa SLS: il fascio elettronico viene direzionato e diffuso attraverso l'utilizzo di uno specifico sistema di lenti su un letto di polvere metallica, realizzando la coesione tra le varie particelle attraverso la generazione di un "neck" (collegamento raccordato) tra due grani di polvere, tale che si genera elevata porosità sul prodotto finale. Ogni volta che viene realizzato uno strato, il pistone che costituisce la base di stampa si abbassa e viene depositato uno strato di polvere attraverso l'ausilio di un rullo [9]	25
1.18	classificazione delle tecnologie SLS in base al meccanismo di realizzazione dei processi di coesione [9]	26
1.19	tecnologia di stampa SLM: tale metodologia di stampaggio utilizza un raggio elettronico che direzionato attraverso particolari lenti, incide su un letto di polvere, generando una fusione completa delle polveri (in questo caso esclusivamente metalliche), donando in questo modo una coesione elevata al prodotto finale, che viene realizzato layer-by-layer, in modo che in ogni fase di stampa viene sempre primariamente generato il bordo esterno, dal quale si procede poi verso l'interno. Una volta realizzato un layer, un apposito utensile deposita un nuovo strato di polvere [5]	28
1.20	reticolo stampato con tecnologia SLM: notare l'elevata definizione che è possibile realizzare, ciò permette di raggiungere scale gerarchiche anche molto piccole, donando al materiale proprietà particolari legate al "size effect" [5]	28
1.21	reticolo stampato con tecnologia EBM: tale metodologia di stampa è molto simile alla SLM, con la differenza che il fascio elettronico è generato attraverso l'utilizzo di magneti e che la risoluzione è minore decretando misure minime raggiungibili più elevate e una peggiore finitura superficiale come si può notare dalla figura più a dx [5] . . .	29
1.22	reticolo di nanotubi con tecnologia di stampa polimerica sui quali viene depositato un layer metallico fino al raggiungimento di uno spessore minimo richiesto. Raggiunto tale spessore, si va ad eliminare la struttura polimerica di supporto attraverso opportuni solventi chimici, generando così dei reticoli caratterizzati da frame e nodi di natura tubolare [10]	31
1.23	sulla sx sono mostrati dei reticoli con prestazioni equivalenti tra macroscale e microscale, tale che si nota come appropinquandosi alla micro-nanoscale le proprietà dei materiali aumentino. Sulla dx è invece rappresentato un diagramma di Ashby normalizzato secondo la relazione $\frac{\sigma}{\rho E}$, che mostra come metamateriali con medesime prestazioni si dispongano sostanzialmente lungo la medesima retta [10]	34

1.24 si nota come un reticolo caratterizzato da elevata deformabilità, a seguito dell'applicazione di un carico di compressione, riesca a recuperare la sua sua condizione iniziale senza subire un apprezzabile danneggiamento [10] 36

1.25 si mettono in evidenza le varie scale gerarchiche di un metamateriale e da quali elementi esse sono costituite: partendo dall'ordine di grandezza della nanoscala, si nota come essa sia caratterizzata da travi piene o tubolari, da cui si vanno a costruire strutture di base, dalle quali vengono generati filamenti di base, utilizzati per la realizzazione della cellula base (detta anche unità gerarchica) dalla quale si sviluppano gli ordini gerarchici superiori [10] 38

2.1 a sx è mostrata una geometria con proprietà bend-dominated a seguito dell'applicazione di un carico, ciò è dovuto al fatto che con giunti a perno mobili, negli spigoli, essa presenta una mobilità caratterizzata da rotazioni attorno ad essi, mentre nel caso di nodi rigidi si verifica la presenza di momenti flettenti sui nodi. La figura di dx mostra, invece, una geometria stretch-dominated che non varia il proprio comportamento dall'analisi con giunti mobili a nodi rigidi [11] 42

2.2 la figura di sinistra mostra un reticolo che soddisfa la legge di Maxwell nel piano, tale che pur soddisfacendo tale relazione, la struttura non risulta rigida; per far fronte a ciò e conferire rigidità alla struttura si utilizzano, in cornice, delle celle base che abbiano globalmente soddisfatta la relazione $Z=4$, e che soddisfino anch'esse la legge di Maxwell: globalmente si viene a creare uno scheletro che dona rigidità all'intero complesso [11] 44

2.3 cella base non rigida utilizzata per la generazione di un reticolo piano rigido attraverso la disposizione geometrica funzionale della parte con maggior rigidezza della cellula, disposta su linee diagonali per la formazione di uno scheletro strutturale [11] 44

2.4 le geometrie caratteristiche della cellula base sotto le quali è scritto YES, sono quelle caratterizzate da una struttura rigida, mentre quelle sotto le quali è scritto NO possono o meno dar vita ad una struttura rigida in base alla loro disposizione, anche se la maggior parte delle volte non la presentano, essendo dunque caratterizzati da un comportamento bend-dominated [11] 45

List of Figures

2.5	vengono presentate delle architetture di base a vari ordini di grandezza, tale che al primo ordine vengono visionati dei reticoli di partenza con geometria caratteristica che definisce un comportamento stretching-dominated o bend-dominated; salendo al secondo ordine si nota che, conferendo a tale scala una particolare geometria, si possono realizzare strutture a comportamento eterogeneo (in alto) oppure omogeneo (in basso) [10]	46
2.6	la geometria presentata in figura è l'unica che rispetta l'equazione $Z=6$, condizione necessaria e sufficiente per avere rigidità nel piano, tale che il reticolo bidimensionale così composto risulta essere stretch-dominated [4]	47
2.7	viene mostrata un'architettura reticolare che permette di conseguire rigidità anche se non è soddisfatta la legge per cui $Z=12$ (infatti nel caso in figura $Z=9$) [11]	48
2.8	in figura è mostrata una prova di trazione monoassiale in cui si possono distinguere zone in cui il materiale si comporta in maniera differente: in particolare nel tratto OA si ha un comportamento elastico lineare, in AB un comportamento elastico non lineare, in BC il materiale snerva, dopodiché esso assume un comportamento plastico, fino al sopraggiungere della strizione localizzata in E, con abbassamento teorico della forza necessaria a deformare il provino, tale che si arriva, infine, alla rottura per schianto nel punto F [12]	49
2.9	nella figura (a) è mostrato il Ron-Resch lattice: esso si basa su una geometria di base non periodica derivante da un origami; il reticolo che ne consegue, deve le sue proprietà ad una cella base di piegatura e spiegatura a stella tre punte, che permette al reticolo di conseguire un $\nu < 0$. in figura (b) è mostrato come sia possibile realizzare una struttura laminare sulla base del Ron-Resch pattern: in questo caso la geometria reticolare risulta periodica e basata su triangoli, i cui spigoli a seguito di opportune piegature andranno a formare valli o monti. Infine, in figura (c) viene mostrato un Ron-resch lattice tridimensionale a nodi rigidi sottoposto ad un carico di compressione [5][13]	52
2.10	a sx è mostrato un reticolo derivante da un Miura-ori a base triangolare, mentre a dx è mostrato un reticolo derivante da un Miura-ori a base rettangolare [13]	53
2.11	in figura si può visualizzare come vengono prese le dimensioni caratteristiche dei patterns e come variano le geometrie dei reticoli al variare dell'angolo di piegatura [13]	54
2.12	i metamateriali a Poissons negativo presentano un comportamento riconducibile a quello di un materiale ortotropo [13]	55

2.13 grafici che mostrano l'andamento del rapporto tra lo stress di compressione generato dai macchinari che effettuano la prova e la tensione (strain) generata sugli elementi di collegamento del metamateriale [13] 55

2.14 i grafici mostrano la massima forza sopportabile dai metamateriali con cellula base rettangolare e triangolare, prima che si verifichi la rottura strutturale; notare che le prestazioni dei metamateriali a cellula base triangolare sono superiori rispetto le prestazioni delle strutture a cellula base rettangolare [13] 56

2.15 nella figura (a) è mostrato lo square-twist pattern per un origami: vengono messe in evidenza le pieghe di valle (in blu) e gli spigoli di monte (in rosso); viene inoltre definito come viene valutato l'angolo di piegatura θ . Nella figura (b) viene mostrato il comportamento di piegatura e spiegatura teoricamente conseguibile se il metamateriale non fosse rigido, oppure ammettendo che sia caratterizzato da una certa rigidità ma anche da deformazioni plastiche e angolo di piegatura che a riposo non raggiunge ma il valore di zero [5] 57

2.16 nella figura (a) sono mostrate le superfici di esame del cubo che approssima, nella maniera più verosimile possibile, il volume occupato dal pentamode nello spazio, tale che si definisce [a] la lunghezza del lato di tale cubo. Nella figura (b) vengono mostrate le caratteristiche geometriche fondamentali del pentamode [14] 59

2.17 il grafico a sx mostra dei valori tipici del modulo di massa e del modulo di elasticità tangenziale (o modulo di taglio) per determinati valori del diametro minore del tronco di cono: notare che all'aumentare del valore d , diminuisce il comportamento metafluidico in quanto decresce il rapporto $\frac{B}{G}$. Il grafico di dx mette in relazione il decremento del rapporto $\frac{B}{G}$, sempre rispetto il valore di d , mettendo anche in evidenza come evolve la geometria caratteristica del pentamode [14] 60

2.18 gli apici [1], [2], [3], individuano la direzione di applicazione del carico, tale che per [1], il carico è applicato esclusivamente nella direzione dell'asse O_{x_1} (analogamente per le altre direzioni) [15] 62

2.19 gli apici [1], [2], [3], individuano la direzione di applicazione del carico, tale che per [1], il carico è applicato esclusivamente nella direzione dell'asse O_{x_1} (analogamente per le altre direzioni) [15] 62

2.20 in figura si nota un reticolo stretch-dominated, con giunti che realizzano una condizione cinematica per cui le aste possono scorrere rispetto al vincolo esercitato, ciò determina, a seguito di un carico di compressione, la traslazione delle aste rispetto al giunto e la realizzazione di un coefficiente di compressibilità negativo [15] 64

List of Figures

2.21 si nota come a seguito di una variazione di pressione in direzione O_{x_1} il reticolo tende ad aumentare la propria dimensione in tale direzione, pertanto il metamateriale consegue un coefficiente di compressibilità negativo [15] 65

2.22 nella figura di sx viene mostrato il grafico che mette in relazione la variazione di una dimensione del corpo in stato di "bulk", rispetto la forza applicata dall'esterno per far avvenire tale variazione, tale che si definisce lavoro compiuto per far avvenire la trasformazione, l'area compresa tra la curva e l'asse delle ascisse. Qualora si andasse a valutare il grafico attraverso i suoi valori nominali ($\epsilon; \sigma$), si ottiene il grafico a dx, che presenta considerazioni analoghe rispetto il grafico di sx, tale che questi si differenziano per le unità di misura: nel secondo caso (figura di dx), infatti, l'area sottesa alla curva presenta le dimensioni di un lavoro specifico [12] 66

2.23 le figure A, D, G, presentano le tipologie di reticolo analizzate, in particolare partendo dall'alto verso il basso, reticolo formato da nanotubi di Al_3O_2 , successivamente un reticolo pieno a matrice polimerica ricoperto con un coating in Al_3O_2 , e per finire un reticolo in matrice polimerica piena. Le figure B, E, D rappresentano l'andamento del ciclo di carico e scarico rispetto una forza esterna di compressione. Le figure C, F, I, rappresentano le condizioni del reticolo a seguito dello scarico delle forze: per il primo e il terzo reticolo, è stata applicata, durante la prova, una tensione pari al 50% della tensione di rottura tale che allo scarico della tensione si nota che, seppur con quantificazioni del danno diverse, essi ritornano a una condizione prossima a quella iniziale; per il secondo reticolo applicando una tensione pari al 65% della tensione di rottura, si nota come questo incorra in fenomeni quali instabilità elastica, che ne determinano un danneggiamento catastrofico [16] 68

2.24 prova di compressione effettuata su un reticolo elastomerico, in cui l'instabilità elastica delle componenti piene si verifica a valori di forza molto bassi: ciò comporta un'estrema deformabilità e assorbimento dell'energia. Poiché i valori di forza applicati sono piuttosto bassi e poiché i materiali elastomerici possono conseguire ingenti deformazioni in campo plastico, il reticolo non subirà danneggiamento e al rilascio del carico ritornerà alla condizione iniziale, liberando l'intera energia elastica accumulata nella deformazione [17] 70

2.25 si nota come per un materiale ottico comune nel passaggio da un mezzo più denso a uno meno denso la direzione del raggio luminoso tenda ad avere un'inclinazione minore rispetto la normale. Al contrario per un metamateriale si ha una caratteristica di piegatura del raggio luminoso tale da determinare un coefficiente di rifrazione negativo [18] 71

2.26	lente in metamateriale, tale che il coefficiente di rifrazione negativo, consente di focalizzare la luce, ottenendo una risoluzione elevatissima [18]	72
2.27	tale reticolo, sviluppato da W. Ziolkowsky presenta coefficienti di permeabilità magnetica ed elettrica negativi [18]	73
2.28	il metamateriale presentato espleta una funzione di camoufflage rispetto raggi laser ad una certa frequenza, raggi infrarossi e onde radio: esso si compone di una metasuperficie (AMMA) in grado di dissipare i raggi laser e schermare la radiazione infrarossa. Gli strati successivi, caratterizzati dall'alternanza di materiale FR4 e materiali metallici, assolvono alla funzione di assorbitori delle onde radio [19]	74
2.29	i legami indicati con tratto pieno sono i legami σ generati dagli orbitali ibridati sp^2 , i legami indicati con linea tratteggiata sono i legami π che vengono scissi durante l'esfoliazione della grafite [20]	75
2.30	presa un'immagine ottenuta mediante microscopia TEM, si nota come le grandezze caratteristiche nell'analisi del grafene siano proprie del centesimo e decimo di nm [21]	77
2.31	sono mostrate le tipologie di parete di un nanotubo di carbonio, tale che partendo da sx e andando verso dx si hanno la tipologia armchair, la tipologia a zig-zag e la tipologia chirale [22]	79
2.32	sono mostrate, fornendone una vista longitudinale, due configurazioni a più strati, sia che essa sia formata da due soli strati, sia che essa sia formata d più di due nanotubi concentrici. L'immagine di dx mette in risalto la configurazione di un nanotubo grafenico composto da due strati, mostrando come gli strati non formino legami tra loro e rimangano dunque come due layer separati, legati solamente dal "vincolo" di concentricità [22]	80
2.33	il sistema è caratterizzato da un anodo di grafite e un catodo di materiale metallico; attraverso un riscaldamento della camera contenente un gas inerte e carbonio vaporizzato, alla temperatura di 4000 K si iniziano formare dei nanotubi grafenici sul catodo, che funge da catalizzatore per la reazione [23]	81
2.34	schematizzazione della tecnologia per produzione di nanotubi di carbonio mediante tecnologia "laser ablation": un raggio laser colpisce un target grafítico ad una temperatura di 1200° e in atmosfera contenete Argon, vaporizzando il carbonio, il quale viene trasportato dall'Argon ad un intercooler di quarzo al cui interno è interposto un materiale metallico che assolve al compito di catalizzatore per la crescita dei nanotubi grafenici [23]	82

List of Tables

Chapter 1

Cosa sono i metamateriali

La denotazione fondamentale di metamateriale è quella per cui esso viene definito come un manufatto, le cui proprietà derivano, non tanto dalle caratteristiche dei suoi elementi costitutivi, e dunque dal materiale e dai processi con cui è stato prodotto, quanto dalla struttura periodica creata artificialmente e opportunamente studiata, per conferire ad esso specifiche proprietà. È dunque chiaro, quanto sia fondamentale lo studio delle strutture di base che costituiscono un metamateriale. Ogni singola geometria conferisce al complesso costituito dalla periodicità di tale organizzazione razionale, determinate e specifiche caratteristiche, generalmente non ottenibili con strutture piene e non reticolari.

1.1 Introduzione ai metamateriali

Già in precedenza si è espresso il concetto, secondo cui le proprietà dei metamateriali dipendano dalla loro struttura piuttosto che dal materiale di costruzione. Si va, dunque, a definire in maniera qualitativa alcune caratteristiche fondamentali, in base a meccanismi di deformazione studiati ingegneristicamente, tali per cui le proprietà del componente realizzato si adattino perfettamente all'applicazione per cui esso è progettato [5]:

- * effetto scala: diminuendo la scala si nota che i metamateriali, giunti alla nanoscala, hanno proprietà inusuali come l'incremento della resistenza rispetto alla loro controparte piena (cioè rispetto il materiale che non presenta alcun tipo di geometrizzazione ma è semplicemente un blocco monolitico).
- * $\nu < 0$: tale caratteristica consente al materiale di avere una deformazione trasversale della stessa tipologia della deformazione longitudinale; pertanto, se la deformazione longitudinale, dovuta ad uno stato tensionale monoassiale di trazione, tende a distendere il materiale longitudinalmente nella stessa direzione del carico, il metamateriale caratterizzato da Poissons negativo tenderà distendersi anche trasversalmente (analogamente, ma con contrazione, se si applica longitudinalmente uno stato tensionale monoassiale di compressione).

- * compressibilità/elevatissima resilienza: i metamateriali, grazie alla particolare morfologia della loro struttura, possono accumulare molta energia di deformazione in campo elastico, tale che anche a seguito dell'applicazione di estremi carichi di compressione, riescono a recuperare la loro forma iniziale senza subire un significativo danneggiamento della struttura. Tal volta, si può sfruttare la possibilità di ingegnerizzazione del materiale per ottenere un assorbitore di energia in campo plastico: in questo particolare caso, il reticolo, deformandosi in campo plastico, assorbe un certa energia di deformazione che non verrà rilasciata in seguito. Tale applicazione può essere sfruttata in maniera considerevole nello sviluppo di assorbitori d'urto, tale che, a seguito della deformazione impartita, il reticolo recupererà solamente la componente elastica della deformazione, mentre la componente plastica genera una deformazione permanente, per cui il reticolo rimane alterato. Questa caratteristica permette la realizzazione di assorbitori d'urto di minor ingombro e minor peso, applicati soprattutto nel campo delle competizioni automobilistiche come ad esempio la formula SAE e la F1. La compressibilità, è una caratteristica tipica di ogni materiale, tale che essa assume un valore positivo per materiali naturali, ed uno negativo per i metamateriali [15]; tale proprietà rappresenta la capacità delle sostanze, a qualunque stato della materia, di variare più o meno il proprio volume, al variare della pressione esterna applicata su di esse [24].

- * rigidità regolabile: la rigidità del metamateriale è regolabile in base all'utilizzo che si andrà a fare di questo, dipendendo dunque dagli sforzi a cui il materiale è sottoposto e all'interesse dell'utilizzare di come e quanto il reticolo preso in esame si dovrà deformare; ovviamente, la rigidità dipenderà dalla geometria di base che viene utilizzata e dal materiale di costruzione con cui il componente viene realizzato.

- * modulo di taglio tendente a zero: metamateriali con tale caratteristica (come il pentamode [14]), si comportano alla stregua di fluidi rispetto l'applicazione di una componente tensionale di taglio, motivo per cui essi vengono anche comunemente chiamati metafluidi. Il basso valore di modulo di taglio permette al reticolo di scorrere quasi come un fluido rispetto l'applicazione di una tensione tangenziale; allo stesso tempo, però, come si evince anche nei fluidi, metamateriali con tali caratteristiche saranno estremamente difficili da comprimere, tale che applicando una forza normale al reticolo, essi presentano un'elevatissima rigidità.

* $\alpha < 0$: coefficiente di espansione termica negativo; ciò indica che sotto l'effetto dell'applicazione di una differenza di temperatura:

$$\Delta T > 0$$

il componente tende a ridurre le proprie dimensioni, mentre con l'applicazione di:

$$\Delta T < 0$$

il componente tende ad aumentare le proprie dimensioni, ciò è dovuto alla relazione fondamentale per cui:

$$\Delta L = L_0 \alpha \Delta T$$

in cui ΔL è la variazione di lunghezza, L_0 è la lunghezza iniziale del metamateriale, α è il coefficiente di dilazione termica e ΔT la variazione di temperatura impressa.

Lo studio di caratteristiche strutturali tipiche, che conferiscano certe proprietà meccaniche ai metamateriali, è un campo di ricerca che ha preso forma di recente, ma che trova le sue basi in natura. Come si evince dagli studi di Wegst e dei suoi collaboratori [1] nella struttura cellulare alla base delle fibre vegetali (es. tronchi di alberi e tutti gli elementi portanti degli organismi vegetali) o nella struttura delle ossa umane che, grazie ad una particolare fisionomia e organizzazione, dona leggerezza e resistenza a quella che viene definita anche come componente strutturale del corpo umano. Molti materiali naturali, essendosi adattati a determinate tipologie di lavoro in condizioni sfavorevoli, che non permettevano la scelta delle componenti, ma solo un'esigua disposizione di risorse, si sono evoluti per sfruttare al meglio ciò che l'ambiente offriva loro, andando a definire con una sorta di "intelligent design" delle strutture organizzate che potessero conferire determinate proprietà e non deve sorprendere che tali strutture siano spesso piuttosto simili tra loro. I materiali naturali combinano spesso componenti rigide ed elastiche all'interno della loro struttura gerarchica, tale che ciò genera una matrice che combina elevata resistenza e tenacità. La maggior parte dei composti creati artificialmente dall'uomo fino ad ora, sono ancora molto lontani dal raggiungere tale livello di controllo dell'architettura in funzione dell'uso. Ad esempio nelle ossa e nei gusci di madre perla, a livello della nanoscala, la matrice data dai composti di calcio e collagene incrementa enormemente la resistenza e la sensibilità ai difetti, allo stesso modo, seppur con prestazioni minori, avviene per composti ceramici sintetici, nei quali, sempre nell'ordine della nanoscala, si osserva un incremento della resistenza. Generalmente, i materiali naturali presentano più interfacce caratterizzate da diverse texture che, a seguito dell'adesione che si realizza tra queste, donano al materiale preso nella sua globalità, prestazioni eccellenti da tutti i punti di vista e consentono di evitare, nel complesso, danni o rotture catastrofiche su larga scala. Solitamente i materiali naturali presentano un'interfaccia esterna più

dura che resiste alla penetrazione di corpi esterni verso la parte interna, che risulta essere più nobile e fragile e che presenta una resistenza minore. La cosa più difficile da realizzare, per quanto riguarda l'ingegnerizzazione di una texture diversa su un materiale che deve poi essere continuo, è quella dell'adesione tra due interfacce che presentano una struttura base differente. Nei materiali naturali presi in esame si realizza biologicamente, mentre per metamateriali o materiali industriali, si realizza con colle o con particolari tecnologie di additive manufacturing. Ovviamente la differenza strutturale che conferisce tutte le sopracitate proprietà, fa sì che ci sia un'elevata anisotropia su tali materiali, tale che ogni singola parte sarà delegata ad una specifica funzione. Parti delegate a resistere alla penetrazione di un corpo saranno più dense e dure, mentre parti delegate alla funzione di resistenza strutturale avranno geometrie caratterizzate da ottima leggerezza, abbinata a elevata resistenza meccanica. Inoltre esse avranno caratteristiche di rigidità che non rendano la struttura, presa complessivamente, troppo fragile (un esempio di strutture rigide e leggere, ma anche flessibili sono: la matrice ossea interna e la geometria a nido d'ape di fusti degli alberi). Per tutti questi motivi c'è uno studio sempre più approfondito verso metamateriali che possano riprendere tali straordinarie caratteristiche naturali.

Fra le diverse tipologie di materiali, si menzionano le strutture alla base delle fibre vegetali che donano a tali materiali elevate capacità di resistenza ai carichi esterni. Per mezzo dei fenomeni evolutivi durati milioni di anni, il bamboo, le palme e tutti i componenti biologici di natura legnosa, si sono sviluppati in maniera tale per cui la struttura di base permette di avere un'elevata efficienza meccanica, derivante, principalmente, dal fatto che le performance meccaniche rispetto al peso del materiale sono molto elevate (si pensi che generalmente vale la regola per cui più un materiale è denso e più ha performance meccaniche elevate, come ad esempio la resistenza a rottura, ciò comporta, però, un elevato peso dei componenti realizzati in tale maniera, tale che per alcune applicazioni in cui bisogna avere standard di leggerezza elevati, tali materiali verranno sistematicamente scartati). Per strutture legnose, generalmente, la struttura geometrica base è esagonale, tale che questa particolare geometria conferisce proprietà ortotrope al componente finale, con proprietà meccaniche in funzione della direzione delle fibre. Altri esempi sono il bamboo e le palme, in cui la struttura di base è composta da fibre, tale che queste si trovano allineate allo stelo o fusto con una certa orientazione, conferendo in tal maniera proprietà ortotrope al materiale con proprietà crescenti nella direzione di orientazione delle fibre: l'orientazione di queste, risulta generalmente verticale rispetto al suolo in quanto è parallela allo sviluppo in altezza del fusto e al carico, ciò si deve alla necessità di sorreggere il peso stesso dell'"albero". Oltretutto per il bamboo e le palme si evince che la densità delle fibre, e dunque la ripetizione della geometria di base che conferisce alla struttura le sue proprietà, è maggiore nelle zone che presentano un carico maggiore: esse sono generalmente le zone più periferiche come la base del tronco (per cui si ha una larghezza maggiore degli steli di bambù e del fusto delle palme) e le zone più esterne dello stesso tronco (soggette a sollecitazioni maggiori), tale comportamento è

ben visibile in (Figure 1.1). La caratteristica di incrementare la densità delle fibre, laddove sia necessario, e una struttura di base differente rispetto alle altre tipologie di materiali legnosi permette alle palme di avere, a parità di carico applicato, circa la metà del peso rispetto ad una struttura legnosa, mentre per il bambù si ha addirittura una diminuzione del peso a parità di carico supportabile, compresa tra il 200% e il 400%, rispetto ad una comune struttura legnosa come può essere quella di un legno molto denso come l'abete.

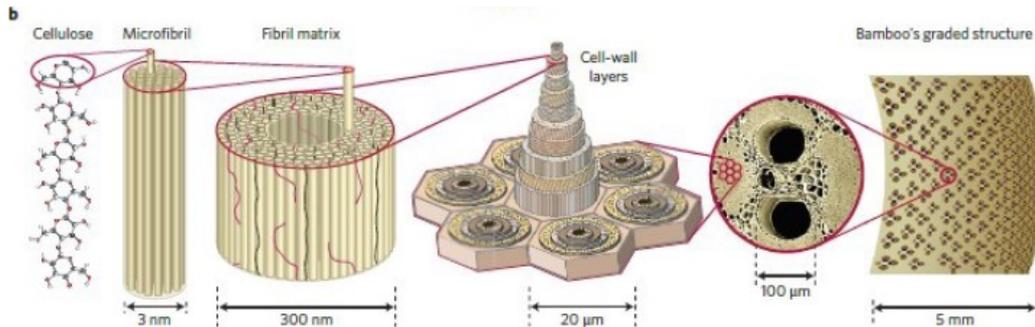


Figure 1.1: struttura fibrosa bamboo a vari livelli gerarchici; notare come alle varie scale di grandezza il bamboo sia caratterizzato da geometrie organizzate che donano a questo materiale naturale di natura fibrosa orientata, capacità meccaniche superiori rispetto ad altri materiali naturali della stessa famiglia biologica [1]

Si va ora a valutare l'altra tipologia di esempio espressa precedentemente, cioè, come la struttura ossea possa garantire ottime prestazioni meccaniche disponendo di una fisionomia interna non piena ma reticolare. Le ossa così come la madreperla (o meglio il guscio di madreperla), sono materiali che combinano una elevata resistenza a tenacità, donando a tali materiali elevate caratteristiche di sopportazione meccanica che li rendono molto difficili da danneggiare. In particolare, le ossa sono caratterizzate da celle disposte in una matrice extracellulare che definisce una rete composta da due nanofasi. La prima è formata da cristalli di idrossiapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) distribuiti, secondo una struttura matriciale, lungo le fibrille di collagene, che caratterizzano, invece, la seconda. L'unione di queste due nanofasi, costituisce circa il 95% del peso a secco della struttura ossea determinando la formazione di una struttura molto leggera e tenace e che essendo di matrice biologica tende a ripararsi autonomamente ogni qualvolta sopraggiunge una frattura. La resistenza a frattura delle ossa deriva dalla capacità di deformarsi e dalla elevata tenacità meccanica che operano e hanno determinate caratteristiche in base all'ordine di grandezza della scala di osservazione, partendo dalla nanoscala alla scala fisiologica. I meccanismi di rottura dell'osso umano si differenziano non solo da zona a zona dell'osso, ma anche dalla scala di osservazione che si utilizza. In particolare utilizzando una scala di studio fisiologica (ordine dei cm e dei mm) e valutando il comportamento tra

interno e esterno della matrice ossea, si ha che sulla parte più esterna, chiamata corteccia ossea, la rottura è fragile in quanto tale parte è caratterizzata da elevata durezza, tale che questa parte si comporta come una sorta di scudo che protegge la parte più interna, caratterizzata da una struttura forata meno resistente, ma che dona estrema leggerezza ed elasticità. Portando ora l'analisi a scale inferiori nell'ordine delle micro-nano scala si ha che la tenacità intrinseca del tessuto osseo, deriva principalmente da meccanismi che lavorano a tali ordini di grandezza, tra questi abbiamo la distensione delle matrici di idrossiapatite-collagene.

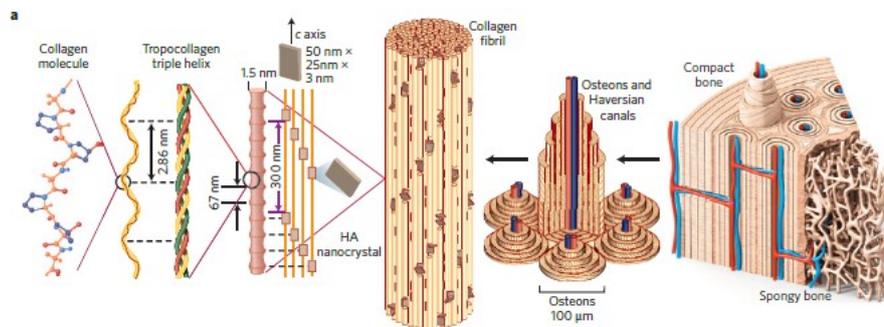


Figure 1.2: struttura fibrosa ossea. Essa è caratterizzata alla nanoscala (a sx) da una matrice di base composta da collagene e idrossiapatite che dona all'osso una tenacità intrinseca; ad ordini di grandezza più elevati (a dx) si nota come le ossa siano caratterizzate: esternamente da una matrice piena che dona elevata rigidità, conservando comunque una certa elasticità, e internamente da una struttura spugnosa che dona elevata leggerezza ed elasticità [2]

1.2 Differenza tra struttura piena e metamateriale

Lo sviluppo di nuovi materiali è una sperimentazione che viene svolta, in ogni campo, per raggiungere delle performance non ancora raggiunte per una determinata applicazione. Ashby [4], ingegnere britannico vissuto nel secolo scorso, realizzò un serie di diagrammi in cui sono messe in relazione la densità dei materiali (chiamata in inglese mass modulus), con delle proprietà caratteristiche che ne classificano il

1.2 Differenza tra struttura piena e metamateriale

comportamento rispetto l'applicazione uno stato tensionale $[(\rho, \sigma)]$ $[(\rho, \varepsilon)]$ (dove ρ è la densità, σ la tensione impartita ed ε la deformazione subita), una deformazione legata all'applicazione di una differenza di temperatura per mezzo del coefficiente di dilatazione termica $[(\rho, \alpha)]$ (dove ρ è la densità e α il coefficiente di dilatazione termica) (Figure 1.3, Figure 1.4).

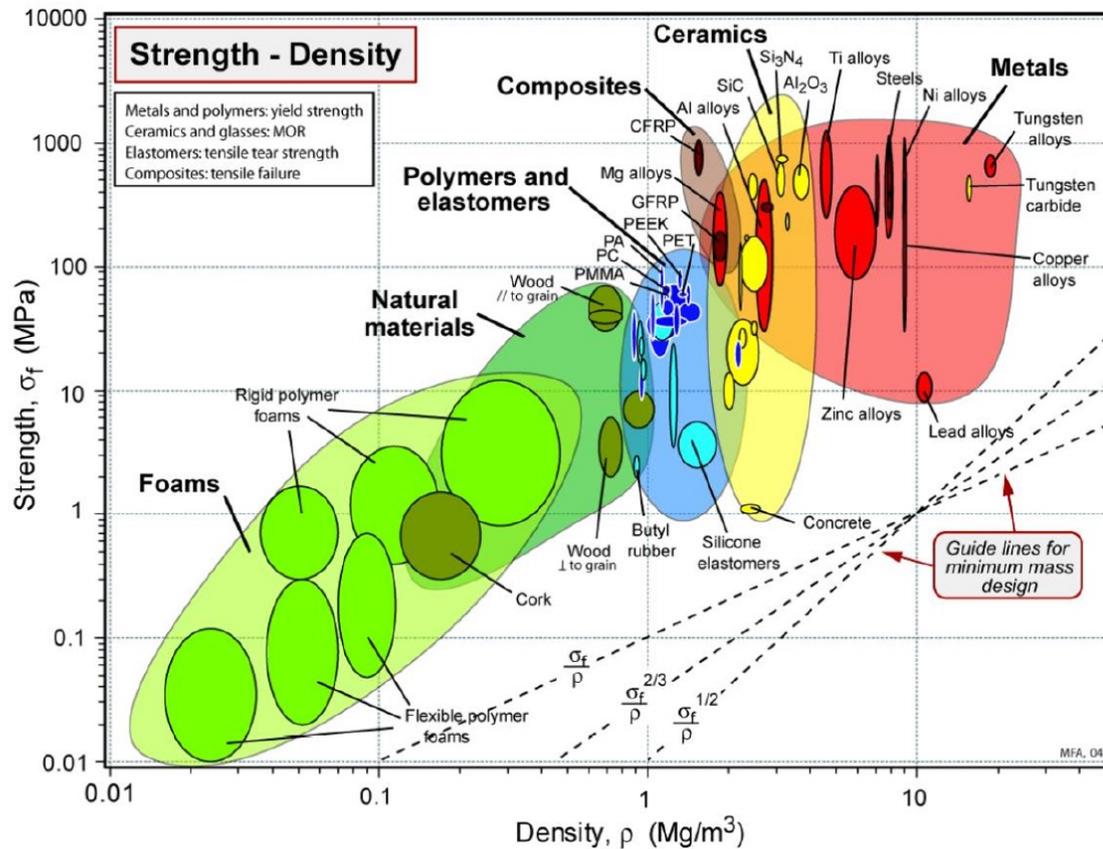


Figure 1.3: diagramma $[(\rho, \sigma)]$: tale diagramma mostra, per i materiali naturali con struttura non ingegnerizzata, il rapporto che intercorre tra il modulo di massa (densità), e il valore della tensione che questi possono sopportare: notare che la parte in alto a sx presenta un vuoto teoricamente colmabile, che come si vedrà in seguito sarà compensato dalle proprietà raggiunte dai metamateriali [3]

Nella grande quantità dei materiali che esistono, una vasta casistica di applicazioni sono ottenibili con i materiali definiti a sezione piena, cioè con materiali caratterizzati da un blocco monolitico uniforme, i quali si possono anche indicare come composti che non presentano una organizzazione strutturale al di là di quella atomica. Tuttavia ci sono zone vuote dei diagrammi di Ashby: alcune parti sono inaccessibili per ragioni intrinseche, legate alle dimensioni degli atomi e per la natura delle forze che realizzano il legame atomico [4], come nel caso delle macromolecole che compongono i polimeri. Tuttavia, alcune zone risultano teoricamente accessibili, pertanto è utile approfondirne lo studio. Per colmare le zone teoricamente accessibili, si può agire

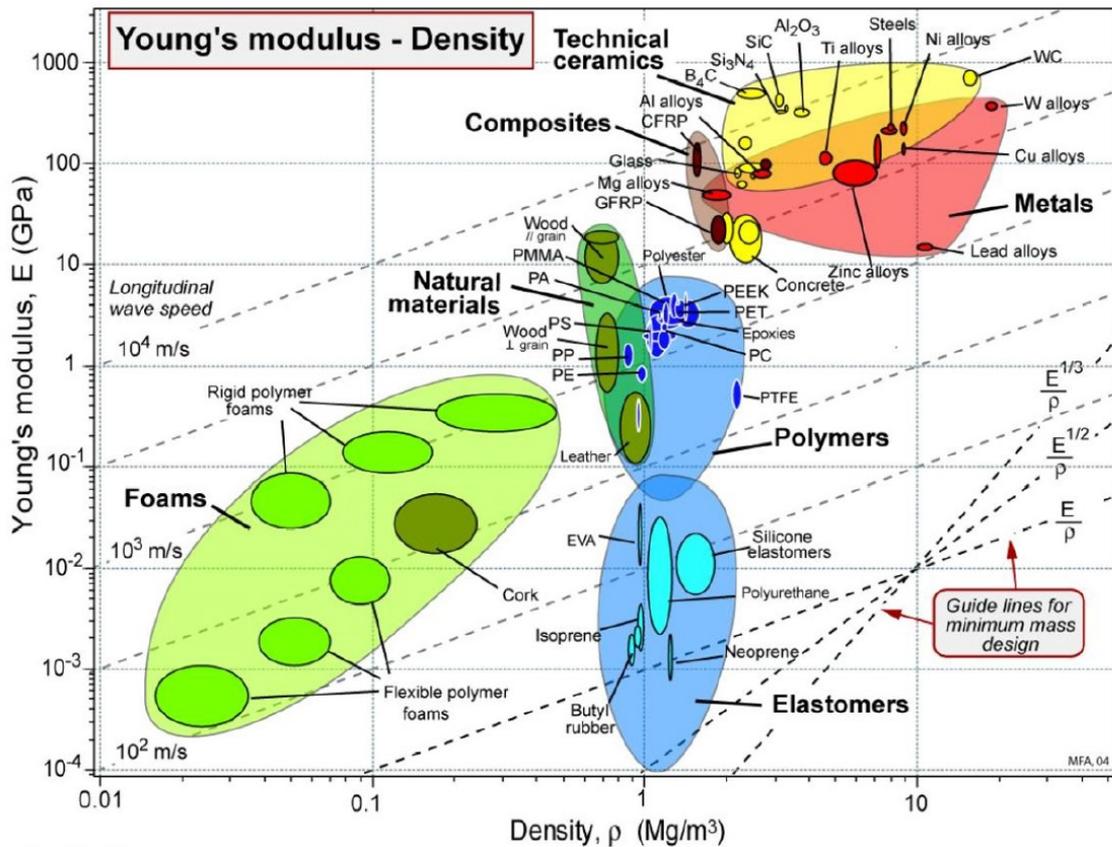


Figure 1.4: diagramma $[(\rho, E)]$: tale diagramma mostra, per materiali naturali con struttura non ingegnerizzata, il rapporto che intercorre tra il modulo di massa (densità), e il valore del modulo di Young caratteristico: notare che la parte in alto a sx presenta un vuoto teoricamente colmabile, che come si vedrà in seguito sarà compensato dalle proprietà raggiunte dai metamateriali [3]

1.2 Differenza tra struttura piena e metamateriale

secondo alcune metodologie fondamentali:

- * manipolando la chimica del materiale andando a creare un nuovo composto/polimero o una nuova lega.
- * manipolando la microstruttura andando a definire un particolare reticolo cristallino o catena polimerica che doni determinate proprietà.
- * manipolando l'architettura del materiale, andando ad accoppiare materiali di natura diversa (es.fibra di carbonio o fibra di vetro), oppure si va a definire una geometria spaziale tridimensionale che consenta al materiale di avere proprietà del tutto fuori dell'ordinario come un'elevatissima capacità di deformarsi e un $\nu < 0$.

Si ponga l'attenzione sull'ultima modalità presentata per conferire al materiale proprietà particolari; tale ambito riguarda il campo dei metamateriali tale che, nello studio, si introduce un parametro che esprime la differenza di densità tra il metamateriale e il suo corrispettivo materiale pieno, che in gergo è definito col nome di "bulk"(termine con il quale si indicherà da ora in avanti il materiale pieno), tale parametro è chiamato rapporto di densità $\bar{\rho}$ [4].

Nel caso di reticolo bidimensionale, quando si verificano le condizioni per cui $\bar{\rho} < 0, 2\frac{Kg}{m^3}$, si può esprimere tale valore in funzione dello spessore t e della lunghezza l , per il tramite della costante di proporzionalità A che dipende dalle caratteristiche geometriche del reticolo, tale che $\bar{\rho} = A(t/l)$ [4].

Nel caso di reticolo tridimensionale l'analisi si differenzia tra strutture a cella aperta e strutture a cella chiusa (la cui analisi specifica sarà poi ripresa nel paragrafo 1.4.5). Nel caso di strutture a cella aperta si ha una sistemazione tridimensionale delle strutture che risultano interconnesse tra loro attraverso i nodi tale che la relazione fondamentale del rapporto di densità risulta essere espressa in modo non lineare: mediata dal coefficiente $(t/l)^2$.

Per strutture tridimensionali a cella chiusa, si ha che il rapporto di densità sarà mediato, a sua volta, dalla relazione (t/l) , il che consente alle superfici che collegano le varie celle di avere uno spessore costante.

Si presentano, dunque, due figure(Figure 1.5, Figure 1.6) che rappresentano le strutture fondamentali, utilizzate per la successiva analisi e alle quali sono associati dei coefficienti caratteristici per la determinazione delle proprietà del materiale nei diagrammi di Ashby . La differenza tra le proprietà macroscopiche del materiale che presenta la conformazione di "bulk" e del medesimo materiale che presenta un'organizzazione architettonica in celle, dipende essenzialmente da come il metamateriale si presenta nell'intorno di un nodo. Per nodo si intende un punto del reticolo su cui convergono più framework di connettività (vedi Figure 1.7). In base in base alla geometria e in base al tipo di vincolo che il nodo impone si avranno delle

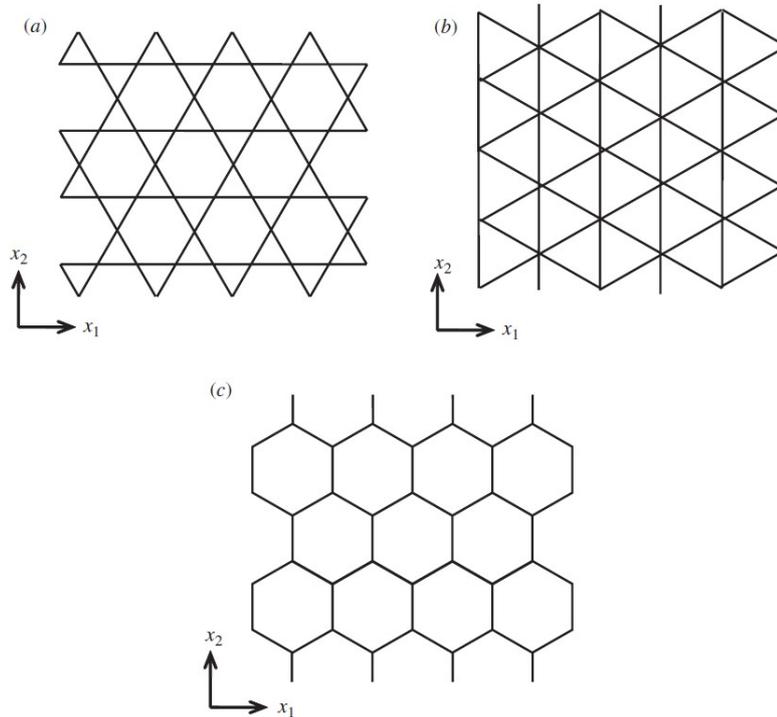


Figure 1.5: vengono in figura rappresentati alcuni reticoli caratteristici che verranno utilizzati per il confronto tra una struttura reticolare e un pezzo monolitico equivalente del materiale utilizzato per la realizzazione del reticolo: (a)kagome lattice, (b)triangular lattice, (c)hexagonal lattice [4]

Table 1. Coefficients for the scaling laws.

topology	A	B	b	ν	C	c	D	d
hexagonal	$2/\sqrt{3}$	$3/2$	3	1	$1/3$	2	0.90	2
triangular	$2\sqrt{3}$	$1/3$	1	$1/3$	$1/3$	1	0.61	1
Kagome	$\sqrt{3}$	$1/3$	1	$1/3$	$1/2$	1	0.21	$1/2$

Figure 1.6: tale tabella permette la visualizzazione di alcune costanti caratteristiche per l'analisi di stabilità e caratteristiche strutturali dei reticoli rispetto il materiale in fase di "bulk", rispetto i reticoli fondamentali mostrati in Figure 1.5. In particolare: A è un coefficiente che tiene conto della geometria mettendo in relazione la densità relativa $\bar{\rho}$, lo spessore e la lunghezza del reticolo, ν è il coefficiente di Poissons relativo ad una specifica geometria, B e b sono due coefficienti che dipendono dalla geometria e sono utilizzati nell'analisi comparata tra la deformazione di un materiale in stato di "bulk" e un metamateriale, C e C sono due coefficienti che dipendono dalla geometria e sono utilizzati nell'analisi comparata tra la tensione in un materiale in stato di "bulk" e un metamateriale, D e d sono due coefficienti che dipendono dalla geometria e sono utilizzati nell'analisi della resistenza a frattura di un metamateriale [4]

1.2 Differenza tra struttura piena e metamateriale

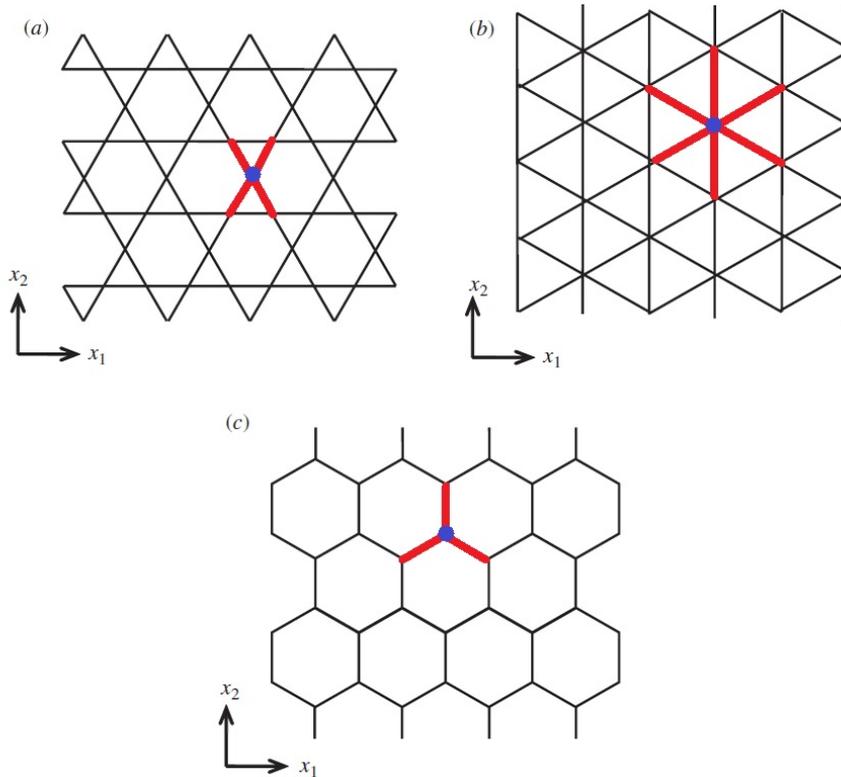


Figure 1.7: con tale rappresentazione si vuole mettere in evidenza quali siano per i reticoli presi in analisi i framework e i nodi, tale che: in rosso sono rappresentati i framework di connettività (che nelle equazioni rappresentano i valori di Z), mentre in blu sono rappresentati i nodi [4]

strutture che prediligono una tipologia di stress rispetto ad un'altra (bend vs stretch dominated structure vedere paragrafo 2.1.1) risultando più o meno rigide. Si vanno ora a definire una serie di parametri legati alla struttura architettonica del materiale:

- * Z : numero di framework di connettività, tale che, per i reticoli fondamentali presi in esame, si hanno i seguenti valori : hexagonal lattice ($Z=3$), kagome lattice ($Z=4$), triangular lattice ($Z=6$) (Figure 1.7). Si definisce la condizione per cui un metamateriale si comporta in maniera rigida nel piano, non tenendo conto dei carichi esterni o autogenerati dal peso del reticolo e dalla natura dei suoi giunti, determinando dunque una condizione necessaria ma non sufficiente, come ($Z \geq 4$), e nello spazio ($Z \geq 6$). Qualora nel piano o nello spazio il valore di Z fosse uguale al valore che implica la rigidità del reticolo, si otterrebbe che la struttura sarà sottoposta ad un danneggiamento per affaticamento dovuto a meccanismi periodici di carico-scarico. Il reticolo, pertanto, conserva comunque la sua rigidità complessiva ma dopo essersi danneggiato la perde. Se Z fosse minore rispetto al valore di riferimento per ammettere rigidità, il reticolo non sarebbe più rigido e sotto l'applicazione di uno sforzo, risulterebbe estremamente deformabile. Bisogna specificare che nel piano, per valori di Z superiori

a quelli di riferimento ma inferiori al riferimento del caso tridimensionale, si verificano dei fenomeni di collasso della struttura oltre un certo valore della tensione equivalente applicata sul piano, tale che il reticolo perde la sua rigidità: ciò è dovuto al danneggiamento macroscopico di alcuni framework di connettività che fanno degradare il valore complessivo della Z , portando il materiale in un campo di non rigidità, o comunque soggetto a fenomeni di danneggiamento che a lungo andare faranno perdere la condizione di rigidità al reticolo. Pertanto, per assicurarsi che una struttura garantisca rigidità, si tende ad avere un valore di Z maggiore o uguale a quello di riferimento per il caso tridimensionale: ciò dipende dal fatto che con tale configurazione il reticolo tende a non essere soggetto a meccanismi di collasso macroscopico e qualora si verificasse la rottura di qualche framework di connettività, almeno sul piano, la struttura architettonica non perderebbe la propria rigidità.

* j : numero di nodi della struttura.

* b : rappresenta il numero totale di barre rigide per realizzare il reticolo, esso può essere espresso come $b = jZ/2$.

È utile approfondire l'analisi dei metamateriali prendendo in considerazione una struttura bidimensionale piana. Si mette in relazione l'analisi del materiale pieno ("bulk", che nel caso piano va ad identificare un'area unitaria) con l'analisi dello stesso materiale che presenterà però una struttura reticolare, riprendendo quelle presentate precedentemente; attraverso la teoria della deformabilità per travi rigide, si può mettere in relazione la struttura reticolare con quella piena attraverso l'analisi della variazione del modulo di Young (E) o/e del coefficiente di Poissons (ν), rispetto la densità relativa, cioè rispetto a quanto la struttura reticolare si discosta da quella piena. Il modulo di Young, e dunque la rigidità, è correlato alla densità relativa con la formula:

$$\frac{E}{E_S} = B\bar{\rho}^b$$

In tale formula E è il modulo di Young del metamateriale, E_S è il modulo di Young della controparte in stato di "bulk", $\bar{\rho}$ è la densità relativa, B e b sono coefficienti che dipendono dalla geometria planare scelta (Figure 1.6). Il coefficiente di Poissons (ν) non dipende dalla densità relativa ma solamente dalla geometria caratteristica del reticolo (Figure 1.6). Un'altra maniera per mettere in relazione la struttura reticolare e la sua controparte piena nell'analisi piana, è quella di applicare la teoria tensionale per trave rigida, considerando che sui reticoli di riferimento presi per l'analisi vada ad agire uno stato tensionale piano. Si suppone che i reticoli risponderanno a tale stress secondo la teoria lineare elastica applicata alle singole barre rigide. Si definisce la rottura del reticolo come il livello della σ locale (cioè sulla singola barra/frame di connessione), per cui la tensione equivalente dello stato tensionale piano applicato sul reticolo, eguaglia la tensione equivalente di rottura del solido σ_{TS} , tale che il

corrispondente stress macroscopico determina la rottura a resistenza del reticolo. Bisogna tuttavia specificare che i metamateriali presentano spesso proprietà non isotrope, anche se come dimostrarono Gibson e Ashby, l'anisotropia non è così elevata, essa è tale per cui lo stato tensionale equivalente varierà in base alla direzione di applicazione dei carichi sul reticolo. Considerata (Figure 1.5) tale che la direzione del carico è x_2 , si ha che la densità relativa può essere messa in relazione alla tensione secondo la seguente formula:

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_{TS}} = C\bar{\rho}^c$$

dove σ_c è la tensione di rottura del metamateriale, σ_{TS} è la tensione equivalente di rottura del materiale in fase di "bulk", $\bar{\rho}$ è la densità relativa, C e c dipenderanno dalla geometria (Figure 1.6). Passando al caso tridimensionale, attraverso opportune correzioni delle equazioni valide per il caso bidimensionale, si nota che per i metamateriali, sia che questi presentino una struttura a cella aperta o che presentino una struttura a cella chiusa, nei diagrammi di Ashby, andranno ad occupare delle zone non accessibili ai materiali pieni/"bulk" (Figure 1.8).

1.3 Storia dei metamateriali

La storia dei metamateriali e, più in generale, dei materiali, è strettamente collegata allo sviluppo tecnologico dell'uomo: infatti, partendo da un'età preistorica in cui gli esseri umani non disponevano di attrezzature di analisi, se non quelle basate sui loro sensi e sulla loro esperienza, si è arrivati ai tempi moderni e contemporanei, ove strumenti come microscopi (di varie tipologie) e metodi di studio che utilizzano diverse lunghezze d'onda, hanno messo in luce comportamenti e proprietà fondamentali di cui prima non si era per nulla consapevoli. Con il conseguimento di tale consapevolezza, nasce nell'uomo, mossa dalla curiosità, la volontà di cercare di dominare i fenomeni naturali basandosi sulle leggi fondamentali della fisica, andando ad "ingegnerizzare" la materia per raggiungere al meglio i propri scopi [25]. L'applicazione di una matrice di base che esulasse dalla struttura piena del materiale e che donasse al reticolo così ottenuto determinate proprietà, nasce in primo luogo dall'analisi dei fenomeni ottici, in particolare dalla volontà di identificare una matrice di base che permettesse al materiale di avere un coefficiente di rifrazione negativo. Pertanto, iniziando dagli anni '60 del novecento, lo sviluppo teorico di tali matrici divenne sempre più sofisticato e, procedendo negli studi e nell'analisi delle proprietà ottiche di reticoli composti da una certa matrice, ci si accorse che tali strutture potevano realizzare anche proprietà acustiche non raggiungibili da materiali che si trovavano in natura. Man mano che gli studi procedevano, alcuni studiosi e scienziati, presero una deriva autonoma e si concentrarono sulle proprietà meccaniche di deformazione e rigidità di una struttura programmabile e sulle possibili applicazioni di questa nuova tecnologia. Pertanto, negli anni, la definizione dei metamateriali cambiò molto, ed ogni volta che si scopriva una nuova caratteristica di questi, la loro denotazione

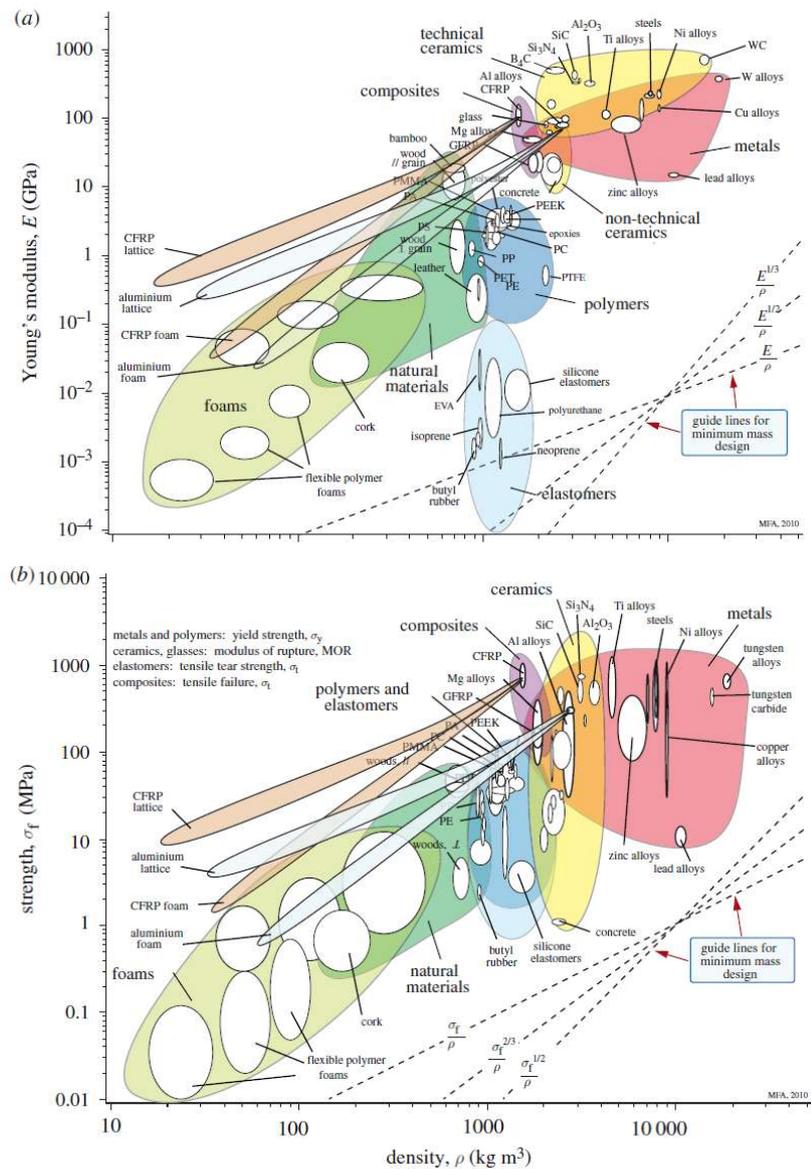


Figure 1.8: diagramma di Ashby con inserimento dei metamateriali: notare che rispetto i diagrammi per materiali con struttura non ingegnerizzata, i diagrammi presentano un completamento delle caratteristiche meccaniche raggiungibili, con riempimento della zona in alto a sx dei diagrammi [3, 4]

variò e venne aggiornata. Infatti si è passati da definirli come "strutture artificiali che consentivano di dare proprietà ottiche caratteristiche", a "strutture artificiali in scala che conseguono nuove e vantaggiose proprietà" [26]: in ogni caso si mette sempre in evidenza il fatto che siano formate da un reticolo e che le proprietà di questo permettano all'insieme di spingersi verso caratteristiche che i materiali naturali non possono raggiungere. Ovviamente, affiancati ai progressi in campo teorico, si svilupparono di pari passo i processi in campo produttivo, tali da realizzare metodi produttivi come l'additive manufacturing, non essenzialmente dedicati alla realizzazione di metamateriali, ma sostanzialmente di facile utilizzo e adatti per la produzione di strutture molto complesse anche a scale di grandezza molto basse, andando a espandere di gran lunga i campi di applicazione di questa tecnologia e permettendo ai progettisti di avere soluzioni altamente specializzate per specifiche applicazioni.

1.3.1 Tecnologie di stampa e materiali di produzione

Esistono diverse tecniche di fabbricazione che possono essere utilizzate per generare un metamateriale: generalmente, ci si avvale di tecniche di additive manufacturing, soprattutto per la produzione di reticoli con dimensioni nell'ordine del millimetro fino al nanometro [5]. Ci sono, tuttavia, tecnologie produttive diverse rispetto allo stampaggio 3D, che sono però utilizzate per reticoli di dimensioni superiori al millimetro. Si approfondiranno, ora, le tecnologie di produzione legate all'additive manufacturing in quanto queste consentono una facilità esecutiva elevata, abbinata alla possibilità di realizzare un reticolo a vari livelli di ordine di grandezza, tale da implementare le proprietà della struttura [5]. La tecnologia di stampaggio tridimensionale prevede tre macro aree che risultano avere similitudini nella metodologia di fabbricazione del prodotto finale, ma che al loro interno presentano varie tipologie di stampa singolari e specializzate:

- * stampaggio per ink-based: FDM e DIW [5, 6].

- * stampaggio attraverso fotopolimerizzazione: SLA [7], TPL [5, 27, 28], CLIP [5, 8].

- * stampaggio con sinterizzazione da polveri: SLS [5, 9], DMLS [5], EBM [5], DED [5].

Si analizzeranno ora tutte le tecnologie di stampa sopracitate, procedendo in ordine, a partire dall'analisi delle tecnologie di stampaggio ink based. Tale metodo di fabbricazione dei reticoli si occupa di realizzare l'ordine di grandezza della macroscale, attraverso una deposizione diretta, in primis, su un letto di supporto e in seguito su substrati attraverso l'estrusione di materiale per mezzo di un ugello. Tale processo può essere realizzato attraverso varie soluzioni, in particolare le più usate prevedono:

a) la fusione di un filamento di materiale e la sua solidificazione su layer successivi (tecnologia FDM [5]), b) l'utilizzo di particolari inchiostri con funzionamento analogo a quello di una stampante da ufficio, con la differenza che l'inchiostro stampato va a solidificare layer su layer generando via via una struttura tridimensionale (tecnologia DIW [5]).

La tecnologia FDM (fused deposition modelling) utilizza materiali di natura polimerica-plastica (PLA, ABS), che arrotolati sotto forma di fili su delle bobine, si svolgono e transitano in un sistema di riscaldamento che tende ad aumentarne la duttilità, tale sistema si trova localizzato in prossimità dell'ugello, il quale stratificherà layer su layer il materiale di stampa (Figure 1.9). Il materiale presenterà caratteristiche

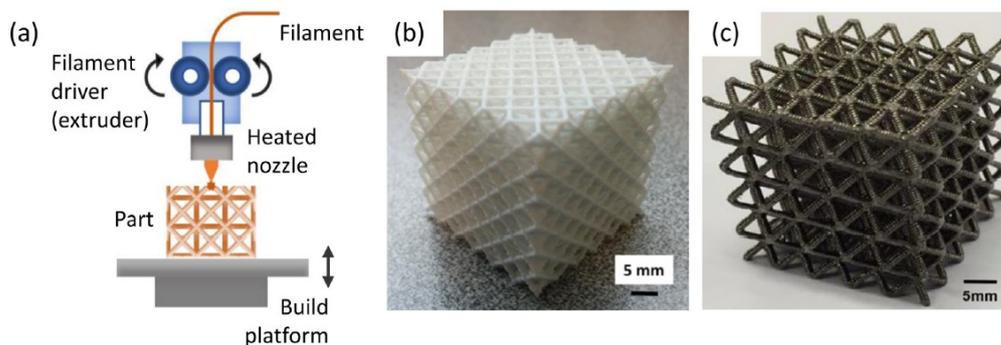


Figure 1.9: Tecnologia di fabbricazione FDM: il manufatto viene stampato attraverso l'utilizzo di un ugello di estrusione riscaldato che va a semifondere il filamento plastico di alimentazione, che verrà in seguito depositato su una piattaforma mobile. A dx, sono presentati due reticoli stampati con tecnologia FDM [5]

specifiche legate alla dilatazione termica, tale che, a seguito del raffreddamento, esso subirà un ritiro volumetrico che potrebbe determinarne deformazioni non volute o una scarsa adesione al letto di supporto o al layer precedente. Per evitare tale fenomenologia si tende a riscaldare il letto di supporto, tale da favorire la corretta realizzazione del prodotto finito, soprattutto se il filamento utilizzato presenta una elevato coefficiente di dilatazione volumetrica rispetto la temperatura. Quando il reticolo da realizzare presenta problematiche strutturali legate alla non stabilità del reticolo fintanto che questo non raggiunge la sua forma finita, si utilizzano degli ugelli secondari che vanno a stampare dei supporti che risultano solubili rispetto a reagenti chimici utilizzati in lavorazioni successive. L'utilizzo di strutture di supporto viene ampiamente utilizzato anche per il DIW e per lo stampaggio effettuato tramite fotopolimerizzazione. Generalmente, il materiale usato per il supporto della struttura non finita è idrosolubile o solubile attraverso l'utilizzo di idrocarburi (Figure 1.10).

Si va ad analizzare la tecnologia DIW (direct ink writing) [5]: in tale tecnologia di stampaggio si utilizza un inchiostro visco-elastico o visco-plastico, inserito all'interno di un estrusore, dal quale viene depositato su un basamento esterno per il tramite di gas in pressione, stantuffi o pistoni, o con un sistema a chiocciola, che estrude



Figure 1.10: presa la tecnologia DIW o la FMD, esse possono realizzare manufatti piuttosto complessi attraverso l'utilizzo di inchiostri o filamenti di stampa solubili, si noti il seguente esempio: nella figura più a sx, in bianco, sono visibili i supporti solubili; la figura più a dx, mostra il prodotto finito dopo la rimozione dei supporti solubili. Analogamente avviene per i metamateriali [6]

"l'inchiostro" di stampaggio attraverso l'ugello. In questo caso, tutto il processo si svolge a temperatura ambiente, anche se per alcune tipologie di materiale di stampa, per avere una migliore adesione, si può riscaldare o raffreddare l'inchiostro e/o il letto di posa. Nel DIW si hanno come principali materiali di stampa i cosiddetti "soft matters" [6], costituiti da un'ampia gamma di materiali tra cui i termoplastici (usati anche nella FMD), i termoindurenti, gli elastomerici e polimerici e gli idrogel. Tali materiali sono composti da blocchi di base, come catene polimeriche, molecole o particelle, che possono muoversi facilmente sotto l'applicazione di una forza di taglio o di altre forze applicate dall'esterno. Ciò, consente loro di essere utilizzati come una sorta di inchiostro che viene estruso localmente, attraverso appositi ugelli, nelle zone in cui è richiesto, determinando nella stratificazione dei vari layer una struttura ordinata e regolare (Figure 1.11). Durante la solidificazione, in base al tipo di materiale e geometria utilizzati, si otterranno strutture più o meno rigide, motivo per cui con la tecnologia DIW si possono raggiungere un'ampia gamma di soluzioni andando da reticoli molto rigidi a strutture estremamente deformabili e in grado di ritornare alla struttura iniziale anche a seguito di un'elevatissima deformazione. Per ottenere proprietà del reticolo particolari e generalmente migliori, nel caso della tecnologia DIW, così come avveniva nei materiali naturali quali il legno, le ossa e i gusci di madreperla, si utilizzano dei compositi costituiti dai materiali termoplastici a cui sono inoculati particelle e fibre di altra natura, quali: fibra di carbonio, polvere metallica, polvere ceramica, con un incremento notevole delle proprietà meccaniche del sistema [5, 6]. Nel caso vengano inoculate polveri metalliche o filamenti metallici, questi possono essere orientati, in una determinata direzione, con l'ausilio di un campo magnetico esterno, quando ovviamente il materiale termoplastico si trova ad elevata temperatura (in modo da permettere il movimento delle fibre al suo interno,

le quali risulterebbero altrimenti "cristallizzate"). Ciò permette di donare al reticolo finale proprietà eccellenti nella direzione di orientamento delle fibre metalliche. Tale processo può essere realizzato anche con tecnologia FMD, ovviamente la maggiore viscosità del materiale di stampa richiede campi magnetici più elevati e difficoltà di movimento delle fibre metalliche. [6] (Figure 1.12). Il metodo DIW prevede

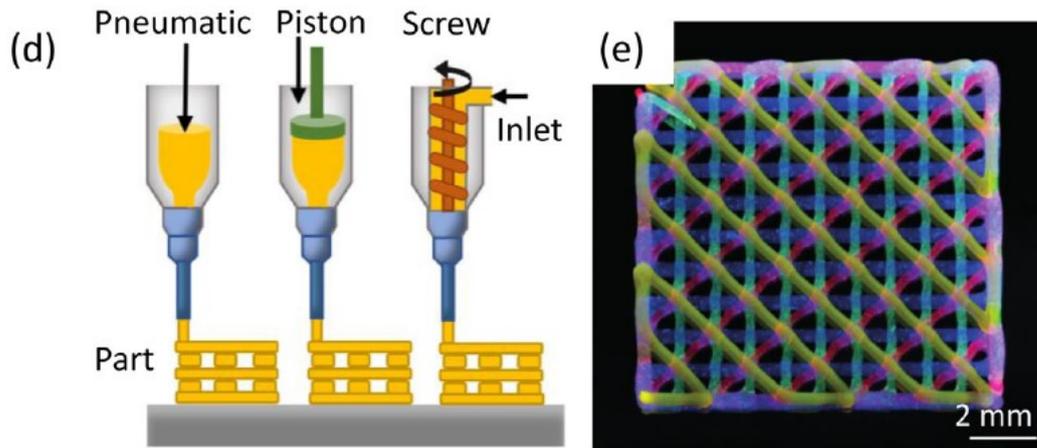


Figure 1.11: Tecnologia di fabbricazione DIW: tale modalità di stampaggio si basa sull'estrusione dell'inchiostro da un ugello e sul deposito di questo su un letto di stampa, tale che l'estrusione può essere realizzata in maniera pneumatica, con pistone o con un meccanismo a vite. La figura più a dx mostra un reticolo stampato con testine di stampa contenenti inchiostri di diverse colorazioni, ciò mette in mostra la facilità di stampaggio con tecnologia DIW, la quale permette un utilizzo selettivo e mirato di inchiostri di tipologia diversa [5]

anche l'utilizzo di testine di stampa che estrudano materiale di supporto per la realizzazione della struttura reticolare, nel caso questa non riesca ad autosorreggersi prima del completamento del reticolo. Generalmente, grazie all'elevata poliedricità degli inchiostri di stampa e poiché il metodo DIW permette di realizzare dei reticoli di maggiore qualità e con un fattore di scala che va dal micrometro al millimetro, si tende a preferire la fabbricazione di manufatti con questa tecnologia piuttosto che con la tecnologia FMD che presenta, invece, manufatti con qualità più scarse.

Nell'ambito della ricerca e dello sviluppo dei metamateriali, negli ultimi anni si è approfondito, sempre di più, l'aspetto legato al "size effect", cioè l'aspetto legato alle proprietà che si sviluppano a differenti scale gerarchiche di analisi del metamateriale (si valuterà più nello specifico tale aspetto al paragrafo 1.4.1). In particolare, l'esperienza ha evidenziato come alla nanoscala il reticolo doni alla struttura delle proprietà non convenzionali di grande rilevanza scientifica. Tra le varie tecniche di stampaggio tridimensionale, la fotopolimerizzazione è quella più utilizzata per la realizzazione di strutture nell'ordine della micro-nano scala. Questa particolare caratteristica, deriva dal fatto che i modelli di additive manufacturing

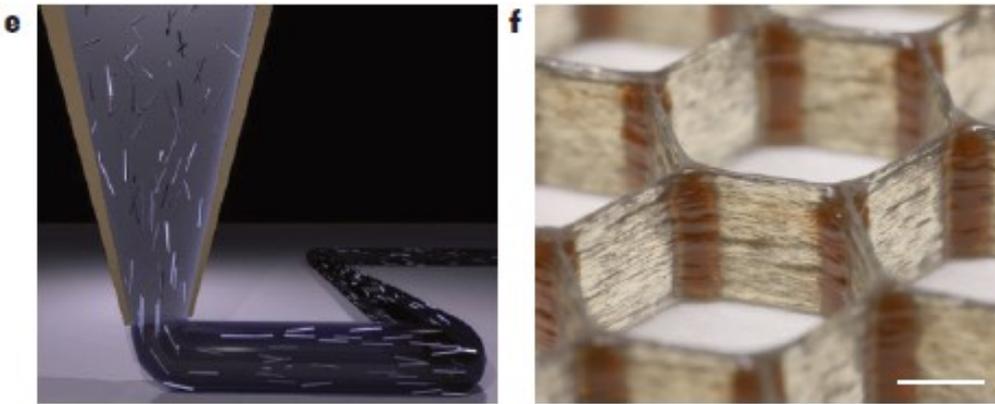


Figure 1.12: nella tecnologia di stampa DIW, come anche in altre tecnologie di stampaggio, per aumentare le proprietà del reticolo in produzione si possono utilizzare delle fibre metalliche disperse all'interno dell'inchiostro di stampa; queste vengono orientate attraverso l'ausilio di un campo magnetico esterno per permettere di conferire alla struttura finale capacità superiori in base a una certa direzione di carico. Nella figura più a dx viene mostrato un composto basato su resina epossidica e fibre metalliche, stampato in celle esagonali, tale per cui l'orientazione delle fibre consente di donare al reticolo ottenuto elevatissime proprietà [6]

basati su processi fotosensibili, sono capaci di produrre una texture più fine rispetto ai processi ink-based, in quanto non hanno vincoli legati alle dimensioni dell'ugello, o problemi legati alla coesione e all'omogeneità, come avviene invece nei processi legati alla sinterizzazione delle polveri.

Il metodo SLA [7] (stereolitografia) è uno dei primi metodi di stampaggio tridimensionale scoperti e se in passato prevedeva un estremo dispendio di risorse e una scarsa versatilità, oggi giorno, grazie allo sviluppo dei computer e di software di interfaccia uomo-macchina, è un processo molto versatile, sempre più integrato nei cicli produttivi delle aziende. Le stampanti SLA presentano un'architettura formata da un sistema di direzione del fascio UV, una piattaforma di costruzione e un "vassoio" sul quale viene depositato il materiale di stampa, che in questo caso risulta essere una resina stereolitografica termoindurente, la quale, esposta ai raggi UV, porta alla formazione di brevi catene molecolari, polimerizzando i monomeri e gli oligomeri e portando alla formazione di geometrie solide più o meno rigide in base alla struttura reticolare scelta dal progettista e alla resina utilizzata per lo stampaggio (Figure 1.13). La tecnologia di stampa SLA consente, rispetto alle tecnologie ink-based, di ottenere delle finiture superficiali estremamente elevate tale che il prodotto finale avrà una qualità superiore sotto ogni aspetto. In particolare, le caratteristiche che portano a scegliere la stereolitografia come tecnologia di stampa sono le seguenti:

- * isotropia e impermeabilità: negli altri processi di stampaggio si nota anisotropia da zona a zona del reticolo formato, dovuta alle modalità di stampaggio



Figure 1.13: tecnologia di stampa SLA: notare il vassoio (9) su cui viene depositato il materiale: esso viene solidificato attraverso l'utilizzo di un fascio UV emesso dal galvanometro (6) e direzionato da uno specchio (7), tale che il primo layer si deposita sulla piattaforma di costruzione (4) che per facilitare l'adesione viene precedentemente riscaldata e che a seguito della formazione dei vari layer si sposterà verso l'alto [7]

e al materiale che viene utilizzato. Per lo stampaggio FMD l'anisotropia è legata al processo di stampa, mentre per le tecnologie di sinterizzazione da polveri l'anisotropia è legata alla qualità della polvere e alla frequenza del raggio elettronico. La stereolitografia si ha che questa genera manufatti altamente isotropi, grazie a un numero di fattori che possono essere controllati rigorosamente integrando la chimica dei materiali nel processo di stampa. A livello molecolare, per caratteristiche della tecnologia di stampa, la resina attivata dalla luce UV genera legami nelle tre direzioni spaziali conferendo al reticolo, oltre ad una elevata isotropia, un'ottima impermeabilità in quanto le parti stampate con metodo litografico sono continue e non presentano porosità [7].

* accuratezza e finitura superficiale: la stereolitografia presenta il più elevato grado di tolleranza tra le tipologie di stampaggio tridimensionale, oltretutto la possibilità di avere un serbatoio di resina riscaldata e l'area di stampa chiusa consentono di avere condizioni di stampaggio pressoché identiche per ogni manufatto rendendo elevatissima la riproducibilità dei reticoli. Inoltre, la stereolitografia utilizza la luce invece che il calore, pertanto i prodotti vengono stampati a temperature prossime a quella ambiente, il che consente di avere una dilatazione/contrazione termica dei manufatti tendente a zero. La

stereolitografia, si impone sugli altri processi di stampaggio tridimensionale, per l'elevata capacità di produrre superfici perfettamente lisce con standard di lavorazione che si avvicinano molto a quelli ottenuti con macchine utensili: la finitura superficiale è tanto più liscia, tanto più il raggio UV colpisce in maniera perpendicolare il "vassoio" su cui è depositata la resina fotosensibile [7].

- * versatilità dei materiali: le resine per la stereolitografia hanno il vantaggio di possedere una vasta gamma di formulazioni: i materiali possono essere morbidi o duri, rinforzati con materiali secondari quali vetro o ceramica (come visto nelle tecnologie FMD e DIW) o dotati di proprietà meccaniche quali elevata temperatura di distorsione termica o resistenza all'impatto. I materiali utilizzati possono essere molteplici, tali che, abbinati ad una opportuna struttura reticolare caratteristica, consentono di ottenere straordinarie proprietà meccaniche; ovviamente i materiali utilizzati appartengono alla famiglia dei materiali fotosensibili, tale che sono generalmente usate resine plastiche che presentano questa caratteristica [7].

Un'altra metodologia di stampaggio tridimensionale che permette di raggiungere scale molto piccole che donano importanti e inusuali proprietà al reticolo, è la tecnologia TPL (two photon lithography), chiamata anche e più comunemente DLW (direct laser writing). Tale tecnologia si basa sull'utilizzo di un laser pulsato ad una specifica lunghezza d'onda, generalmente 780 nm, che colpisce il fotopolimero in un volume localizzato chiamato "voxel" (analogo tridimensionale del pixel), in cui avvengono i processi di fotopolimerizzazione. La risoluzione di manifatto e le proprietà del reticolo stampato dipendono enormemente dalle dimensioni assunte dal "voxel" e dalla velocità di stampa [28]. Infatti, minori sono le dimensioni del volume ellittico generato dai fotoni e minori sono le dimensioni del reticolo e maggiori sono le proprietà meccaniche (concetto che verrà approfondito al paragrafo 1.4). Essendo, inoltre, il volume del "voxel" variabile in base alla potenza del raggio luminoso (compresa tra la soglia di polimerizzazione e il primo valore causa danneggiamento del reticolo per surriscaldamento) e alla tipologia del materiale fotopolimerico di stampa, si cerca di avere una bassa velocità di stampa con volume del "voxel" costante per quelle parti del reticolo che richiedono elevata precisione costruttiva (angoli, nodi, ecc...) [28].

Per poter utilizzare tale tecnologia occorre che i monomeri che compongono la resina siano trasparenti alla luce pulsata nel momento in cui sono attraversati da un singolo fotone energetico della radiazione luminosa emessa, in quanto un solo fotone non è in grado di fornire il "salto energetico" utile alla polimerizzazione, mentre nel caso si abbia l'incidenza di due fotoni si ha energia a sufficienza affinché vengano a formarsi legami tra i singoli monomeri, portando così alla sintetizzazione della catena polimerica [5]. Tale tecnologia non rientra pienamente nell'ordine delle nanotecnologie, andando a inserirsi poco sotto l'ordine di grandezza delle microtecnologie, ciò è dovuto

al fatto che l'utilizzo della sintetizzazione polimerica a due fotoni nel volume chiamato "voxel", risente della legge di risoluzione di Abbe [27], tale che definita la risoluzione come la distanza minima entro la quale due oggetti risultano separati o, nel caso dei metamateriali, come ordine di grandezza minimo dei reticoli, si ha che in microscopia e per similitudine in stereolitografia a due fotoni, la risoluzione risulta essere la lunghezza d'onda del fascio luminoso contenente i fotoni energetici divisa per un valore di circa 2. In tali termini, l'ordine di grandezza del reticolo del metamateriale risulterà essere, a fronte di una lunghezza d'onda del raggio luminoso di 780 nm, circa 380 nm, tale che con applicazioni più sofisticate si può arrivare ad un minimo di 250 nm. Considerato, dunque, che il limite superiore per considerare una manufatto nell'ordine della nanoscala sono i 100 nm, è chiaro come con la tecnologia DLW ci si avvicina a tale scopo ma non lo si raggiunge. Tale traguardo può essere raggiunto con delle configurazioni basate sul sistema DLW, ma più sofisticate adottando ad esempio la tecnologia STED che impiega un secondo raggio luminoso che va ad impattare nella medesima zona in cui impattano i due fotoni, facendo fronte all'effetto dato dalla legge di Abbe, consentendo di realizzare una risoluzione più elevata e permettendo così di ottenere strutture reticolari nell'ordine della nanoscala [27]. In ogni caso direzionando il raggio luminoso si ottiene il processo selettivo di polimerizzazione in determinate regioni dello spazio, portando, in definitiva, alla formazione del reticolo desiderato come è possibile vedere in (Figure 1.14). Il metodo TPL/DLW presenta

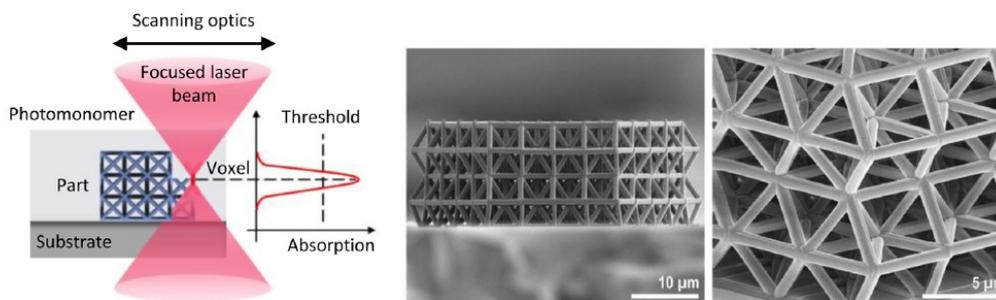


Figure 1.14: tecnologia di stampa TPL/DLW: tale tecnologia si basa sull'emissione di un laser pulsato a lunghezza d'onda definita, tale che la solidificazione di un fotomonomero contenuto in una vasca, avviene nel momento in cui due elettroni emessi si incontrano in un certo volume molto piccolo chiamato voxel (equivalente tridimensionale del pixel); orientando in modo selettivo i raggi elettronici si va a generare l'intero reticolo, il quale, generalmente, assume grandezze caratteristiche nell'ordine della microscala [5]

un'elevata velocità di stampa nell'ordine del $\frac{mm}{min}$, garantendo oltretutto un'estrema precisione realizzativa che non ha eguali anche nella realizzazione di configurazioni piuttosto complesse [5].

La tecnologia di stampaggio CLIP (continuous liquid interface projection) [8] tende a velocizzare i processi di realizzazione dei manufatti finali, in quanto se i processi SLA e TPL/DLW sono caratterizzati da operazioni di fotopolimerizzazione e spostamento

del manufatto in lavorazione separate che richiedono tempi più o meno elevati, per la tecnologia CLIP queste fasi avvengono simultaneamente portando la velocità di stampa da pochi millimetri $\frac{mm}{h}$ degli altri metodi, alla velocità di stampa di $500\frac{mm}{h}$. Per capire a cosa è dovuto l'aumento della velocità di stampa, bisogna focalizzare l'attenzione sulla metodologia di produzione dei reticoli attraverso la tecnologia CLIP: il sistema è formato da una vasca contenente un fotopolimero, la vasca è caratterizzata sul fondo da un cosiddetto "finestra" che consente il passaggio dei raggi UV utilizzati per creare catene polimeriche solide, tale che la "finestra" sarà caratterizzata da una certa permeabilità all'ossigeno che crea una zona, definita "death zone", in cui le condizioni non sono favorevoli al consolidamento della resina polimerica, evitando così che questa aderisca alla "finestra" e favorendo l'esclusivo indurimento sul piatto base che viene spostato con movimento continuo verso l'alto. La "death zone" ha spessore tanto maggiore, tanto maggiore è la presenza dell'ossigeno nell'atmosfera in cui viene eseguita la lavorazione, tale che se si verificasse la presenza di un'atmosfera priva di ossigeno e completamente caratterizzata da un altro gas (come ad esempio l'azoto), la tecnologia di stampa sarebbe inutile in quanto si fermerebbe alla formazione del primo layer [5, 8] (Figure 1.15). Con la metodologia di stampaggio CLIP, abbinata

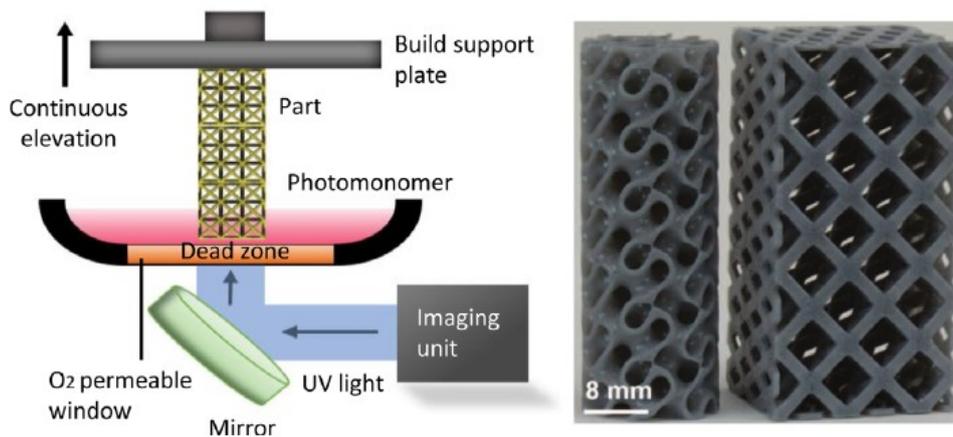


Figure 1.15: tecnologia di stampa CLIP: tale tecnologia di stampa si basa sull'utilizzo di un raggio UV direzionato attraverso una serie di specchi in una determinata zona di una vasca contenente una resina fotopolimerica: il raggio passa attraverso una finestra permeabile all'ossigeno tale che, nelle sue prossimità, internamente alla vasca, si genera una cosiddetta "death zone" che sarà tanto più grande, tanto maggiore è la permeabilità della finestra; la "death zone" fa sì che il manufatto che si sta realizzando non aderisca alla finestra di passaggio della luce, e aderisca, invece, in primis, sulla piattaforma di costruzione che si muove in direzione verticale verso l'alto, e in seguito sui layer precedentemente depositati. La figura di dx mostra dei reticoli realizzati con tecnologia CLIP [5]

ad una velocità di stampa elevata, si ha anche una buonissima finitura superficiale e una elevata risoluzione che risulta essere nell'ordine del μm : entrambe le proprietà

dipendono fortemente dalla velocità di stampa, infatti tanto più elevata sarà la velocità di realizzazione del manufatto, tanto minore saranno la finitura superficiale e la risoluzione e viceversa (Figure 1.16).

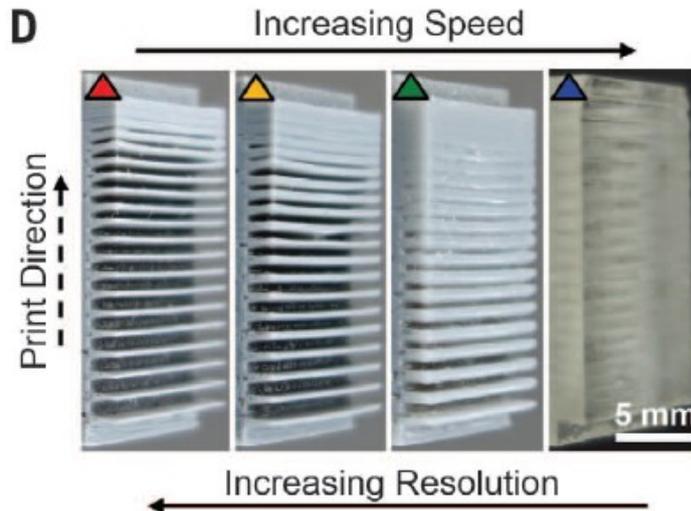


Figure 1.16: rapporto risoluzione/finitura superficiale/velocità di stampa per tecnologia CLIP; notare che aumentando la velocità di stampaggio diminuisce la risoluzione e la finitura del manufatto prodotto e viceversa [8]

L'ultima tipologia di produzione di metamateriali è quella relativa alla sinterizzazione o fusione a partire da un letto di polveri. Tale tecnologia si avvale di vari metodi [5, 9]: SLS (solid laser sintering), CIB (chemically induced binding), DMLS (direct metal solid deposition), SLM (solid laser melting), EBM (electron beam melting) e DED (direct energy deposition, anche se in realtà non fa parte della famiglia delle lavorazioni a partire da un letto di polveri la si include in questa categoria per la modalità in cui il materiale viene depositato selettivamente e fuso con l'utilizzo di un raggio laser/elettronico). Sebbene tutte queste tipologie di lavorazione siano utilizzate, si approfondiranno solamente quelle che permettono di conseguire come risultato finale un manufatto dalle elevate proprietà e che sono maggiormente efficaci per la realizzazione di metamateriali. Per questo motivo non si approfondirà la tecnologia CIB, in quanto tale metodo di produzione basandosi su un legante chimico che va ad unire i grani della polvere, genererà manufatti con scarsa coesione e scarse proprietà, generalmente utilizzati a scopo estetico e dimostrativo. Si analizza invece la tecnologia di stampa SLS, basata sulla proiezione di un raggio laser (fasci intensi ed estremamente collimati di radiazioni elettromagnetiche coerenti nello spettro visibile, nell'infrarosso e nell'ultravioletto), che direzionato opportunamente agisce su un'area di dimensioni molto piccole tale che l'energia termica generata dalla radiazione luminosa, provoca una sinterizzazione o fusione localizzata delle polveri. Si genera, in questo modo, un layer 2D che viene definito attraverso l'utilizzo di specifici software

a partire dalla geometria tridimensionale del modello CAD [5, 9] (Figure 1.17). Tale

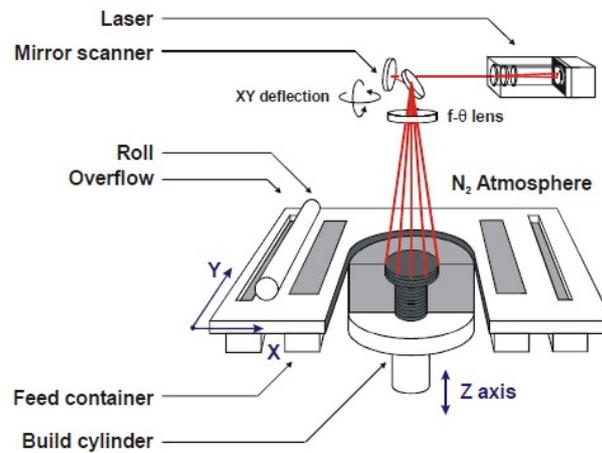


Figure 1.17: configurazione del macchinario per tecnologia di stampa SLS: il fascio elettronico viene direzionato e diffuso attraverso l'utilizzo di uno specifico sistema di lenti su un letto di polvere metallica, realizzando la coesione tra le varie particelle attraverso la generazione di un "neck" (collegamento raccordato) tra due grani di polvere, tale che si genera elevata porosità sul prodotto finale. Ogni volta che viene realizzato uno strato, il pistone che costituisce la base di stampa si abbassa e viene depositato uno strato di polvere attraverso l'ausilio di un rullo [9]

metodologia di fabbricazione è utilizzata per costituire un reticolo a partire da una polvere di materiali plastici o compositi, ceramici o vitrei; viene anche utilizzata per i metalli anche se per tali applicazioni è conveniente utilizzare la tecnologia DMLS o SLM. Il processo di realizzazione con SLS può essere eseguito attraverso diverse metodologie come espresso in Figure 1.18. Tra le varie metodologie, si analizza la SSS (solid state sintering) [9]: l'energia termica prodotta dall'esposizione al raggio laser genera un aumento di temperatura localizzato, che realizza un collegamento, in gergo "neck", tra le particelle di polvere limitrofe. L'accrescimento del "neck" è connesso al fenomeno di diffusione atomica che si realizza a temperature comprese tra:

$$\frac{T_{melt}}{2} \leq T \leq T_{melt},$$

in cui T_{melt} è la temperatura di fusione della polvere. Il fenomeno è caratterizzato dalla migrazione delle vacanze e dalla diffusione atomica a livello del "neck", portando all'accrescimento dello stesso [9]. Il principale vantaggio della tecnologia SSS è che un'ampia gamma di materiali può essere processata in questo modo, a patto che la temperatura sia abbastanza elevata da garantire la migrazione delle vacanze e la diffusione atomica. Tale tecnologia, per le caratteristiche di stampaggio presentate genera reticoli in maniera molto lenta, la cui finitura e ordine di grandezza dipendono dalla qualità della polvere utilizzata e dal sistema di distribuzione della stessa [5]. Infatti, la forma, la grandezza, la distribuzione dei grani e la capacità di assorbimento

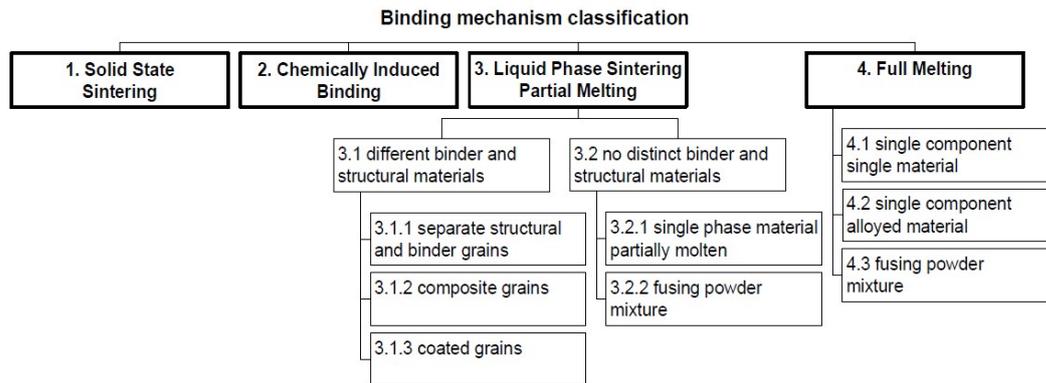


Figure 1.18: classificazione delle tecnologie SLS in base al meccanismo di realizzazione dei processi di coesione [9]

della radiazione, sono parametri fondamentali per lo studio della qualità dei manufatti, tale che la regola fondamentale è:

- * più piccola è la grandezza dei grani della polvere e migliore sarà la risoluzione ottenibile, permettendo di generare un'architettura cellulare con una bassa scala.
- * la forma e la morfologia dei grani della polvere condizionano la fluidità e il trasporto della polvere sul letto di posa, a causa dell'instaurarsi di forze di attrito tra i grani che ostacolano lo scorrimento della stessa, nel momento in cui viene distribuita dal rullo. Ciò porta a zone a densità variabile, provocando una fusione inconsistente delle polveri in alcuni punti del letto di posa e generando una scarsissima coesione e lo scarto del manufatto.
- * la capacità di assorbimento della radiazione laser ad una certa lunghezza d'onda, è fondamentale per la valutazione dell'intensità che deve avere il raggio luminoso per consentire la fusione della polvere e garantire la realizzazione di un manufatto dalle elevate proprietà strutturali.

Nell'analisi delle tecnologie SLS, si ha che oltre alla metodologia di stampaggio SSS, ha particolare importanza e risulta vantaggiosa la branca legata alla LPS (liquid phase sintering), basata sull'idea fondamentale che la polvere di stampa sia caratterizzata da grani di diverse dimensioni: le particelle più piccole servono per realizzare la coesione tra le particelle più grandi che hanno invece una funzione strutturale [9]. Si nota, infatti, come sono le particelle più piccole a fondersi sotto l'effetto di un laser opportunamente calibrato dal punto di vista dell'intensità e della lunghezza d'onda, permettendo la realizzazione di un collegamento strutturale tra le particelle di maggiore dimensione attraverso l'uso di minore energia rispetto al caso SSS, generando manufatti che presentano una porosità minore. La metodologia di stampa

LPS può essere a sua volta suddivisa in due sottometodologie che non verranno approfondite ulteriormente, ma solo enunciate: esse prevedono l'utilizzo di polveri omogenee, cioè caratterizzate dallo stesso materiale con granulatura più o meno fine per particelle strutturali e di coesione, oppure eterogenee, cioè caratterizzate da materiali diversi per la realizzazione delle particelle strutturali e di coesione [9]. In conclusione la tecnologia SLS è un processo di sinterizzazione molto utilizzato per la realizzazione di reticoli a partire da polveri polimeriche, ceramiche o vitree. Nel momento in cui si utilizzano polveri metalliche il processo è totalmente analogo al precedente, ovviamente richiederà diversa intensità e lunghezza d'onda del laser, e prenderà il nome di DMLS.

Il processo di sinterizzazione, per le modalità in cui è realizzato, genera porosità diffusa sul pezzo: ciò deriva dal fatto che l'unione delle polveri si verifica attraverso il meccanismo di formazione del "neck" [9]. Per questo motivo, in applicazioni in cui è richiesta una maggiore rigidità strutturale o una realizzazione impeccabile dei reticoli, si passa a lavorazioni che, pur partendo sempre da un letto di polveri, permettono la generazione di un manufatto completamente omogeneo e coeso [5]. A tal proposito sono state sviluppate le tecnologie di stampa SLM e EBM. Si ponga l'attenzione sulla tecnologia di stampa SLM [5]: in essa si utilizza, analogamente al caso della SLS e della DMLS, un raggio laser che insiste sul letto di polvere, in questo caso esclusivamente metallica, andando a fondere localmente la polvere per generare un pezzo continuo, tale che il processo sarà effettuato layer per layer. In ogni layer il processo di stampaggio parte dai bordi esterni, definendo i contorni che formano la parte densa della struttura (cioè quella che si vuole stampare e non i supporti) e si dirige, infine, verso l'interno (Figure 1.19). Il processo di stampaggio è generalmente condotto in atmosfera inerte, consentendo così la riduzione dell'ossigeno e dell'idrogeno, minimizzando in questo modo il rischio di ossidazione e di assorbimento dell'idrogeno da parte dei reticoli cristallini che si formano. La caratteristica che dona al metodo SLM la capacità di generare dei manufatti a più alta densità e minore porosità rispetto ai metodi SLS e DMLS, si basa sul processo di fusione della polvere. Questa, nel processo SLM, viene completamente fusa prima di essere incorporata al manufatto che si vuole andare a creare, mentre nei processi SLS e DMLS viene riscaldata fino al punto in cui sono favoriti i processi di diffusione atomica e movimento delle dislocazioni che portano alla formazione del "neck". Per questo motivo, si tende generalmente a scegliere il processo SLM, con eccezioni legate ai metalli con alti punti di fusione (come tungsteno e/o leghe con elementi che presentano temperature di fusione molto diverse tra loro) per i quali si utilizza la tecnologia DMLS. La tecnologia SLM presenta un alto grado di risoluzione che permette di arrivare a dimensioni minime dell'ordine delle centinaia di micron (Figure 1.20). Si ponga ora in analisi la tecnologia EBM [5]: tale tecnologia, alla stregua di quella SLM, genera una fusione completa della polvere di stampaggio attraverso l'utilizzo di un fascio elettronico, generato dall'azione di due magneti che lavorano accoppiati e delle lenti ottiche che servono a focalizzare il raggio (Figure 1.21).

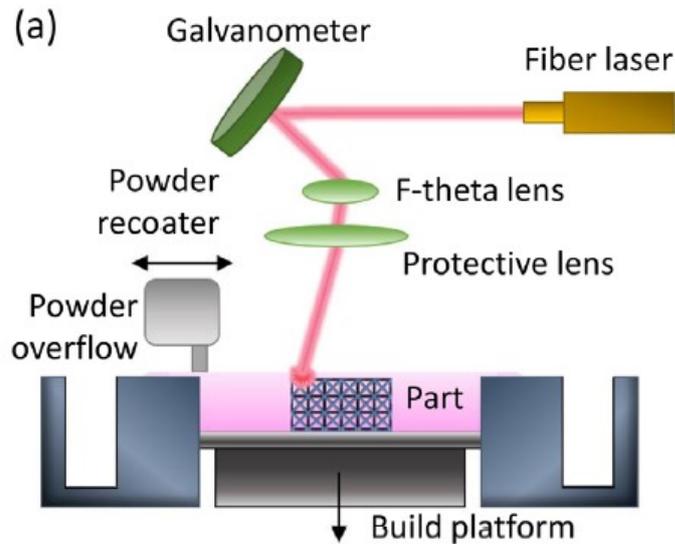


Figure 1.19: tecnologia di stampa SLM: tale metodologia di stampaggio utilizza un raggio elettronico che direzionato attraverso particolari lenti, incide su un letto di polvere, generando una fusione completa delle polveri (in questo caso esclusivamente metalliche), donando in questo modo una coesione elevata al prodotto finale, che viene realizzato layer-by-layer, in modo che in ogni fase di stampa viene sempre primariamente generato il bordo esterno, dal quale si procede poi verso l'interno. Una volta realizzato un layer, un apposito utensile deposita un nuovo strato di polvere [5]

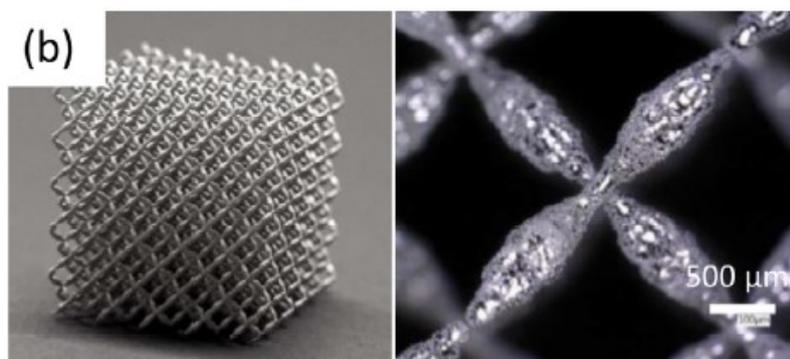


Figure 1.20: reticolo stampato con tecnologia SLM: notare l'elevata definizione che è possibile realizzare, ciò permette di raggiungere scale gerarchiche anche molto piccole, donando al materiale proprietà particolari legate al "size effect" [5]

Il processo deve essere svolto in atmosfera inerte per evitare la contaminazione sia del fascio elettronico, sia dei materiali (relativa ad effetti ossidativi e di inclusione dell'idrogeno). La tecnologia EBM da come risultato una finitura superficiale e una risoluzione inferiore rispetto la metodologia di stampa SLM, allo stesso tempo conferisce allo stampato uno stress termico minore. Si ponga, infine, l'attenzione sul

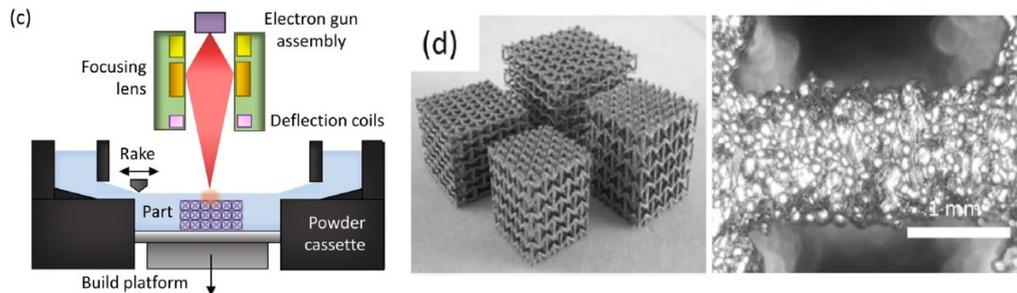


Figure 1.21: reticolo stampato con tecnologia EBM: tale metodologia di stampa è molto simile alla SLM, con la differenza che il fascio elettronico è generato attraverso l'utilizzo di magneti e che la risoluzione è minore decretando misure minime raggiungibili più elevate e una peggiore finitura superficiale come si può notare dalla figura più a dx [5]

metodo di stampaggio DED: tale tecnologia impiega un laser o un raggio elettronico ad elevata energia che va a fondere la polvere primariamente all'interno di un ugello, da cui viene insufflata attraverso l'utilizzo di un gas inerte nella zona in cui si desidera depositare il materiale; tale metodologia di stampaggio non è molto indicata per la produzione di metamateriali, seppure è vero che consente la realizzazione di manufatti di altissima qualità. Si ponga, in ultima analisi, l'attenzione sui trattamenti di post produzione che possono subire i metamateriali, al fine di migliorarne le proprietà e/o di fornire una protezione dalla corrosione o da altri fenomeni elettro-chimici che vanno a decretare il degrado del reticolo e la perdita della funzionalità della struttura [5]. Esistono trattamenti specifici per ogni particolare tipologia di materiale e processo con cui il reticolo è costruito: come si è visto dalla trattazione precedente, lavorazioni come la SLS, la fotopolimerizzazione (in maniera minore) e soprattutto nelle operazioni di stampaggio "ink based", si genera elevata porosità sul manufatto fabbricato, tale che si ha una perdita notevole di proprietà meccaniche. Oltretutto, reticoli metallici o in lega metallica, in base alla loro composizione chimica, possono essere maggiormente o meno esposti a fenomeni corrosivi, in relazione all'aggressività dell'ambiente esterno in cui lavoreranno, decretando nel tempo una perdita delle proprietà del reticolo. Si pone l'attenzione sui processi che vengono realizzati su reticoli polimerici al fine di riempire le porosità generate dalla lavorazione e ottenere delle soluzioni vantaggiose rispetto al manufatto generato con la prima lavorazione. Tra i vari trattamenti post-processo di questo tipo si annoverano i seguenti:

- * PVD: "Physical Vapor Deposition", tale tecnica si basa sull'evaporazione di differenti componenti della stessa natura del reticolo o di natura affine, al fine

di produrre una fase di vapore saturo in atmosfera inerte, tale che il vapore saturo insinuandosi nelle microcavità del reticolo va a condensare al livello della nanoscala, generando delle nano-strutture di solidificazione, diminuendo la porosità del manufatto e aumentandone le proprietà meccaniche intrinseche [29].

- * CVD: "Chemical Vapor Deposition", tale processo più che riempire le porosità, va a donare al reticolo una superficie placcata di origine polimerica, generando elevata finitura superficiale. Tale processo si basa sull'utilizzo di un iniziatore (che serve a velocizzare e favorire l'andamento delle reazioni chimiche) e monomeri in soluzione, contenuti in uno specifico serbatoio e che daranno vita al processo di polimerizzazione conferendo una placcatura, una volta vaporizzati e inoculati in una camera in cui è stato creato il vuoto [30]; l'elevata finitura superficiale è una caratteristica utile soprattutto nell'analisi a fatica del reticolo, in quanto evita l'insorgere di cricche superficiali che porterebbero alla rottura dei singoli frame di collegamento e, in alcuni casi, ad una perdita di proprietà della struttura [3].

- * AVD: "Atomical Layer Deposition", tale metodologia è utilizzata non per riempire le porosità, ma per generare un coating a livello della nanoscala e addirittura nell'ordine dell'Ångström, di materiale metallico o ceramico, tale che abbinando tale tecnologia di rivestimento ai processi SLA si possono generare dei reticoli metallici nell'ordine della nanoscala forati. Si usa un materiale di stampa polimerico solubile che viene poi eliminato a seguito della realizzazione del rivestimento metallico o ceramico [5]. Tale processo consiste in una sequenza alternata di impulsi di precursori chimici gassosi che reagiscono con il substrato (caratterizzato dal reticolo polimerico). Le reazioni tra i precursori chimici in forma gassosa e la superficie del reticolo generano solo l'ambiente favorevole alla sintesi del rivestimento sul manufatto, che avverrà in un secondo luogo. L'intero processo avviene in una camera a vuoto o con pressione interna molto al di sotto di quella atmosferica e in particolare si nota che i precursori si depositano sulla superficie dei reticoli, generando l'ambiente favorevole alla formazione di legame col materiale di coating, tale che, trovando una condizione favorevole, i metalli che caratterizzano il coating, dispersi in forma gassosa nell'atmosfera generata, formeranno con il procedere della reazione uno strato omogeneo al di sopra del substrato. Dopo la formazione di ogni singolo strato, la camera a vuoto subisce un "lavaggio", attraverso l'utilizzo di un gas inerte (generalmente Argon o Azoto Biatomico), per rimuovere il precursore in eccesso o che non ha reagito, o che si è depositato in maniera non consona. Il processo segue tale andamento ciclico finché lo spessore del layer generato non va a soddisfare i requisiti di progetto (notare che dopo la deposizione del primo

1.4 Proprietà macrostrutturali e microstrutturali

strato di coating, nel passaggio successivo, esso caratterizzerà il substrato su cui si depositano i precursori del secondo momento di deposizione, usati per aumentare lo spessore del coating), tale che eliminando il primo substrato di stampa attraverso l'uso di opportuni solventi chimici (cioè la matrice polimerica di partenza viene disciolta), si possono generare strutture composte da nanotubi metallici (Figure 1.22). La temperatura tipica alla quale il processo avviene dipende dalla tipologia di coating, generalmente, essa si attesta intorno un valore inferiore ai 350°C [31].

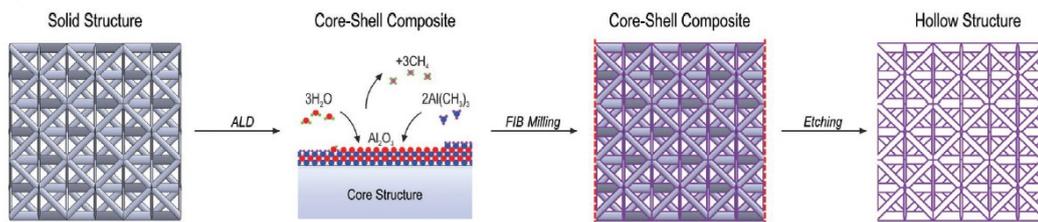


Figure 1.22: reticolo di nanotubi con tecnologia di stampa polimerica sui quali viene depositato un layer metallico fino al raggiungimento di uno spessore minimo richiesto. Raggiunto tale spessore, si va ad eliminare la struttura polimerica di supporto attraverso opportuni solventi chimici, generando così dei reticoli caratterizzati da frame e nodi di natura tubolare [10]

1.4 Proprietà macrostrutturali e microstrutturali

I Materiali naturali presentano una struttura gerarchica ordinata e organizzata che permette loro di raggiungere proprietà strutturali di risposta a carichi esterni elevatissime, pur conservando un'elevata leggerezza. Tali materiali tra cui le ossa, il bamboo, e il guscio di madreperla siano caratterizzati da varie scale di grandezza, alle quali si trovano differenti geometrie caratteristiche che donano particolari proprietà alla struttura finale. In maniera simile, sono state realizzate alcune delle più importanti opere moderne, come la torre Eiffel che presenta una struttura reticolare che permette di sopperire agli stessi carichi della sua controparte piena, ma garantendo una leggerezza elevata, permettendone uno sviluppo verticale maggiore [16]. Sulla base di tali teorie, ai primordi '900, si iniziò ad applicare in campo macroscopico con strutture nell'ordine del metro, l'utilizzo di una cellula di base composta da triangoli, tale che questa permetteva di sopperire ad elevati carichi, presentando allo stesso tempo un'elevatissima leggerezza. Tale metodologia costruttiva è tutt'oggi usata per la realizzazione di strutture dedicate al mondo dello spettacolo, come palchi e supporti per le luci di scena. Con lo sviluppo delle tecniche di stampaggio tridimensionale si passò alla realizzazione di reticoli sempre più piccoli, sperimentando le prestazioni di varie tipologie di reticolo generato da determinate cellule base e, man mano che la tecnologia progrediva in tale ambito, realizzando strutture

organizzate di dimensioni via via minori. Si scoprì che raggiunta la microscala e la nanoscala i materiali e i reticoli composti da questi, presentavano delle proprietà meccaniche inusuali e diverse rispetto a quelle presentate a scale maggiori: infatti, vengono implementate le proprietà meccaniche, magnetico-elettriche e termiche del materiale rispetto alla sua controparte piena [10]. Lo studio delle proprietà della micro e nanoscala sono fondamentali in campo tecnologico, in quanto permettono al reticolo di raggiungere caratteristiche inusuali e consentono anche di determinare e di specializzare la caratterizzazione di un reticolo sulla base dell'utilizzo che si dovrà fare di questo, permettendo di sviluppare certe proprietà piuttosto che altre, attraverso l'uso di strutture di base di un certo tipo.

1.4.1 Relazione tra macroscala e microscala

L'analisi della diversità di proprietà a scale differenti, non è qualcosa di nuovo nella meccanica dei materiali, infatti già nei materiali in fase di "bulk", si nota come ad ordini di grandezza minori il materiale presenta proprietà meccaniche migliori e superiori rispetto lo stesso materiale ad ordini di grandezza superiori: questo comportamento è dovuto al fatto che la probabilità di incontrare un difetto (difetti di linea, superfici, volume) a scale minori, è più bassa rispetto la probabilità di incontrarlo a scale maggiori. Pertanto il materiale ha un comportamento superiore rispetto a qualsiasi tipo di sollecitazione a cui è sottoposto, nonostante i meccanismi che governano l'andamento delle forze possano essere più complessi. In meccanica, per quanto appena esposto, si dice generalmente valida la legge per cui "più piccolo è più forte" [10]. Esiste, inoltre, un rapporto caratteristico tra le proprietà conseguite alla micro e nano scala e quelle conseguite alla macroscala, tali che queste dipendono oltre dalla caratteristica del materiale, anche dalla tipologia di reticolo utilizzato, tale che si porrà attenzione a come variano le proprietà di tensione di rottura, rigidità, energia di assorbimento e tolleranza del danno, comportamento del reticolo rigido e comportamento simil-fluido di alcuni particolari reticoli, andando ad analizzare per ogni ambito il rapporto che intercorre tra macroscala e micro-nanoscala. Di seguito, verranno approfondite le proprietà meccaniche citate sopranti, tenendo conto di fattori in gioco, quali materiali utilizzati e architettura del reticolo, compiendo un'analisi delle proprietà sviluppate dal "size effect" e quando queste possano essere sfruttate dando alla struttura un miglioramento delle proprietà e quando invece queste non possono essere utilizzate:

- * tensione di rottura [10]: la tensione di rottura di un nanoreticolo dipende da tre principali fattori: l'architettura del reticolo, l'ordine di grandezza del reticolo e la composizione del materiale di stampa utilizzato per ottenere il reticolo. Quando si va a valutare la tensione di rottura in un confronto comparato tra reticoli di diversa scala, si tende a compiere l'analisi attraverso l'utilizzo della tensione di rottura specifica, cioè la $\frac{\sigma}{\rho}$, dove σ è la tensione a cui è sottoposto il provino e ρ la densità relativa del reticolo. In tale maniera, si riesce a capire

1.4 Proprietà macrostrutturali e microstrutturali

quanto una struttura reticolare riesca a capitalizzare un aumento della tensione di rottura rispetto al "size effect" e se le medesime performance possano essere riprodotte da un reticolo della macroscale che risulta più semplice e meno costoso da realizzare. Sulla base dell'analisi fatta con la relazione $\frac{\sigma}{\rho}$, si mette in evidenza come la resistenza di un reticolo dipenda sia dal materiale, che dalla struttura architettonica e dall'ordine di grandezza con cui è costruito. Infatti, presi reticoli rigidi nello spazio (tale che $Z \geq 6$ [4]), tanto più piccolo sarà il loro ordine di grandezza e tanto più rigido sarà il materiale con il quale sono stati costruiti e tanto maggiore sarà la loro tensione di rottura in funzione della densità del materiale. Si nota che diverse tipologie di reticolo ottenute con metodi di fabbricazione diversi, possono avere medesimo rapporto $\frac{\sigma}{\rho}$, nonostante siano ad ordini di grandezza diversi, rendendo così possibile un confronto tra la microscale e la macroscale. Nell'analisi svolta bisogna tenere conto anche delle caratteristiche di rigidità del reticolo: pertanto, si tendono a studiare strutture equivalenti tra micro-nanoscale e macroscale sulla base della normalizzazione del dato di tensione a rottura attraverso il modulo di Young: $\frac{\sigma}{\rho E}$, dove σ è la tensione a cui è sottoposto il provino, ρ la densità relativa del reticolo ed E è il modulo di Young del metamateriale. Sulla base di tale analisi si ricaveranno dei diagrammi di Ashby opportunamente normalizzati (Figure 1.23), che mostrano come metamateriali che presentano prestazioni simili si dispongano su una medesima retta [10]. Si mette inoltre in evidenza il fatto che a valori di densità relativa (densità del reticolo su densità del materiale in stato di "bulk"), inferiori all' 1% si ha che la tensione di rottura dipenderà solamente dall'architettura del reticolo e non più dal materiale. Tale analisi però può essere svolta solo alla nanoscale e non è dunque riproducibile a scale maggiori e non risulta, dunque, applicabile alla macroscale dove il materiale di cui è composto il reticolo ha sempre effetto sulle prestazioni della tensione a rottura. Si nota che l'impatto dell'architettura sulla tensione di rottura è indipendente dall'ordine di grandezza con cui il reticolo è realizzato, tale che ogni particolare architettura risponderà in una precisa maniera alla sollecitazione esterna, tale che alla macroscale le proprietà della reticolo possono essere implementate utilizzando materiali a più alte prestazioni, mentre alla nanoscale, il fenomeno per densità relative inferiori all' 1%, determina prestazioni del reticolo dipendenti principalmente dall'architettura, permettendo di studiare per ogni configurazione del metamateriale l'architettura che risponde meglio a determinati carichi. Inoltre, nel caso di architettura formata da connessioni forate che congiungono i nodi dei reticoli, si avrà un diminuzione della tensione sopportabile dal reticolo, tale che il limite è imposto dalle congiunzioni nodali che rappresentano il punto di debolezza della struttura generata. Sottoponendo tali reticoli ad una tensione di compressione si ha la comparsa di fenomeni di instabilità elastica accentuati che abbassano ulteriormente la tensione che

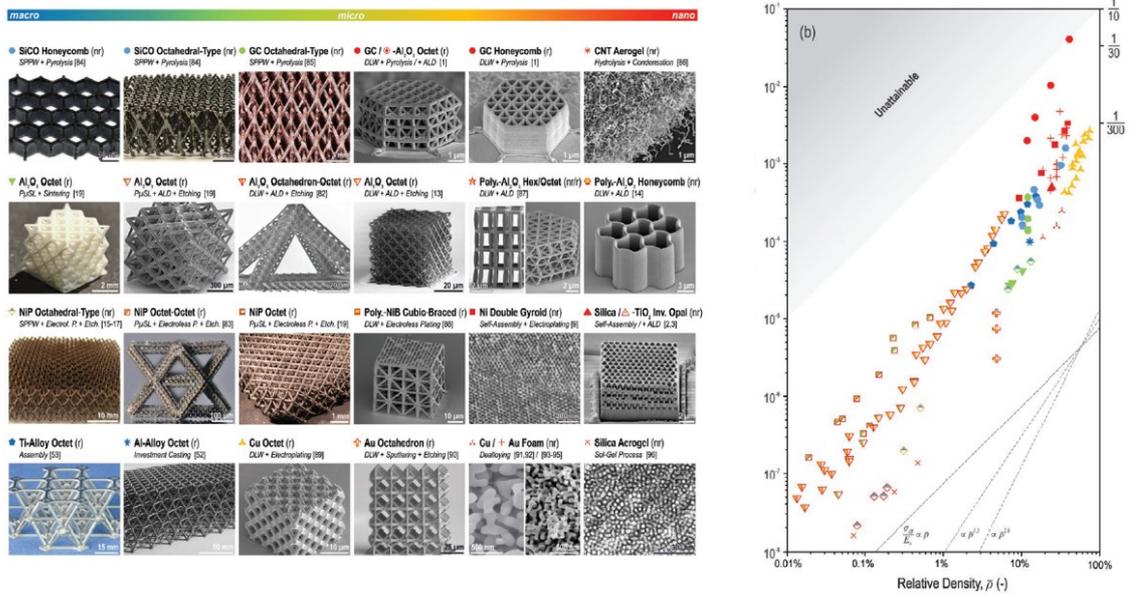


Figure 1.23: sulla sx sono mostrati dei reticoli con prestazioni equivalenti tra macroscala e microscala, tale che si nota come appropinquandosi alla micro-nanoscala le proprietà dei materiali aumentano. Sulla dx è invece rappresentato un diagramma di Ashby normalizzato secondo la relazione $\frac{\sigma}{\rho E}$, che mostra come metamateriali con medesime prestazioni si dispongono sostanzialmente lungo la medesima retta [10]

il reticolo può sopportare. Quando il materiale passa dalla macroscala a scale inferiori nell'ordine della micro e più propriamente della nanoscala, esso sblocca delle proprietà intrinseche più elevate, tale che la tensione di rottura del materiale risulta essere generalmente maggiore di 30 volte rispetto quella del medesimo materiale alla macroscala: si ricordi che tale fenomeno è dovuto alla minore probabilità di incontrare la presenza di difetti nel materiale. Dal punto di vista matematico si possono valutare le proprietà assunte alla nanoscala attraverso l'analisi della formula di Griffith relativa alla tensione di un materiale pieno, dipendente dall'ordine di grandezza con cui è stato realizzato il materiale, dalla presenza e dalla dimensione dei difetti, tale che per materiali fragili vale la relazione:

$$\sigma_f = Y \frac{K_{Ic}}{\sqrt{\pi a_c}}$$

dove Y è un parametro geometrico adimensionale, a_c è la dimensione critica di una cricca (generalmente nell'ordine della microscala o maggiore) e K_{Ic} è la resistenza a frattura in funzione della crescita della cricca e σ_f la tensione di rottura alla nanoscala del materiale fragile. Si noti come al diminuire di a_c , la σ_f aumenti. Per quanto riguarda i materiali duttili vale la seguente relazione:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k}{l^n}$$

1.4 Proprietà macrostrutturali e microstrutturali

dove σ_0 è la resistenza a rottura del materiale in condizione di "bulk", k e n sono due costanti tipiche del materiale e σ_y la tensione di rottura alla nanoscala dal materiale duttile. Il coefficiente l rappresenta generalmente la dimensione dei grani o lo spazio tra le dislocazioni. Quando l è preso pari alla dimensione del grano cristallino del materiale, la relazione espressa diventa quella di Hall-Patch, che descrive come la tensione di rottura del materiale aumenta al diminuire della dimensione dei grani. Ciò è dovuto al fatto che il bordo di grano rappresenta una barriera alla propagazione dei difetti. Generalmente la dimensione dei grani è nell'ordine della nanoscala per avere buone proprietà meccaniche. Quando la dimensione di un materiale si approssima alla nanoscala, si può assumere che le caratteristiche intrinseche (legate appunto ai grani) e le caratteristiche estrinseche (legate alla struttura), siano caratterizzate da ordini di grandezza confrontabili, tale che il materiale assume proprietà superiori. Non si ha una relazione universale che possa esprimere tale concetto in quanto le variabili in gioco sono moltissime, è vero però che se ne può dare un'idea a grandi linee, tale che le proprietà nell'ordine della nanoscala sono superiori. L'aumento delle proprietà si verifica per una scala di grandezza in cui la dimensione fondamentale del reticolo (per aste piene pari al diametro e per reticoli tubolari pari allo spessore della parete del tubo) raggiunge dimensioni approssimabili a quelle dei grani cristallini: ciò si attesta in un intervallo tra 1 nm e 100 nm. In tale configurazione la tensione di rottura dipenderà dalla forza di picco supportabile dai singoli grani prima che avvenga lo scorrimento dei reticoli cristallini. Aumentando la scala d'analisi e l'ordine di grandezza, questo effetto viene meno.

- * rigidezza [10]: tale fattore dipende dal rapporto che intercorre tra il modulo di Young e la densità relativa del manufatto prodotto: quest'ultimo, dipenderà a sua volta dalla topologia del reticolo e dal materiale utilizzato, ma non dall'ordine di grandezza. Pertanto si può affermare che la rigidità non produce alcun "size effect" agli ordini di grandezza inferiori, anche se la ricerca sta approfondendo tale fenomenologia. Perciò, per quanto riguarda la rigidità di un reticolo si può dire che, sia alla macroscale che alla microscale, essa dipende essenzialmente dalla topologia del reticolo e che architetture geometriche caratterizzate da elevata tensione di rottura, sono generalmente anche molto rigide.
- * energia di assorbimento, abilità di recuperare le caratteristiche iniziali e tolleranza del danno [10]: tutte queste proprietà dipendono intrinsecamente dalla capacità che il metamateriale ha di deformarsi. Questa capacità, dipende anche in una piccola parte dalla scala con cui sono realizzati i reticoli. Materiali intrinsecamente fragili o con un limite elastico piuttosto basso devono l'aumento della capacità di deformarsi di grandi quantità, principalmente, all'architettura

con cui sono realizzati e in maniera minore dalla scala di fabbricazione, tale che alla micro e nanoscala presentano un limite di snervamento superiore (dovuto all'analisi statistica della presenza di difetti sul reticolo cristallino del materiale costituente) che permette loro di deformarsi senza danneggiarsi a seguito dell'applicazione di un carico esterno, generalmente di compressione. I metamateriali che presentano una struttura che si presta ad una deformazione notevole, hanno la capacità di recuperare le caratteristiche iniziali senza subire danno, anche a seguito dell'applicazione di un carico esterno di compressione pari al 50% del carico di rottura (Figure 1.24). Ovviamente anche reticoli

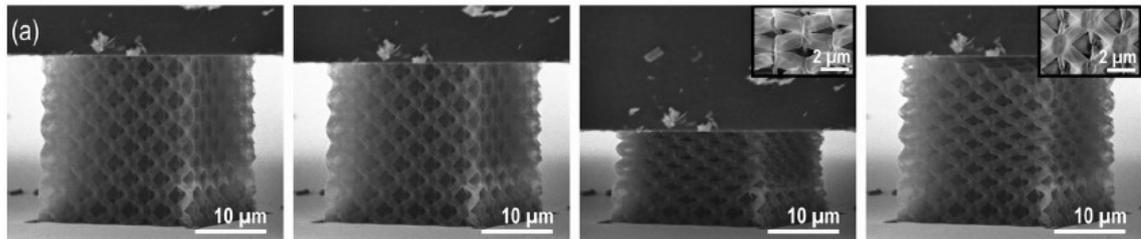


Figure 1.24: si nota come un reticolo caratterizzato da elevata deformabilità, a seguito dell'applicazione di un carico di compressione, riesca a recuperare la sua sua condizione iniziale senza subire un apprezzabile danneggiamento [10]

rigidi presentano la capacità di deformarsi elasticamente anche se rispetto alle architetture che assecondano la deformazione, giungeranno precedentemente, a parità di carico applicato, al danneggiamento della struttura. Per quanto riguarda reticoli che presentano una topologia in cui le travi del reticolo sono formate da strutture tubolari, esiste un rapporto specifico $\frac{t}{D}$ (dove t è lo spessore della corona circolare e D il diametro esterno della trave forata) dopo il quale il materiale delle aste del reticolo passano da un comportamento che li porta a frattura fragile sotto l'applicazione del carico, ad un comportamento che tende a far recuperare al reticolo le sue proprietà iniziali. Bisogna, poi, porre attenzione a fenomeni di danneggiamento comuni sia a metamateriali rigidi che a metamateriali che assecondano la deformazione, sia a reticoli che presentano congiunzioni tubolari che a quelli che le presentano piene: tra questi il più importante è il fenomeno dell'instabilità elastica che si verifica sui "punti" della struttura reticolare che vengono sollecitati a compressione. Il fenomeno provoca un'inflessione della trave a forze molto più basse rispetto a quella di rottura, per cui, essendo il fenomeno preso in esame un'instabilità, essa si autopropaga rendendo sempre più accentuata la curvatura del frame di connessione, tale che, se la σ raggiunge il valore di snervamento, la flessione della trave non verrà più recuperata e il reticolo rimarrà permanentemente danneggiato [3]. Per quanto riguarda tale aspetto la realizzazione di reticoli alla micro e nanoscala permette di ritardare il fenomeno dello snervamento, per cui

1.4 Proprietà macrostrutturali e microstrutturali

anche se l'instabilità elastica si verificasse, se le tensioni non raggiungono tale valore di snervamento, il reticolo riesce a recuperare la sua forma iniziale una volta che il carico di compressione viene rilasciato. Un aspetto fondamentale è anche quello legato ai nodi, che devono essere opportunamente rinforzati con la presenza di un sovrasspessore, in quanto sono zone di accumulo delle tensioni. Generalmente il reticolo dopo l'applicazione di un carico esterno, poiché le modalità di danneggiamento sono tra le più disparate, non recupera totalmente la forma iniziale, presentando anche una minore resistenza a rottura o al danneggiamento per i cicli di carico successivi. Si possono utilizzare i reticoli, oltre che per applicazioni in campo elastico, anche per applicazioni in campo plastico: ovviamente in questo caso, il fenomeno è totalmente diverso, in quanto il metamateriale è chiamato ad assorbire una certa quantità di energia che non sarà più recuperabile e si tradurrà in una deformazione permanente e in una produzione di calore. Ovviamente, anche per reticoli che lavorano in campo plastico si ha che alla micro e nanoscala il materiale presenta proprietà superiori in quanto a causa della minor presenza di difetti, aumenterà la zona di duttilità del materiale.

- * comportamento reticolo con Poisson negativo [10]: esistono varie tipologie di reticolo che conseguono questa proprietà, tale che si basano tutti su "piegature" e "spiegature" della struttura presa in esame. Per quanto riguarda la macroscale il limite raggiungibile è un coefficiente di Poisson pari a $-0,8$, tale che questo valore è limitato dalla dimensione dei giunti/nodi del reticolo. Per avere coefficienti di Poisson inferiori bisogna diminuire la scala, tale che per giunzioni/nodi realizzati in dimensione infinitesima, cioè alla nanoscala, si riescono ad ottenere coefficienti di Poisson uguali o minori a -1 .
- * comportamento simil-fluido del reticolo [10]: reticoli che presentano questa caratteristica hanno generalmente un modulo di massa di molto superiore rispetto al modulo di taglio, che tende in questo caso allo zero, tale che il reticolo presenterà una prestazione simile a quella di un fluido sotto l'effetto di uno sforzo di taglio. Il comportamento fluido è dovuto alla particolare geometria del reticolo che tende a donare ad esso un'estrema anisotropia rispetto l'applicazione di un carico esterno, tale che più si scende con la scala e maggiore è tale anisotropia, permettendo al metamateriale di scorrere sempre meglio, presentando caratteristiche via via più simili ad un fluido vero e proprio (approfondiremo tale analisi al paragrafo 2.3 con l'analisi del pentamode).

1.4.2 Analisi scala gerarchica

Le proprietà assunte dai reticoli alla micro e nanoscala, possono avere importanza ingegneristica solamente se da essi, si vanno a costruire architetture che hanno una misura significativa per le applicazioni tecnologiche reali [10]: è lo stesso principio per

cui dalle caratteristiche di base dei materiali naturali, come le fibre di idrossiapatite e collagene delle ossa [2], si ottengono strutture complesse a dalle caratteristiche e dimensioni ben definite. Questa scalatura dell'ordine di grandezza dei reticoli, risulta piuttosto complessa ed è divenuta attuabile solo con lo sviluppo delle più risolte tecnologie di additive manufacturing, che consentono di conservare la caratteristiche costruttive della nanoscala e al contempo di realizzare manufatti finali con dimensioni ingegneristicamente significative; la realizzazione dei reticoli in questo modo prevede più livelli gerarchici scalati di un fattore 10, tale che si parte dalla nanoscala (che consente di sbloccare il "size effect") e si giunge a manufatti finali dell'ordine del centimetro/millimetro: in particolare, l'elemento di partenza sarà la trave piena o forata a livello di decine di nm, passando poi per strutture di primo ordine che vanno a generare reticoli di primo ordine da cui si ricavano i filamenti che determinano la realizzazione di una cellula base nell'ordine delle centinaia di micron, dalla quale si parte per realizzare reticoli di ordine gerarchico superiore (Figure 1.25) [10]. Bisogna

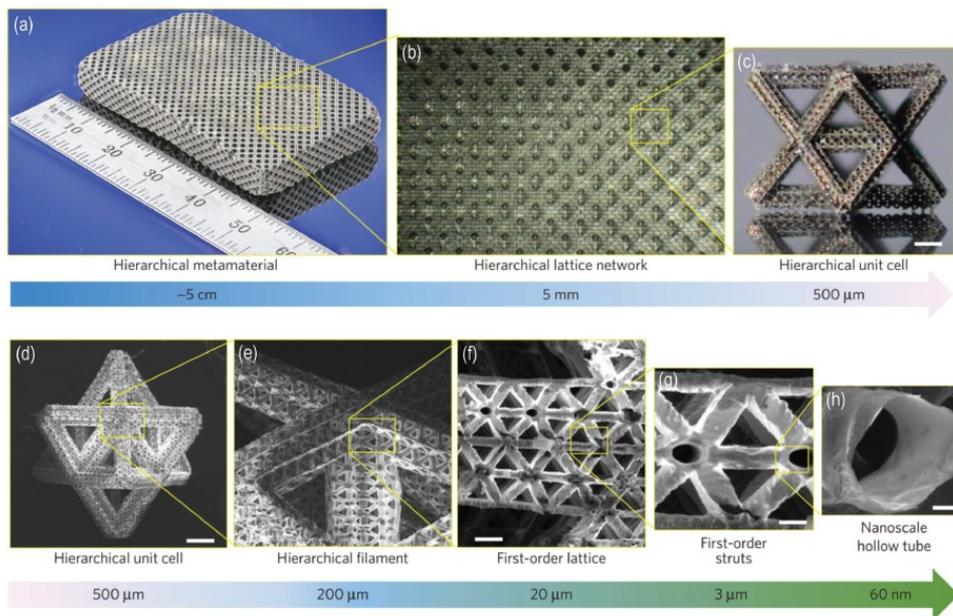


Figure 1.25: si mettono in evidenza le varie scale gerarchiche di un metamateriale e da quali elementi esse sono costituite: partendo dall'ordine di grandezza della nanoscala, si nota come essa sia caratterizzata da travi piene o tubolari, da cui si vanno a costruire strutture di base, dalle quali vengono generati filamenti di base, utilizzati per la realizzazione della cellula base (detta anche unità gerarchica) dalla quale si sviluppano gli ordini gerarchici superiori [10]

porre l'attenzione, sul fatto che la densità relativa dell'intera architettura reticolare dipenderà dalla densità relativa di ogni singolo ordine gerarchico, tale che si definisce una densità relativa effettiva:

$$\bar{\rho}_{eff} = \prod_1^N \bar{\rho}_i$$

dove N sono il numero di ordini gerarchici e ρ_i la densità relativa riferita all'iesimo ordine gerarchico, tale che all'aumentare degli ordini gerarchici la densità relativa effettiva tende a diminuire, non intaccando l'integrità strutturale dell'intero reticolo. Questo fenomeno è dovuto al fatto che, più scale gerarchiche si usano e minore presenza di componenti piene si hanno, o per lo meno, le componenti piene e intrinsecamente più dense, si troveranno ad un ordine di grandezza minore, permettendo così di ottenere una densità relativa sempre più bassa e sbloccare caratteristiche meccaniche impensabili per un materiale naturale in stato di "bulk", con densità equivalente a quella del metamateriale [10]. Si può affermare pertanto che l'utilizzo di una struttura gerarchica consente ai metamateriali di sbloccare proprietà superiori, tale che l'incremento di proprietà e capacità del materiale è direttamente proporzionale agli ordini gerarchici sviluppati.

1.4.3 Geometrie caratteristiche

Come si vedrà al paragrafo 2.1, i reticoli, per come sono realizzati geometricamente, possono subire, a seguito dell'applicazione di un carico esterno, una deformazione dominata o da azioni di stretching o da azioni di bending. Tale caratteristica consente di determinare a priori le capacità del metamateriale, e, attraverso l'utilizzo di una particolare morfologia piuttosto che un'altra, consente di ottenere capacità di deformazione ottimali. In questo contesto, gioca un ruolo fondamentale la costruzione dei reticoli alla micro e nanoscala tale che si può impartire un comportamento dominato da stretching o bending già da queste scale; i reticoli possono presentare a tutte le scale la stessa tipologia di reticolo (stretching- stretching oppure bending-bending), o presentare una eterogeneità tra i vari ordini gerarchici (stretching-bending oppure bending stretching), tale che in ogni caso le caratteristiche generali della struttura vengono implementate grazie al minor peso della struttura e all'ottenimento del "size effect", qualora le scale gerarchiche raggiungessero dimensioni prossime alla nanoscala, tale che per la tensione sopportabile dal reticolo e per la rigidità valgono le seguenti relazioni:

$$\sigma_{eff} = C_{eff} \prod_1^N \overline{\rho_i^{a_i}} \sigma_s$$

$$E_{eff} = F_{eff} \prod_1^N \overline{\rho_i^{g_i}} E_s$$

dove C_{eff} e F_{eff} sono coefficienti che dipendono dalla geometria del reticolo, ρ_i la densità relativa con a_i e g_i esponenti relativi alla scala gerarchica presa in considerazione, σ_s e E_s sono relativi al materiale di costruzione in fase di "bulk". Come espresso ai paragrafi precedenti, la rigidità del reticolo dipende esclusivamente dall'architettura geometrica e le sue proprietà non sono influenzate dalla scala gerarchica, ciò risulta ancora valido per reticoli omogenei dominati da un comportamento di stretching; bisogna, però, precisare che per reticolo omogenei dominati da comportamenti di

bending si ha che l'utilizzo di architetture ad ordini di grandezza minori comporta un aumento del fattore geometrico nella formula vista in precedenza valida per la rigidità, tale che E_{eff} aumenta. Per quanto, invece, riguarda la σ_{eff} si nota un aumento del suo valore ogni qual volta vengono implementati gli ordini gerarchici a scale minori. I reticoli che presentano un'organizzazione gerarchica eterogenea, che alterna al suo interno zone dominate da comportamenti di bending e di stretching, si possono ottenere una serie di proprietà intermedie che i reticoli omogenei non conseguono: ad esempio, un metamateriale caratterizzato alla macroscale da reticoli stretch-dominated e alla micro e nanoscale da reticoli bend-dominated, ha come prestazione un'estrema capacità di assorbire energia senza rompersi dovuto alle struttura bend-dominated agli ordini gerarchici inferiori che aumentano notevolmente il modulo elastico effettivo [10].

Chapter 2

Proprietà fondamentali dei metamateriali

In tale capitolo si analizzeranno le proprietà fondamentali dei metamateriali. L'obiettivo è studiare ogni particolare fenomenologia, fornendo un metodo per raggiungere una determinata proprietà, partendo dall'analisi strutturale geometrica e dinamico-cinematica del reticolo che deve realizzare determinate caratteristiche. Dal punto di vista storico e dal punto di vista dello sviluppo di metamateriali con una determinata caratteristica. In alcuni casi, si è partiti e si è preso spunto da geometrie caratteristiche tipiche degli origami o kirigami. I primi si basano sulla piegatura, secondo studi geometrici, di un materiale cartaceo donando a questo particolari proprietà (Miura-ori), mentre i kirigami abbinano alla piegatura, degli intagli localizzati per conferire tra le più svariate caratteristiche al foglio di carta così lavorato, donando oltretutto maggiore leggerezza al manufatto finale in quanto esso presenta "meno materiale".

2.1 Principali tipi di deformazione a seguito dell'applicazione di un carico

I solidi caratterizzati da una particolare architettura di base, possono deformarsi attraverso due metodologie che sono la stretch-dominated e la bend-dominated. Generalmente i metamateriali sono caratterizzati da un comportamento dominato da una deformazione bend-dominated, quelli che sono però dominati da una deformazione stretch-dominated presentano una densità relativa minore a parità di dimensioni e delle proprietà meccaniche superiori. Si fa dunque un esempio pratico per far capire da dove deriva dal punto di vista puramente cinematico-dinamico l'assunzione di una particolare tipologia di deformazione da parte del materiale. Si prenda dunque una struttura reticolare, essa può essere trattata come un insieme di travi (piene o forate) e dei giunti a perno non rigidi [11]. Con riferimento alla figura a sinistra della (Figure 2.1), partendo dall'analisi della figura a sinistra, essa è definita come meccanismo, infatti con le ipotesi fatte in precedenza, nel momento in cui questa viene messa sotto carico subisce una rotazione rispetto ai giunti a perno, finché lo sforzo subito dalle aste non risulta eccessivo, portando allo schianto della stessa. La figura a destra è invece definita struttura, infatti essa presenta una certa rigidità a carichi soprattutto assiali ma, seppur in minor parte, anche di taglio, presentando

rispetto la figura a sinistra una rigidità più elevata. Si ipotizzi ora di bloccare

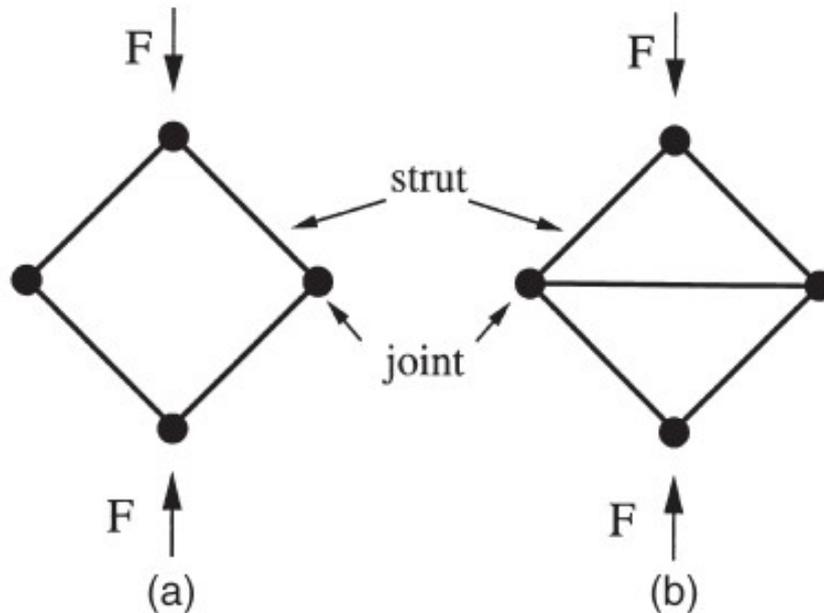


Figure 2.1: a sx è mostrata una geometria con proprietà bend-dominated a seguito dell'applicazione di un carico, ciò è dovuto al fatto che con giunti a perno mobili, negli spigoli, essa presenta una mobilità caratterizzata da rotazioni attorno ad essi, mentre nel caso di nodi rigidi si verifica la presenza di momenti flettenti sui nodi. La figura di dx mostra, invece, una geometria stretch-dominated che non varia il proprio comportamento dall'analisi con giunti mobili a nodi rigidi [11]

i giunti a perno, trasformandoli in nodi rigidi che prevengono la rotazione libera delle travi: a seguito dell'applicazione del carico, la figura a sinistra non potrà ruotare, tale che si instaureranno dei momenti flettenti sui nodi rigidi. La figura sulla destra, al contrario non presenta differenze di comportamento rispetto al caso precedente. Pertanto, poiché la figura di sinistra si deforma con un rotazione delle travi e, soprattutto, perché nel caso di nodi rigidi si instaurano momenti flettenti, essa assume un comportamento bend-dominated, al contrario la figura a destra assume un comportamento stretch-dominated. Nel passaggio alla struttura con giunti rigidi la geometria di destra conserva le proprie caratteristiche andando a verificare una condizione di iperstaticità, mentre quella di sinistra le va a variare in quanto passa da una condizione di labilità a una condizione di isostaticità considerato uno dei nodi vincolato a telaio. Da quanto appena visto si evince che una reticolo bend-dominated è caratterizzato, nel caso di collegamento con perno a giunto mobile, da una certa mobilità spaziale, mentre nel caso dell'analisi dei reticoli stretch-dominated si riscontra una certa rigidità. Un'analisi accurata del comportamento del metamateriale può essere eseguita con le equazioni di Maxwell, che, partendo

2.1 Principali tipi di deformazione a seguito dell'applicazione di un carico

dall'analisi dei fattori determinanti della struttura reticolare, consentono di definirne la sua rigidità o meno, scandendo a priori quale particolare risposta alla deformazione subirà il metamateriale. Il criterio di Maxwell per l'analisi dei metamateriali rispetto la rigidità del reticolo, si basa sulla condizione necessaria di rigidità, che nel piano viene espressa come $b = 2j - 3$, e nello spazio come $b = 3j - 6$, dove b rappresenta il numero di frame di collegamento per realizzare un reticolo rigido a partire da j , che rappresenta il numero di giunti mobili (supposti oltretutto privi di qualsiasi fenomeno di attrito). La condizione espressa da Maxwell, pur risultando necessaria, non è tuttavia sufficiente per garantire la rigidità, in quanto non tiene conto della resistenza della struttura al proprio carico e ai meccanismi di deformazione/movimento a seguito dello stesso. Pertanto, la formulazione va rivista e integrata dei coefficienti "s" ed "m", che tengano rispettivamente conto delle fenomenologie espresse poc'anzi, e che possono essere determinati trovando il rango della matrice di equilibrio che descrive l'analisi strutturale del reticolo. La formulazione finale generalizzata nello spazio dell'equazione di Maxwell diviene:

$$b - 3j + 6 = s - m$$

Si riprenda quanto visto al paragrafo 1.2, tale che, presa una architettura reticolare caratterizzata da giunti mobili, si definisce "Z" il numero di connessioni ad ogni nodo e con "j" il numero di nodi: conoscendo questi due parametri si possono ricavare il numero di travi/aste, "b", utili per la realizzazione del reticolo tale che $b = \frac{jZ}{2}$. Integrata tale relazione con l'analisi dell'equazione di Maxwell, si ricava che il numero di connessioni minimo per garantire rigidità nel piano risulta $Z=4$ e nello spazio $Z=6$. Analizzando nello specifico la casistica nel piano, si evince che per un framework di $Z=4$, il metamateriale ammette uno stato di resistenza della struttura al proprio carico e un singolo meccanismo di deformazione/movimento a seguito dello stesso: pertanto, per quanto il reticolo soddisfi il criterio di Maxwell, non risulta tuttavia rigido in quanto continua a deformarsi sotto l'azione del carico imposto dalla struttura stessa con cui il metamateriale è realizzato. Per far fronte a tale fenomeno si tende a generare uno scheletro che non abbia una connettività esatta di $Z=4$, ma tale per cui globalmente sia rispettata tale casistica, tale che creando una cornice al metamateriale con soluzione esatta, si genera un reticolo rigido (Figure 2.2) [11]. Occorre specificare la seguente legge: reticoli costruiti a partire da una cellula base rigida risultano rigidi, mentre reticoli generati da una cellula base non rigida possono essere o non essere rigidi, a seconda di come questi vengono realizzati. Per esempio la cella base in Figure 2.3 non risulta rigida, ma la generazione di un reticolo di tali celle base disposte in modo da allineare diagonalmente sul piano la parte più rigida della cella base, genera uno scheletro strutturalmente funzionale che dona rigidità all'intero reticolo realizzato. Risulta opportuno ricordare che, per quanto espresso precedentemente, si associa al concetto di rigidità la capacità del reticolo di assumere un comportamento stretch-dominated. Anche nel caso tridimensionale [11], si evince

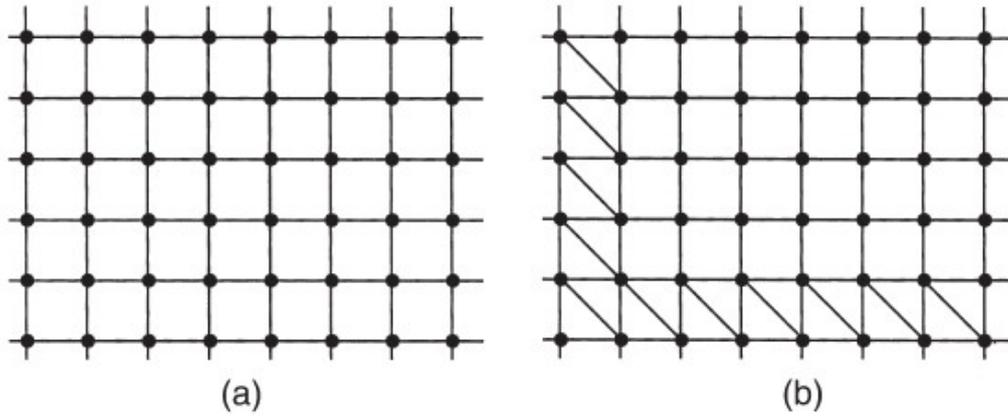


Figure 2.2: la figura di sinistra mostra un reticolo che soddisfa la legge di Maxwell nel piano, tale che pur soddisfacendo tale relazione, la struttura non risulta rigida; per far fronte a ciò e conferire rigidità alla struttura si utilizzano, in cornice, delle celle base che abbiano globalmente soddisfatta la relazione $Z=4$, e che soddisfino anch'esse la legge di Maxwell: globalmente si viene a creare uno scheletro che dona rigidità all'intero complesso [11]

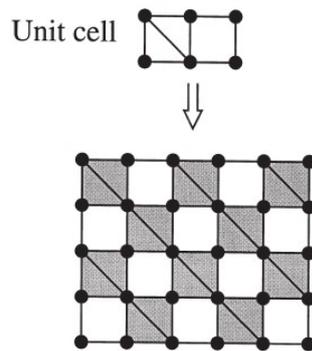


Figure 2.3: cella base non rigida utilizzata per la generazione di un reticolo piano rigido attraverso la disposizione geometrica funzionale della parte con maggior rigidità della cellula, disposta su linee diagonali per la formazione di uno scheletro strutturale [11]

2.1 Principali tipi di deformazione a seguito dell'applicazione di un carico

che non tutte le strutture siano classificate come rigide (e dunque caratterizzate da un comportamento stretch-dominated), nonostante soddisfino il criterio di Maxwell, per i motivi elencati alle pagine precedenti. È generalmente valido il criterio per cui cellule base tridimensionali convesse e composte da facce triangolari soddisfano il criterio di Maxwell e sono al contempo rigide. Inoltre, sempre generalmente, si può affermare che la miglior cellula base da utilizzare per la generazione di reticoli tridimensionali con proprietà fuori dal campo ordinario, determinato dalle prestazioni dei materiali in fase di "bulk" [26], è un'unità che tende a generare un volume, utilizzando meno materiale possibile. Si nota che i reticoli che realizzano meglio tale caratteristica, possono presentare o meno rigidità anche se, la maggior parte delle volte, non la presentano (caratterizzati dunque da un comportamento bend-dominated). In (Figure 2.4), sono presentate alcune cellule di base per costruzione di reticoli con comportamento stretch-dominated e bend-dominated. Talvolta, i reticoli

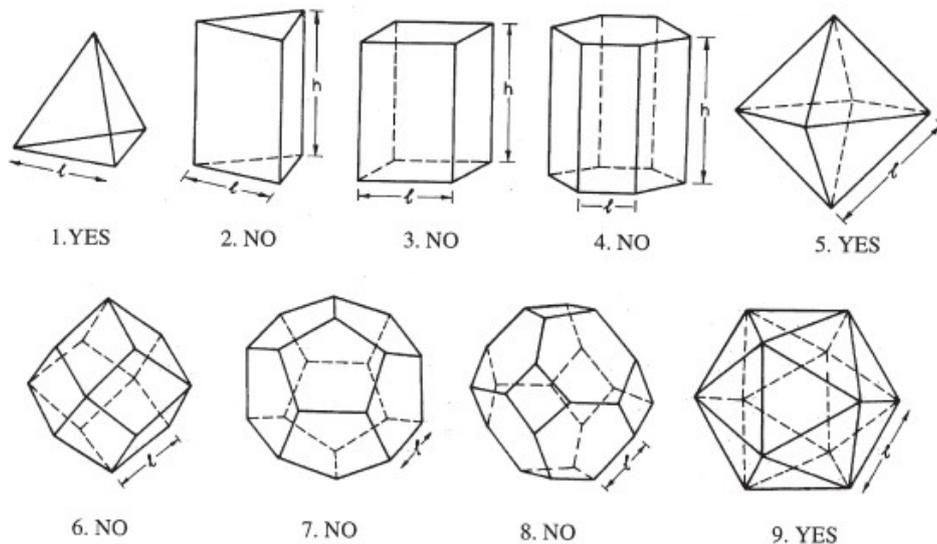


Figure 2.4: le geometrie caratteristiche della cellula base sotto le quali è scritto YES, sono quelle caratterizzate da una struttura rigida, mentre quelle sotto le quali è scritto NO possono o meno dar vita ad una struttura rigida in base alla loro disposizione, anche se la maggior parte delle volte non la presentano, essendo dunque caratterizzati da un comportamento bend-dominated [11]

possono essere realizzati attraverso cellule base a comportamento non omogeneo, tale che il comportamento globale assunto dal metamateriale dipenderà dalla tipologia di deformazione predominante dettata dall'inter-relazione tra le architetture reticolari a geometria differente. Si possono, inoltre, realizzare strutture con comportamento diverso alla micro-nanoscala e alla macroscale, andando a generare per ogni scala un particolare reticolo che permetta al metamateriale di avere un comportamento stretch-dominated o bend-dominated. Si ricordi che è possibile generare architetture a comportamento omogeneo, stretching-stretching o bending-bending, oppure a

comportamento eterogeneo, stretch-bending, come è possibile visualizzare in figura (Figure 2.5) (si è vista tale analisi al paragrafo 1.4.3): in tale maniera si possono controllare e modificare in base all'esigenza progettuale le proprietà meccaniche del metamateriale [10]. Per tutto quello appena espresso si conclude che i metamateriali

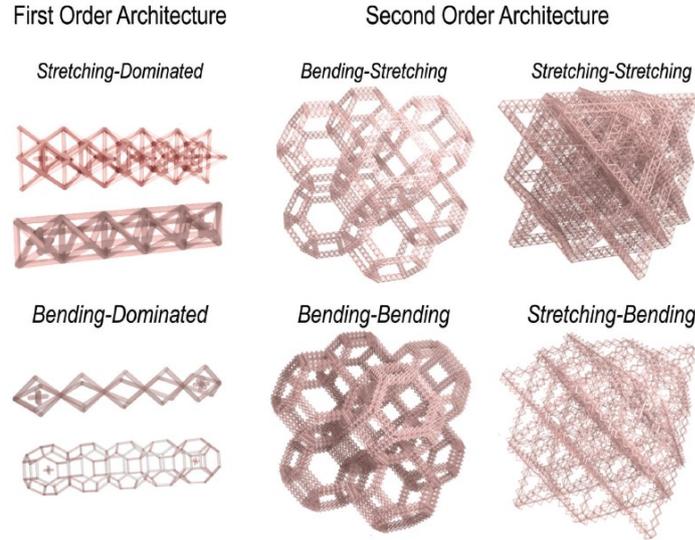


Figure 2.5: vengono presentate delle architetture di base a vari ordini di grandezza, tale che al primo ordine vengono visionati dei reticoli di partenza con geometria caratteristica che definisce un comportamento stretching-dominated o bend-dominated; salendo al secondo ordine si nota che, conferendo a tale scala una particolare geometria, si possono realizzare strutture a comportamento eterogeneo (in alto) oppure omogeneo (in basso) [10]

dominati da un comportamento di stretching presentano una rigidità e una resistenza superiore, abbinate ad una maggiore leggerezza rispetto a reticoli dominati da un comportamento di bending. Ciò può essere visualizzato e valutato attraverso l'analisi del modulo di Young e della tensione sopportabile rispetto al modulo di massa, tale che in un regime lineare elastico le relazioni risultano essere [5]:

* per metamateriali stretch-dominated:

$$\frac{E}{E_s} = \frac{\rho}{\rho_s}$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_y} = \frac{\rho}{\rho_s}$$

* per metamateriali bend-dominated:

$$\left(\frac{E}{E_s}\right) = \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^2$$

2.1 Principali tipi di deformazione a seguito dell'applicazione di un carico

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_y}\right) = \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^{1.5}$$

Dove σ , E e ρ sono rispettivamente la tensione, il modulo di Young e la densità relativa del metamateriale, mentre σ_y , E_s e ρ_s sono riferiti all'equivalente stato di "bulk". Si riprende ora l'analisi della connettività nodale, per andare a definire una condizione che sia necessaria e sufficiente a garantire la rigidità. Si era espresso precedentemente che per l'equazione di Maxwell la condizione necessaria, ma non sufficiente, a garantire rigidità, fosse nel piano, pari a $Z=4$, e, nello spazio, $Z=6$. A tale relazione vanno integrate le opportune considerazioni fatte in precedenza, tale che, fatta l'ipotesi per cui si prende un sistema di riferimento cartesiano e una struttura reticolare infinita, per cui preso un nodo la struttura presenta la medesima geometria in ogni direzione di osservazione a partire dal nodo e che ognuno di essi sia caratterizzato da medesimo orientamento, sotto l'applicazione di un carico di natura qualsiasi, il sistema subisce un campo di deformazione espresso dalla matrice \mathbf{E} (matrice 6×1) e un campo di spostamenti definito dalla matrice \mathbf{N} (matrice $\frac{Z}{2} \times 6$, con Z pari al numero di connessioni nodali), tale che la relazione necessaria e sufficiente a realizzare una condizione di rigidità (determinando dunque una struttura stretch dominated) deriva dalla soluzione del sistema omogeneo associato all'equazione:

$$\mathbf{NE} = 0^1$$

La soluzione di tale sistema dà come risultato che la condizione necessaria e sufficiente per garantire la rigidità del reticolo sia nel piano $Z=6$ e nello spazio $Z=12$. Nel caso piano l'unica geometria che permette la realizzazione della rigidità sono strutture composte da triangoli come quella del triangular lattice (Figure 2.6) [11]. Nello spazio

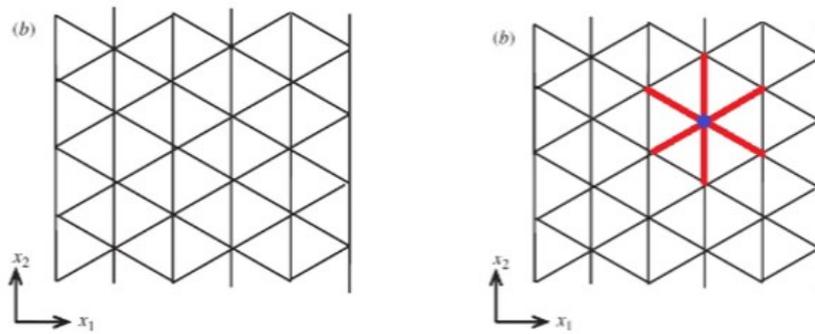


Figure 2.6: la geometria presentata in figura è l'unica che rispetta l'equazione $Z=6$, condizione necessaria e sufficiente per avere rigidità nel piano, tale che il reticolo bidimensionale così composto risulta essere stretch-dominated [4]

¹tale equazione rappresenta una condizione di rigidità in quanto, per quanto le travi possano deformarsi sotto l'applicazione di un carico, i nodi del metamateriale rigido non si spostano se non incorrono meccanismi di cedimento della struttura

le geometrie che raggiungono la condizione di rigidità, sono quelle che presentano una costruzione cubica a facce centrate come ad esempio la travatura ad otetto [11]. Si possono, tuttavia, generare dei reticoli a partire da una struttura di base planare (con spessore trascurabile rispetto le altre due dimensioni), chiamata lamina base, su cui si vanno a stratificare lamine successive in maniera sfalzata (Figure 2.7). Se si vuole ottenere un reticolo rigido, e dunque stretching dominated, rispetto a qualsiasi tipo di carico applicato, bisogna accertarsi che la lamina di base sia caratterizzata da una struttura rigida, presentando dunque un pattern triangolare come quello visto in figura (Figure 2.6). Ciò rappresenta la condizione necessaria ma non sufficiente per garantire la rigidità in campo tridimensionale, che viene realizzata sfalzando i piani delle lamine, facendo in modo che la lamina successiva abbia i nodi posizionati rialzati di un certo spessore rispetto la lamina precedente, e planarmente situati a livello dei baricentri dei triangoli della lamina di base. Considerando questa modalità costruttiva, si realizza un'architettura geometrica che internamente è caratterizzata da un $Z=12$, e in maniera più interessante, si ha un $Z=9$ sul bordo, tale che, anche il bordo risulta rigido pur non esprimendo la condizione di sufficienza per la rigidità spaziale (viene espressa solo la condizione di necessarietà e rigidità planare) [11]. Si possono realizzare in questo modo, oltre che a strutture tridimensionali stretching dominated, dei veri e propri "piattelli" con comportamento dominante di stretching rispetto la deformazione. Tali strutture sono composte da due lamine con collegamenti intermedi, il cui risultato è un reticolo con una dimensione di molto minore rispetto le altre, che presenta rigidità anche se la connettività non rappresenta la condizione di sufficienza spaziale, tale che risulta $Z=9$ (Figure 2.7) [11].

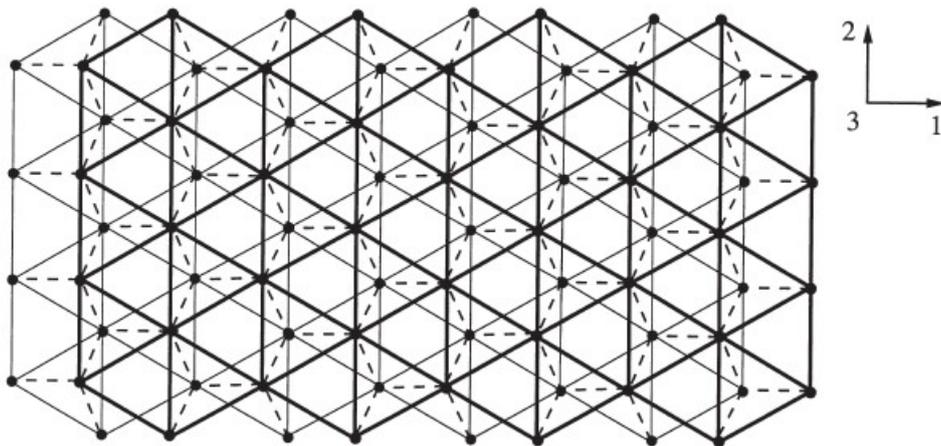


Figure 2.7: viene mostrata un'architettura reticolare che permette di conseguire rigidità anche se non è soddisfatta la legge per cui $Z=12$ (infatti nel caso in figura $Z=9$) [11]

2.2 Metamateriali con Poissons negativo

Si analizzano in tale sezione i metamateriali che presentano un coefficiente di Poissons ν negativo. Si porrà particolare riguardo al significato del coefficiente di Poissons e alle geometrie fondamentali, come quelle che prendono spunto dal Miura-ori, che permettono la realizzazione di un reticolo con ν negativo e geometria modificabile. Conseguono l'ottenimento di proprietà elevate, in ambiti come l'energia assorbibile dal modello e la capacità di recuperare la forma originale anche a seguito dell'applicazione di stress e deformazioni considerevoli [13].

2.2.1 Introduzione al concetto di Poissons

Si prenda un materiale qualsiasi e lo si sottoponga ad una prova di trazione monoassiale: a seguito di tale prova si può realizzare un grafico (ε, σ) , che rappresenta come il materiale si deforma a seguito dell'applicazione di un carico esterno (Figure 2.8). Si prenda in analisi il tratto elastico lineare: per tale dominio, si può esprimere una

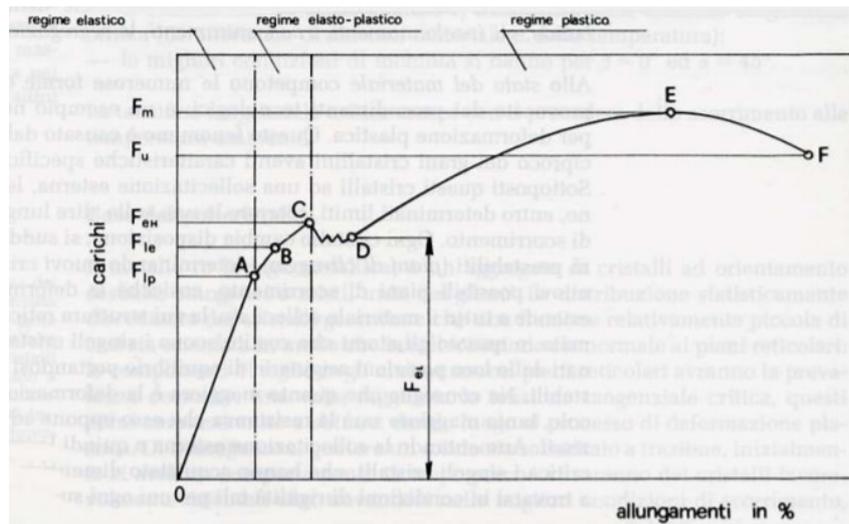


Figure 2.8: in figura è mostrata una prova di trazione monoassiale in cui si possono distinguere zone in cui il materiale si comporta in maniera differente: in particolare nel tratto OA si ha un comportamento elastico lineare, in AB un comportamento elastico non lineare, in BC il materiale snerva, dopodiché esso assume un comportamento plastico, fino al sopraggiungere della strizione localizzata in E, con abbassamento teorico della forza necessaria a deformare il provino, tale che si arriva, infine, alla rottura per schianto nel punto F [12]

legge matematica caratterizzata da proporzionalità diretta tra σ e ε . Tale legge è chiamata legge di Hooke, ed è espressa come:

$$\sigma = E\varepsilon + \sigma_0 = E(\varepsilon - \varepsilon_0)$$

dove E è il modulo di Young del materiale (indice della rigidità), ε e ε_0 la deformazione impartita ad un istante generico e all'istante iniziale, ed infine σ_0 è la tensione impartita all'istante iniziale; tale relazione risulta valida in campo monoassiale, tale che la sua generalizzazione in campo triassiale viene definita legge di Hooke generalizzata ed espressa per mezzo dei tensori \mathbf{T} ed \mathbf{E} , e per il tramite dei tensori C e D , matrici 6×6 invertibili che rappresentano rispettivamente il tensore elasticità e il tensore deformabilità, tale che sono una l'inversa dell'altra:

$$\mathbf{T} = C[\mathbf{E}] + \mathbf{T}_0$$

L'analisi si concentra al campo elastico lineare e si pone attenzione su una particolare classe di materiali definita come ortotropi. Il modello scientifico legato ad essi prevede tre direzioni principali, rispetto alle quali le tensioni normali sono associate a deformazioni lineari e le tensioni tangenziali sono associate solo agli scorrimenti angolari corrispondenti, tale che, definite (x,y,z) le direzioni principali, e compiendo una prova di trazione monoassiale in direzione x , varranno le seguenti relazioni [12]:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{xx} &= \frac{\sigma_{xx}}{E_x} \\ \varepsilon_{yy} &= -\nu_{yx} \frac{\sigma_{xx}}{E_x} \\ \varepsilon_{zz} &= -\nu_{zx} \frac{\sigma_{xx}}{E_x}\end{aligned}$$

dove σ_{xx} è la tensione normale rispetto la direzione di carico x , ε_{ij} sono le deformazioni lungo le direzioni principali e ν_{ij} è il coefficiente di Poissons relativo alle specifiche direzioni di carico. Le considerazioni sono analoghe nel caso la prova monoassiale sia eseguita applicando lo stress in direzione y o z , tale che ipotizzando di applicare i carichi alle tre direzioni contemporaneamente si perviene ad una forma delle equazioni del tipo [12]:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{xx} &= \frac{\sigma_{xx}}{E_x} - \nu_{xy} \frac{\sigma_{yy}}{E_y} - \nu_{xz} \frac{\sigma_{zz}}{E_z} \\ \varepsilon_{yy} &= \frac{\sigma_{yy}}{E_y} - \nu_{yx} \frac{\sigma_{xx}}{E_x} - \nu_{yz} \frac{\sigma_{zz}}{E_z} \\ \varepsilon_{zz} &= \frac{\sigma_{zz}}{E_z} - \nu_{zx} \frac{\sigma_{xx}}{E_x} - \nu_{zy} \frac{\sigma_{yy}}{E_y}\end{aligned}$$

Il Poissons viene utilizzato, a seguito dell'applicazione di un carico con conseguente deformazione elastica in una delle direzioni principali, per tener conto della quota parte di deformazione trasversale che avviene nelle altre due direzioni principali. Il meno nelle formule è dovuto al fatto che generalmente per materiali in fase di "bulk" (esclusi il sughero che ha un Poissons negativo ma tendente allo zero), ad allungamenti longitudinali corrispondono contrazioni trasversali e viceversa. Per quello che concerne le deformazioni tangenziali, esse sono messe in relazioni con le

tensioni normali attraverso il termine G [12], definito modulo di elasticità tangenziale:

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)}$$

$$\varepsilon_{xy} = \frac{\tau_{xy}}{2G_{xy}}$$

$$\varepsilon_{xz} = \frac{\tau_{xz}}{2G_{xz}}$$

$$\varepsilon_{yz} = \frac{\tau_{yz}}{2G_{yz}}$$

come si può notare dalle equazioni, i materiali ortotropi presentano proprietà anisotrope nello spazio tale che sono caratterizzati da coefficienti di Poissons e moduli di elasticità normali differenti in base al sistema di riferimento preso in analisi. Esiste, tuttavia, una classe di materiali che presenta un unico modulo di elasticità normale e un unico coefficiente di Poissons, indipendentemente dal sistema di riferimento preso e dalla direzione di osservazione di tale sistema: tali materiali vengono definiti isotropi. I metamateriali in base alla geometria con cui sono stati realizzati, possono presentare caratteristiche isotrope o anisotrope, determinando una relazione di legame costitutivo definita da moduli di elasticità normale e coefficienti di Poissons differenti in base alla direzione di osservazione, caso di anisotropia (caso più generale), oppure da medesimi valori indipendentemente dalla direzione di osservazione, caso isotropia. La caratteristica fondamentale che fa sì che i metamateriali vengano così largamente studiati, è che questi possono realizzare strutture reticolari caratterizzate da un $\nu < 0$, caratteristica che, non viene realizzata da materiali naturali in fase di "bulk", se non in minima parte dal sughero. Molti metamateriali che presentano coefficiente di Poissons negativo, sono ispirati agli origami giapponesi in cui il principio base è la creazione di zone ad altezza inferiore, chiamate in gergo valli, e zone ad altezza superiore, chiamate in gergo picchi, che sotto l'applicazione di una forza agli estremi della struttura, vanno a dispiegarsi, tendendo a raggiungere la stessa quota (si analizzerà meglio il fenomeno al paragrafo successivo 2.2.2). Le applicazioni di tale tecnologia sono molteplici, dovute anche al fatto che strutture di questo tipo presentano una elevata capacità di assorbire energia. Oltretutto, tali tecnologie potrebbero essere usate in una serie di applicazioni che presentano problemi di ingombro: infatti, sottoponendo ad una sollecitazione di compressione reticoli con Poissons negativo questi tendono ad occupare uno spazio molto ridotto rispetto la soluzione in cui non sia applicata la forza di compressione. Tale caratteristica può essere sfruttata a vantaggio del progettista per rispondere ad esigenze particolari.

2.2.2 Analisi specifica del fenomeno sulla base del Miura-ori e del Ron-Resch lattice

Esistono diverse strutture reticolari caratterizzate da un ν negativo, tra queste si focalizzerà l'attenzione sul Ron-Resch lattice e sulle strutture derivanti dalle proprietà caratteristiche del Miura-ori, rappresentati in (Figure 2.9) e (Figure 2.10).

I reticoli basati sul Ron-Resch pattern [5] presentano una geometria costruttiva

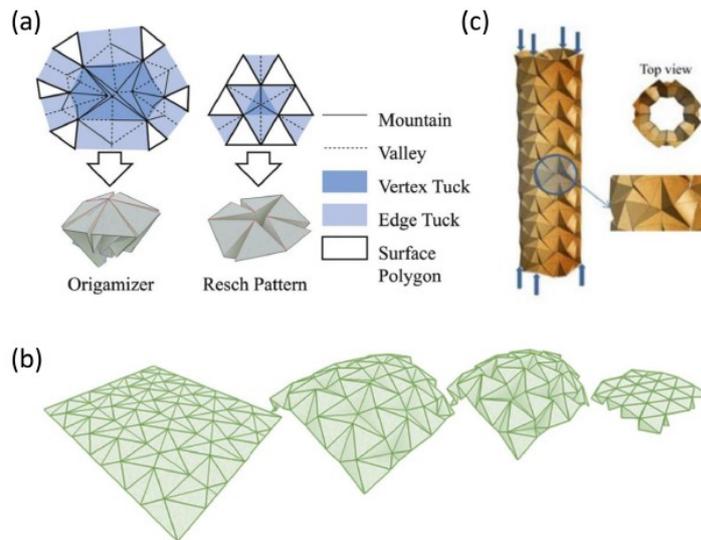


Figure 2.9: nella figura (a) è mostrato il Ron-Resch lattice: esso si basa su una geometria di base non periodica derivante da un origami; il reticolo che ne consegue, deve le sue proprietà ad una cella base di piegatura e spiegatura a stella tre punte, che permette al reticolo di conseguire un $\nu < 0$. in figura (b) è mostrato come sia possibile realizzare una struttura laminare sulla base del Ron-Resch pattern: in questo caso la geometria reticolare risulta periodica e basata su triangoli, i cui spigoli a seguito di opportune piegature andranno a formare valli o monti. Infine, in figura (c) viene mostrato un Ron-resch lattice tridimensionale a nodi rigidi sottoposto ad un carico di compressione [5][13]

periodica, basata sull'utilizzo di una cella a stella a tre punte piegata su se stessa, che all'applicazione di un carico esterno di trazione, tende a dispiegarsi e all'applicazione di un carico esterno di compressione tende a ripiegarsi: questa modalità di deformazione, consente al reticolo di conseguire globalmente un $\nu < 0$, con proprietà programmabili a seconda dell'angolo di piegatura delle punte della cella a stella e dell'inclinazione geometricamente raggiungibile pre-danneggiamento del reticolo dalle superfici che andranno a piegarsi e rispiegarsi. I reticoli basati, invece, sul Miura-ori [13], possono presentare varie geometrie, che permettono l'ottenimento di un coefficiente di Poissons negativo: in particolare si utilizzano geometrie a base triangolare o rettangolare (Figure 2.10), che saranno approfondite di seguito e donano al reticolo finale determinate proprietà rispetto la resistenza a compressione e rispetto

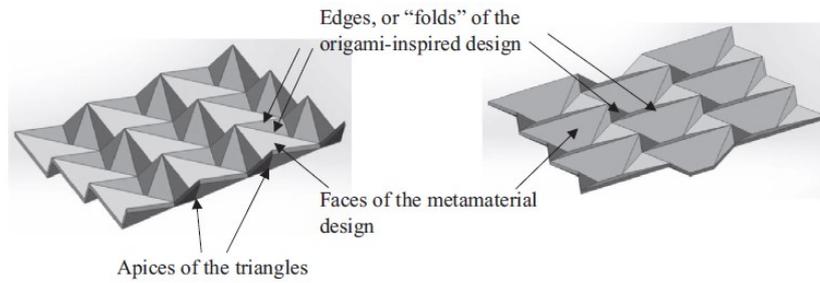


Figure 2.10: a sx è mostrato un reticolo derivante da un Miura-ori a base triangolare, mentre a dx è mostrato un reticolo derivante da un Miura-ori a base rettangolare [13]

al comportamento a rottura. Ovviamente, se si realizzano gli organi di collegamento a scale inferiori rispetto alla macroscale, ne consegue un aumento generale delle proprietà della struttura reticolare (come analizzato al paragrafo 1.4).

Si focalizzi ora l'attenzione sui reticoli derivanti dal Miura-ori: i metamateriali sviluppati a partire da tale origami, presentano delle cellule base che si ripetono nello spazio e possono essere a struttura base triangolare o rettangolare (Figure 2.10) e che presentano una tridimensionalità caratteristica derivante dagli angoli di piegatura, tale che maggiori sono gli angoli di piegatura delle facce e minore sarà lo spessore della geometria architettonica realizzata. Ciò implica che se viene applicato un carico nella direzione dello spessore, questo viene ripartito in maniera più equa rispetto al caso in cui gli angoli di piegatura sono minori. Ovviamente, gli angoli di piegatura delle facce vengono definiti anche dalla tipologia di stampa utilizzata per la realizzazione di tali manufatti; inoltre, generalmente, manufatti di questo tipo sono realizzati in PLA. È importante capire che il coefficiente di Poissons negativo implica una serie di proprietà legate alla deformazione del materiale: tra queste, sono di particolare importanza, la capacità di resistere a carichi di compressione elevati, ritornando, a seguito del rilascio del carico, alla forma iniziale, proprietà a sua volta legata all'energia che un reticolo può assorbire sia con l'applicazione di un carico qualsiasi e sia prima che questo sopraggiunga a rottura. Trattando l'analisi di metamateriali, tutte le proprietà legate al $\nu < 0$, dipendono strettamente dalla geometria di realizzazione del reticolo e nel caso di analisi di strutture ricavate a partire dal Miura-ori, dipendono dagli angoli di inclinazione delle facce e dalle dimensioni caratteristiche che queste presentano. Per determinare l'ordine di grandezza dell'aumento di prestazioni dovute all'utilizzo di un materiale con pattern derivante dal Miura-ori, si analizza la resistenza a compressione di un lamina di materiale che non presenta la struttura geometrica del metamateriale in analisi, ma che presenta medesimo rapporto volume/densità. Si nota come il carico che il foglio riesce a sopportare è molto inferiore rispetto a quello del metamateriale, tale che la struttura reticolare può sopportare un carico maggiore del 820% [13]. Nel caso di reticoli a cellula base triangolare la prova è veritiera e segue le modalità appena espresse, mentre nel caso di struttura geometrica base rettangolare la prova

viene effettuata utilizzando due piastre piane sui supporti, tali per cui la forza di compressione viene ripartita uniformemente sul metamateriale che, in questa casistica, presenta una configurazione tra valli e picchi che rende difficoltosa la realizzazione della prova. Tale problema, in verità, si verifica anche nel caso triangolare, in quanto le superfici del pattern risultano inclinate di un certo angolo, tale che generalmente gli angoli sono nel caso di pattern triangolare 130° , 140° , 150° e nel caso di pattern rettangolare 110° , 130° , 150° . Ovviamente tali angoli definiscono geometrie del reticolo diverse come si può vedere in (Figure 2.11). I metamateriali con Poissons

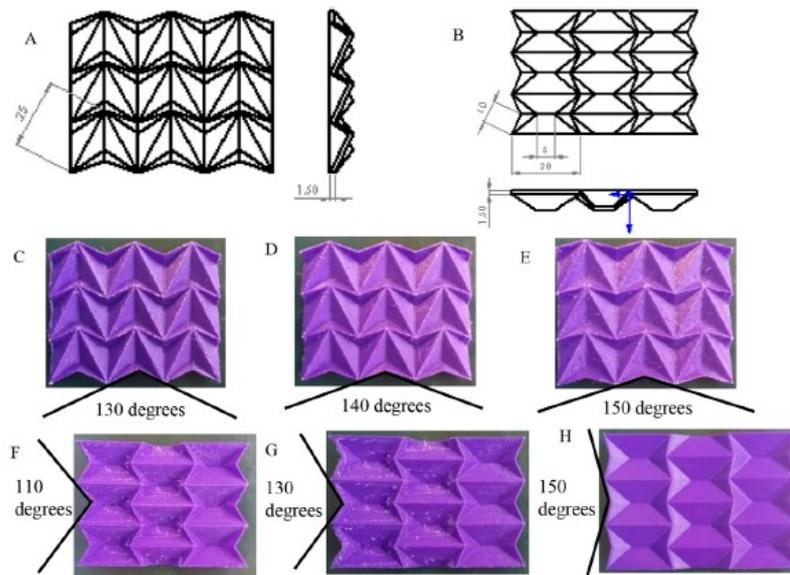


Figure 2.11: in figura si può visualizzare come vengono prese le dimensioni caratteristiche dei patterns e come variano le geometrie dei reticoli al variare dell'angolo di piegatura [13]

negativo, come quelli derivanti dal Miura-ori presentano un comportamento che può essere esemplificato con il modello matematico trattato in precedenza per un materiale ortotropo tale che si riporta in forma matriciale (Figure 2.12). Sottoponendo tali materiali ad un test in cui si ha uno sforzo di compressione valutato in MegaPascal [MPa], attraverso le leggi matematiche dei materiali ortotropi si ricavano le tensioni agenti sul reticolo (Figure 2.13); si noti come i reticoli a cellula base triangolare abbiano un comportamento superiore rispetto a quelli a cellula base rettangolare, che presentano, invece, curve frastagliate e caratterizzate da svariati picchi. Aumentando sempre di più il carico di compressione applicato, si arriva al limite di resistenza del metamateriale (Figure 2.14) che risulta superiore nel caso di pattern basato su cellula base triangolare: infatti, il reticolo a cellula base triangolare risulta avere una distribuzione dei carichi migliore rispetto al reticolo a cellula base rettangolare. Tale differenza sta nella rigidità dei reticoli: il reticolo triangolare risulta meno rigido e permette alle superfici di collegamento di incorrere in fenomeni di instabilità che rimanendo in campo elastico non danneggiano la struttura e permettono a questa

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_x} & -\nu_{yx} & -\nu_{zx} & 0 & 0 & 0 \\ -\nu_{xy} & \frac{1}{E_y} & -\nu_{zy} & 0 & 0 & 0 \\ -\nu_{xz} & -\nu_{yz} & \frac{1}{E_z} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2G_{yz}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2G_{zx}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2G_{xy}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix}$$

Figure 2.12: i metamateriali a Poissons negativo presentano un comportamento riconducibile a quello di un materiale ortotropo [13]

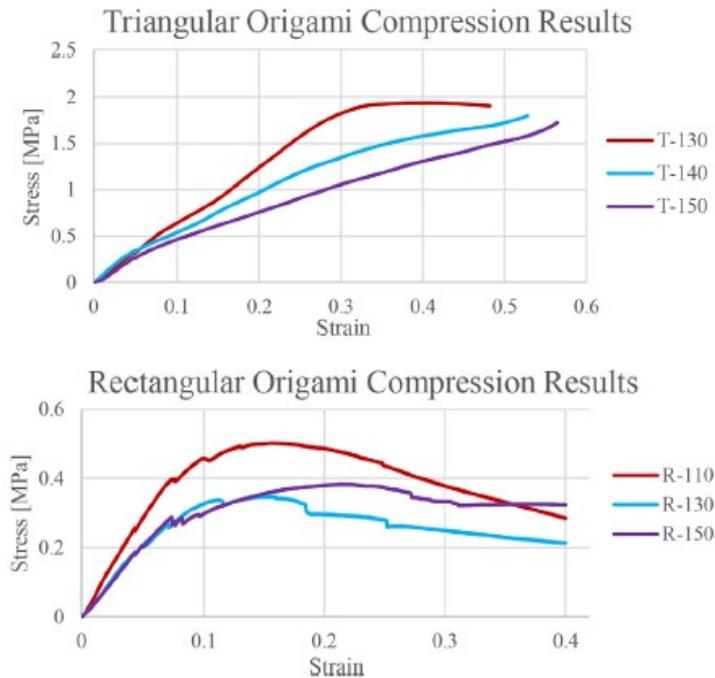


Figure 2.13: grafici che mostrano l'andamento del rapporto tra lo stress di compressione generato dai macchinari che effettuano la prova e la tensione (strain) generata sugli elementi di collegamento del metamateriale [13]

di sopportare carichi maggiori. Invece, il metamateriale a cellula base rettangolare presenta un rigidità maggiore e fenomeni di instabilità che si verificherebbero a tensioni superiori rispetto quella di rottura, pertanto la struttura collassa a livelli di carico inferiori. Essendo i reticoli basati sul Miura-ori caratterizzati da un comportamento

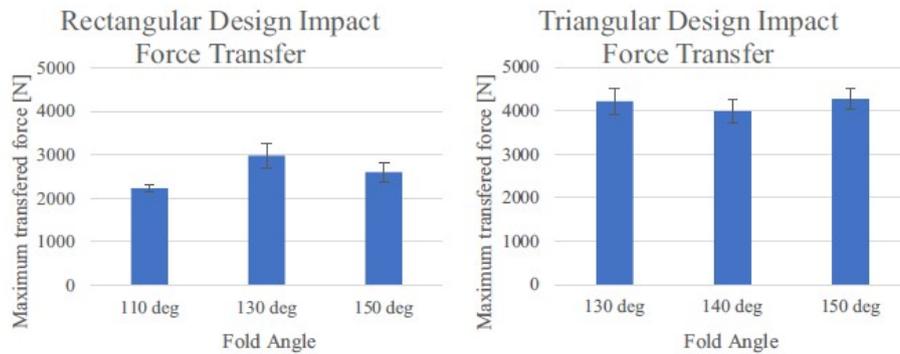


Figure 2.14: i grafici mostrano la massima forza sopportabile dai metamateriali con cellula base rettangolare e triangolare, prima che si verifichi la rottura strutturale; notare che le prestazioni dei metamateriali a cellula base triangolare sono superiori rispetto le prestazioni delle strutture a cellula base rettangolare [13]

stretch-dominated, per aumentarne le prestazioni si può realizzare l'intero manufatto attraverso l'utilizzo di scale gerarchiche, tale che se si vuole aumentare l'elasticità della struttura si usano, nell'ordine di grandezza della micro e nano-scala, geometrie bend-dominated, mentre se si vuole aumentare la resistenza si utilizzano, sempre nell'ordine della micro e nano-scala, delle geometrie stretch-dominated. Generalmente, la seconda opzione è più utilizzata in quanto da un incremento più significativo delle proprietà globali del metamateriale.

Esistono, tuttavia, anche dei reticoli che presentano un coefficiente di Poissons negativo caratterizzati da un comportamento bend-dominated [5], tale che va a variare la geometria dell'architettura reticolare, ma non variano, invece, la proprietà conseguita, l'analisi fatta rispetto l'energia di assorbimento e il rapporto che intercorre tra macro e micro-nanoscala. Un metamateriale che consegue un $\nu < 0$ con un comportamento bend-dominated è quello caratterizzato dalla geometria square-twist di derivazione dagli origami: teoricamente, tale soluzione non risulta raggiungibile in un sistema rigido in quanto, il sistema presentando zero gradi di libertà non risulta mobile e dunque non sarebbe ammessa la piegatura e la spiegatura delle superfici, comportando rotture, dovute ad un'eccessiva rigidità. Tuttavia, nelle sue ricerche il professor Silverberg riuscì, partendo dalla geometria square-twist (Figure 2.15), a risolvere il problema ammettendo una deformazione plastica del manufatto dovuta ai momenti flettenti che si generano nell'azione di piegatura e spiegatura, tale che, definito θ come l'angolo di piegatura e spiegatura appartenente ad un dominio $[(0, \theta_i)$:

2.3 Metamateriali con modulo di taglio nullo (metafluids)

$\theta_i > 0, \theta_i < \frac{\pi}{2}$], si avrà che l'angolo di riposo per consentire il movimento, a causa della plasticizzazione di materiale che questo comporta, sarà diverso da zero. A causa di queste difficoltà di modellazione tale modello incontra difficoltà nello sviluppo di un metamateriale valido e utile per le applicazioni pratiche.

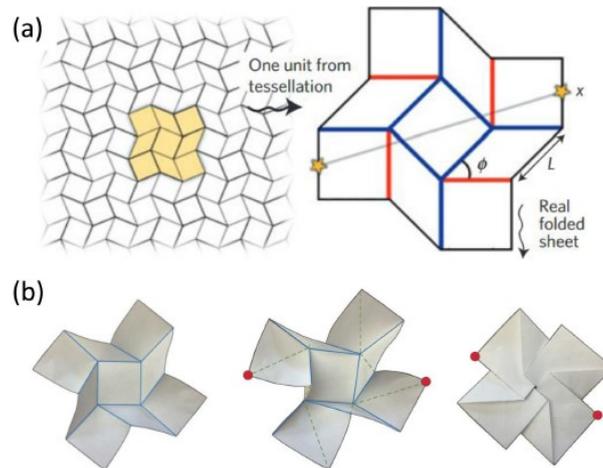


Figure 2.15: nella figura (a) è mostrato lo square-twist pattern per un origami: vengono messe in evidenza le pieghe di valle (in blu) e gli spigoli di monte (in rosso); viene inoltre definito come viene valutato l'angolo di piegatura θ . Nella figura (b) viene mostrato il comportamento di piegatura e spiegatura teoricamente conseguibile se il metamateriale non fosse rigido, oppure ammettendo che sia caratterizzato da una certa rigidità ma anche da deformazioni plastiche e angolo di piegatura che a riposo non raggiunge ma il valore di zero [5]

2.3 Metamateriali con modulo di taglio nullo (metafluids)

Un fenomeno particolare, conseguibile attraverso l'ingegnerizzazione delle strutture reticolari, è la realizzazione di metamateriali con modulo di taglio nullo, tale che, questi, si comportano alla stregua di un fluido, sia sotto uno sforzo normale di compressione, che rispetto a uno sforzo tangenziale di taglio, pertanto essi vengono anche definiti metafluidi e come tali realizzano le seguenti proprietà [14]: sotto l'applicazione di una pressione uniforme e omogenea sulle sei superfici caratteristiche che generano un cubo di base su tali reticoli, si nota che la variazione volumetrica, dell'elemento preso in esame, è pressoché nulla. Al contrario, applicando uno sforzo di taglio, si evince che la struttura reticolare tende a scorrere senza opporre alcuna resistenza. In questa classe di metamateriali si inserisce il pentamode [14], che permette alla struttura reticolare di conseguire caratteristiche sbalorditive, e la cui teorizzazione e analisi, formulate entrambe negli anni novanta del novecento, hanno trovato conferma solo con lo sviluppo delle tecnologie di additive manufacturing più moderne, in quanto la realizzazione di questo metafluido è molto complessa e

richiede l'utilizzo di stampe molto precise e con elevata risoluzione, come ad esempio le più avanzate tecniche DIW. Nello studio del pentamode è importante introdurre e definire in modo preciso il concetto di modulo di massa, tale che esso è definito come un coefficiente, B , che tiene conto della variazione relativa del volume di una sostanza rispetto una sollecitazione unitaria di compressione o trazione che agisce in modo unitario su tutte le superfici di analisi del corpo preso in esame: nel caso del pentamode, le superfici di esame sono quelle del cubo che approssima, nella maniera più verosimile possibile, il volume occupato dal pentamode nello spazio, tale che si definisce a la lunghezza del lato di tale cubo. Ricordando quanto esposto al paragrafo 2.2.1 riguardo il modulo di elasticità tangenziale, si prende tale parametro per l'analisi degli sforzi di taglio agenti sul pentamode. Prese in analisi le equazioni di legame costitutivo che caratterizzano il metafluido, si evince che il tensore di elasticità per la configurazione del reticolo presa, ha cinque dei sei elementi disposti sulla diagonale nulli e solamente uno non nullo: pertanto si ha un modulo di Poissons pari a $\nu = 0.5$, che associato a un $G = 0$, definisce le caratteristiche ideali secondo cui il metamateriale assume comportamento simile ad un fluido. Dal punto di vista realizzativo e costruttivo del metamateriale si ha che, a causa di una serie di parametri di tolleranza, il manufatto finale sarà certamente caratterizzato da un certo livello di disomogeneità, la quale rappresenta un parametro assai negativo per quanto riguarda le prestazioni fluidiche del reticolo. Ciò è dovuto al fatto che nelle zone che presentano disuniformità di forma, dimensione o densità si localizzano le tensioni portando a rottura o comunque ad un serio danneggiamento della struttura metafluida. Per evitare tale fenomeno, si possono utilizzare tecniche di stampaggio più precise e con maggiore risoluzione, ma essendo caratterizzate anch'esse da una certa tolleranza di lavorazione il problema della disomogeneità, in un modo o nell'altro andrà ripresentandosi; si ricorre, dunque, alla soluzione che prevede l'aumento della viscosità metafluidica, cioè si aumentano le dimensioni degli elementi del pentamode aumentando così la resistenza del manufatto a fenomeni di disomogeneità, ma incrementando allo stesso tempo la resistenza agli sforzi di taglio del reticolo. Tale passaggio alla soluzione reale introduce, pertanto, un modulo di elasticità tangenziale che si cerca di tenere più possibile vicino al valore ideale, ma che comunque non sarà mai uguale a zero. Il comportamento fluido del manufatto preso in esame dipende dal rapporto $\frac{B}{G}$ dove B è il modulo di massa e G il modulo di elasticità tangenziale, tale che il materiale denso naturale che presenta la prestazione migliore è l'oro e ha un rapporto di $\frac{B}{G} = 13$. Per sbloccare il comportamento metafluidico, come avviene per il pentamode, sono richieste prestazioni molto più elevate, tali che $\frac{B}{G} > 10^3$. Si vanno a valutare, in quanto utili allo studio, le caratteristiche geometriche del reticolo del pentamode teorizzate da Milton e Cherkhaev [14]: tale metafluido è caratterizzato da un struttura fondamentale di base che realizza le connessioni nodali, composta da due coni troncati, vincolati tramite incastro assoluto nella loro base di area maggiore, tale che si definisce h , la lunghezza di tale elemento. Idealmente, questi elementi realizzano

connessioni nodali puntiformi o comunque caratterizzate da un ingombro spaziale molto minore rispetto alle dimensioni della struttura a doppio cono (Figure 2.16). La concezione per cui i nodi abbiano dimensioni molto piccole e quasi infinitesime

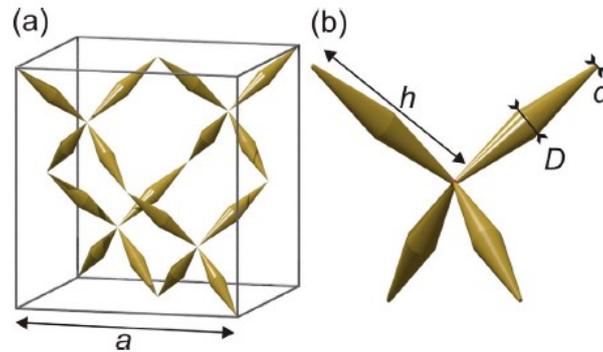


Figure 2.16: nella figura (a) sono mostrate le superfici di esame del cubo che approssima, nella maniera più verosimile possibile, il volume occupato dal pentamode nello spazio, tale che si definisce [a] la lunghezza del lato di tale cubo. Nella figura (b) vengono mostrate le caratteristiche geometriche fondamentali del pentamode [14]

è, tuttavia, una condizione ideale, in quanto essa andrebbe a minare la stabilità strutturale del reticolo; pertanto si rende necessario un sovradimensionamento del punto nodale, con conseguente parziale perdita della struttura tronco-conica e delle caratteristiche metafluidiche del reticolo (Figure 2.17). Si ricordi, inoltre, che se le dimensioni caratteristiche del reticolo scendono sotto il valore di 100 nm, il materiale sblocca il cosiddetto "size effect", andando ad incrementare le proprie prestazioni. Dall'analisi sperimentale di questi reticoli si nota inoltre che le dimensioni assolute del reticolo non influenzano le sue proprietà metafluidiche e statiche in quanto queste sono legate solamente alle caratteristiche geometriche fondamentali derivanti dal doppio tronco di cono e dalle congiunzioni nodali. Per questo motivo l'analisi per una singola cellula fondamentale presenta valori di B e G quasi identici a quelli di un reticolo costituito da una ripetizione ennesima di tale unità di base. Si nota, infine, che mantenendo costante il modulo di Young del materiale che costituisce il reticolo e ingegnerizzando la struttura reticolare per diminuire il coefficiente di Poissons, si ottiene un aumento del valore di $\frac{B}{G}$ pari al 20%, con conseguente aumento delle proprietà metafluidiche.

2.4 Compressibilità

Si definisce compressibilità, la proprietà delle sostanze, a qualunque stato della materia, di variare più o meno il proprio volume, al variare della pressione esterna applicata su di esse [24]: ovviamente, sarà posta l'attenzione su sostanze allo stato solido organizzate in architetture reticolari che caratterizzano la classe dei metamateriali, passando però prima per l'analisi fisica del fenomeno della compressibilità per

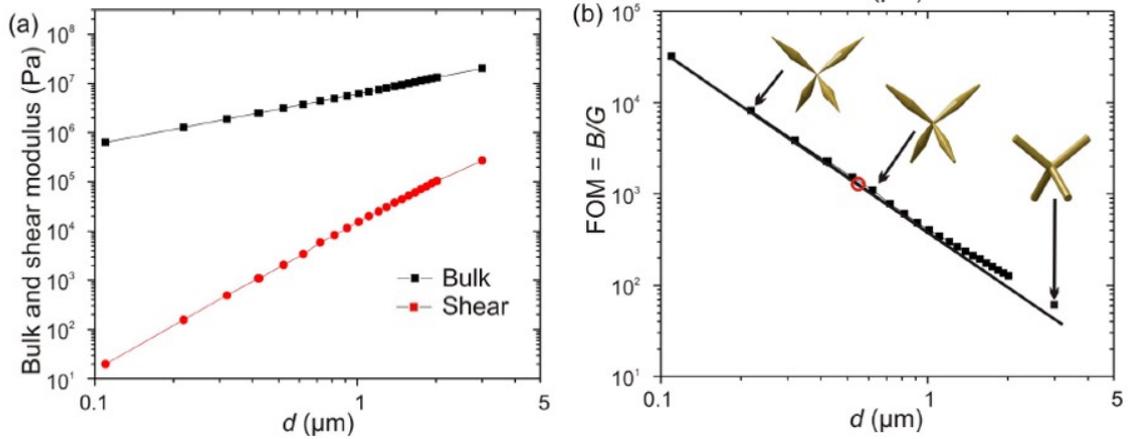


Figure 2.17: il grafico a sx mostra dei valori tipici del modulo di massa e del modulo di elasticità tangenziale (o modulo di taglio) per determinati valori del diametro minore del tronco di cono: notare che all'aumentare del valore d , diminuisce il comportamento metafluidico in quanto decresce il rapporto $\frac{B}{G}$. Il grafico di dx mette in relazione il decremento del rapporto $\frac{B}{G}$, sempre rispetto il valore di d , mettendo anche in evidenza come evolve la geometria caratteristica del pentamode [14]

un materiale solido con architettura non ingegnerizzata [15]. Per un materiale solido naturale la compressibilità genera un fenomenologia sperimentale in cui a seguito dell'applicazione di una pressione esterna a temperatura costante, questo tende a ridurre le proprie dimensioni nella direzione di applicazione del carico. La compressibilità può essere definita in campo lineare L , bidimensionale A , e volumetrico V , tale che:

$$\alpha_L^{(P)} = -\frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial p} \right)_{T=\text{costante}}$$

$$\alpha_A^{(P)} = -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial A}{\partial p} \right)_{T=\text{costante}}$$

$$\alpha_V^{(P)} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T=\text{costante}}$$

dove α_i è il coefficiente di compressibilità, L la lunghezza iniziale, A l'area iniziale, V il volume iniziale, $\frac{\partial L}{\partial p}$ è la variazione della lunghezza rispetto l'applicazione della pressione, $\frac{\partial A}{\partial p}$ è la variazione di area rispetto l'applicazione della pressione e $\frac{\partial V}{\partial p}$ è la variazione di volume rispetto l'applicazione della pressione. La prima equazione vale per una distribuzione lineare, la seconda per una distribuzione di area e la terza per una distribuzione volumetrica. Si noti che, poiché L , A , V , sono costanti in quanto rappresentano le dimensioni iniziali del sistema, per cui, divise per le variazioni delle omologhe grandezze, danno come risultato una ε . Sulla base di queste considerazioni

le equazioni espresse precedentemente divengono:

$$\alpha_L^{(P)} = -\left(\frac{\varepsilon_L}{dp}\right)_{T=\text{costante}}$$

$$\alpha_A^{(P)} = -\left(\frac{\varepsilon_A}{dp}\right)_{T=\text{costante}}$$

$$\alpha_V^{(P)} = -\left(\frac{\varepsilon_V}{dp}\right)_{T=\text{costante}}$$

Generalmente, per i materiali naturali si osserva che la deformazione e la pressione esterna hanno segni opposti, pertanto i coefficienti di compressibilità hanno sempre un valore positivo. Poiché nell'analisi dei metamateriali si cerca sempre di raggiungere delle caratteristiche non ottenibili dagli elementi naturali non lavorati, si generano reticoli che hanno deformazione e pressione con medesimo segno per cui i coefficienti di compressibilità risultano avere un valore negativo. Tale caratteristica si rispecchia nella realtà, in reticoli che a seguito dell'applicazione di uno sforzo di compressione, aumentano la loro dimensione nella direzione di carico [15]. Sapendo che quello che caratterizza un metamateriale è la sua cellula base, si va ad individuare l'unità base che risponde a certe caratteristiche, in questo caso la compressibilità negativa. Si va a porre nello spazio un sistema di riferimento cartesiano con assi $O_{x_1}, O_{x_2}, O_{x_3}$ e lunghezze caratteristiche lungo gli assi individuati, pari a X_1, X_2, X_3 , definendo una cellula base di prima ipotesi su cui sarà svolto un lavoro di affinamento, affinché la specifica richiesta venga sempre più rispettata. Nello studio di ciò, risultano avere particolare importanza il numero e la forma delle aste di collegamento che la cellula base deve realizzare, la natura dei giunti, e gli angoli che si formano tra le varie parti geometriche del reticolo. Per compiere un'analisi sufficiente, basta semplicemente conoscere il numero di aste, la loro lunghezza e morfologia e gli angoli caratteristici che queste formano in una configurazione data. Sulla base di tale ipotesi, si possono definire le dimensioni caratteristiche della cellula base rispetto la lunghezza delle aste di giunzione (l_i) e gli angoli che queste formano (θ_i):

$$X_1 = X_1(l_1, l_2, \dots, l_m, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n)$$

$$X_2 = X_2(l_1, l_2, \dots, l_m, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n)$$

$$X_3 = X_3(l_1, l_2, \dots, l_m, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n)$$

Si applichino i carichi, vicendevolmente, nella direzioni $O_{x_1}, O_{x_2}, O_{x_3}$, ricordando le leggi espresse per un materiale ortotropo al paragrafo 2.2.1, e analizzando il fatto che il metamateriale può essere dominato da un comportamento di stretching o di bending, si vanno ad ottenere le equazioni statiche che legano tensione e deformazione. Nel caso il metamateriale sia dominato da un comportamento di stretching queste risultano essere quelle espresse in (Figure 2.18). Mentre nel caso di reticolo bend-dominated, risultano essere quelle espresse in (Figure 2.19). Sulla base di ciò, si

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_1^{[1]} &= \frac{1}{X_1} \left(\frac{\partial X_1}{\partial l_1} dl_1^{[1]} + \frac{\partial X_1}{\partial l_2} dl_2^{[1]} + \dots + \frac{\partial X_1}{\partial l_m} dl_m^{[1]} \right) \\
 \varepsilon_2^{[1]} &= \frac{1}{X_2} \left(\frac{\partial X_2}{\partial l_1} dl_1^{[1]} + \frac{\partial X_2}{\partial l_2} dl_2^{[1]} + \dots + \frac{\partial X_2}{\partial l_m} dl_m^{[1]} \right) \\
 \varepsilon_3^{[1]} &= \frac{1}{X_3} \left(\frac{\partial X_3}{\partial l_1} dl_1^{[1]} + \frac{\partial X_3}{\partial l_2} dl_2^{[1]} + \dots + \frac{\partial X_3}{\partial l_m} dl_m^{[1]} \right) \\
 \varepsilon_1^{[2]} &= \frac{1}{X_1} \left(\frac{\partial X_1}{\partial l_1} dl_1^{[2]} + \frac{\partial X_1}{\partial l_2} dl_2^{[2]} + \dots + \frac{\partial X_1}{\partial l_m} dl_m^{[2]} \right) \\
 \varepsilon_2^{[2]} &= \frac{1}{X_2} \left(\frac{\partial X_2}{\partial l_1} dl_1^{[2]} + \frac{\partial X_2}{\partial l_2} dl_2^{[2]} + \dots + \frac{\partial X_2}{\partial l_m} dl_m^{[2]} \right) \\
 \varepsilon_3^{[2]} &= \frac{1}{X_3} \left(\frac{\partial X_3}{\partial l_1} dl_1^{[2]} + \frac{\partial X_3}{\partial l_2} dl_2^{[2]} + \dots + \frac{\partial X_3}{\partial l_m} dl_m^{[2]} \right) \\
 \varepsilon_1^{[3]} &= \frac{1}{X_1} \left(\frac{\partial X_1}{\partial l_1} dl_1^{[3]} + \frac{\partial X_1}{\partial l_2} dl_2^{[3]} + \dots + \frac{\partial X_1}{\partial l_m} dl_m^{[3]} \right) \\
 \varepsilon_2^{[3]} &= \frac{1}{X_2} \left(\frac{\partial X_2}{\partial l_1} dl_1^{[3]} + \frac{\partial X_2}{\partial l_2} dl_2^{[3]} + \dots + \frac{\partial X_2}{\partial l_m} dl_m^{[3]} \right) \\
 \varepsilon_3^{[3]} &= \frac{1}{X_3} \left(\frac{\partial X_3}{\partial l_1} dl_1^{[3]} + \frac{\partial X_3}{\partial l_2} dl_2^{[3]} + \dots + \frac{\partial X_3}{\partial l_m} dl_m^{[3]} \right)
 \end{aligned}$$

Figure 2.18: gli apici [1], [2], [3], individuano la direzione di applicazione del carico, tale che per [1], il carico è applicato esclusivamente nella direzione dell'asse O_{x_1} (analogamente per le altre direzioni) [15]

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_1^{[1]} &= \frac{1}{X_1} \left(\frac{\partial X_1}{\partial \theta_1} d\theta_1^{[1]} + \frac{\partial X_1}{\partial \theta_2} d\theta_2^{[1]} + \dots + \frac{\partial X_1}{\partial \theta_n} d\theta_n^{[1]} \right) \\
 \varepsilon_2^{[1]} &= \frac{1}{X_2} \left(\frac{\partial X_2}{\partial \theta_1} d\theta_1^{[1]} + \frac{\partial X_2}{\partial \theta_2} d\theta_2^{[1]} + \dots + \frac{\partial X_2}{\partial \theta_n} d\theta_n^{[1]} \right) \\
 \varepsilon_3^{[1]} &= \frac{1}{X_3} \left(\frac{\partial X_3}{\partial \theta_1} d\theta_1^{[1]} + \frac{\partial X_3}{\partial \theta_2} d\theta_2^{[1]} + \dots + \frac{\partial X_3}{\partial \theta_n} d\theta_n^{[1]} \right) \\
 \varepsilon_1^{[2]} &= \frac{1}{X_1} \left(\frac{\partial X_1}{\partial \theta_1} d\theta_1^{[2]} + \frac{\partial X_1}{\partial \theta_2} d\theta_2^{[2]} + \dots + \frac{\partial X_1}{\partial \theta_n} d\theta_n^{[2]} \right) \\
 \varepsilon_2^{[2]} &= \frac{1}{X_2} \left(\frac{\partial X_2}{\partial \theta_1} d\theta_1^{[2]} + \frac{\partial X_2}{\partial \theta_2} d\theta_2^{[2]} + \dots + \frac{\partial X_2}{\partial \theta_n} d\theta_n^{[2]} \right) \\
 \varepsilon_3^{[2]} &= \frac{1}{X_3} \left(\frac{\partial X_3}{\partial \theta_1} d\theta_1^{[2]} + \frac{\partial X_3}{\partial \theta_2} d\theta_2^{[2]} + \dots + \frac{\partial X_3}{\partial \theta_n} d\theta_n^{[2]} \right) \\
 \varepsilon_1^{[3]} &= \frac{1}{X_1} \left(\frac{\partial X_1}{\partial \theta_1} d\theta_1^{[3]} + \frac{\partial X_1}{\partial \theta_2} d\theta_2^{[3]} + \dots + \frac{\partial X_1}{\partial \theta_n} d\theta_n^{[3]} \right) \\
 \varepsilon_2^{[3]} &= \frac{1}{X_2} \left(\frac{\partial X_2}{\partial \theta_1} d\theta_1^{[3]} + \frac{\partial X_2}{\partial \theta_2} d\theta_2^{[3]} + \dots + \frac{\partial X_2}{\partial \theta_n} d\theta_n^{[3]} \right) \\
 \varepsilon_3^{[3]} &= \frac{1}{X_3} \left(\frac{\partial X_3}{\partial \theta_1} d\theta_1^{[3]} + \frac{\partial X_3}{\partial \theta_2} d\theta_2^{[3]} + \dots + \frac{\partial X_3}{\partial \theta_n} d\theta_n^{[3]} \right)
 \end{aligned}$$

Figure 2.19: gli apici [1], [2], [3], individuano la direzione di applicazione del carico, tale che per [1], il carico è applicato esclusivamente nella direzione dell'asse O_{x_1} (analogamente per le altre direzioni) [15]

vanno a valutare il modulo di elasticità normale e il coefficiente di Poissons rispetto l'applicazione del carico nella varie direzioni; si presenta l'analisi per direzione di carico lungo la direzione dell'asse O_{x_1} (i procedimenti e i passaggi sono analoghi per le altre direzioni di carico), per cui risultano valide le equazioni:

$$E_1 = \frac{\sigma^{[1]}}{\varepsilon_1^{[1]}}$$

$$\nu_{12} = -\frac{\varepsilon_2^{[1]}}{\varepsilon_1^{[1]}}$$

$$\nu_{13} = -\frac{\varepsilon_3^{[1]}}{\varepsilon_1^{[1]}}$$

dove E_1 è il modulo di elasticità normale rispetto la direzione di carico O_{x_1} , $\sigma^{[1]}$ è la tensione applicata nella direzione di carico O_{x_1} , $\varepsilon_1^{[1]}$ è la deformazione subita nella direzione di carico O_{x_1} , $\varepsilon_2^{[1]}$ è a deformazione subita trasversalmente associata al relativo coefficiente di Poissons ν_{12} per effetto del carico applicato in direzione O_{x_1} e $\varepsilon_3^{[1]}$ è a deformazione subita trasversalmente associata al relativo coefficiente di Poissons ν_{13} per effetto del carico applicato in direzione O_{x_1} . Sulla base di tali equazioni, si va ad analizzare il coefficiente di compressibilità lineare in quanto è stata supposta l'applicazione di una variazione di pressione coincidente con lo sforzo normale in tale direzione, tale che lo stress risulta essere monodimensionale, dimostrando, dunque, la correttezza dell'utilizzo della compressibilità lineare che può essere espressa nelle seguenti forme:

$$\alpha_1^{[P]} = -\left(\frac{\varepsilon_1^{[1]} + \varepsilon_1^{[2]} + \varepsilon_1^{[3]}}{dp}\right)_{T=\text{costante}}$$

$$\alpha_1^{[P]} = \frac{1}{E_1} - \left(\frac{\nu_{21}}{E_2} + \frac{\nu_{31}}{E_3}\right)$$

Dalle equazioni della compressibilità lineare lungo le tre direzioni di carico si possono ricavare le equazioni della compressibilità di area e volumetrica semplicemente sommando le compressibilità rispettivamente lungo le due o tre direzioni di carico. Si va ora a valutare un esempio di metamateriale stretch-dominated e bend-dominated con compressibilità negativa. Si parta con l'analisi di un reticolo stretch-dominated: si possono avere metamateriali con giunti a cerniera che permettono una rotazione rigida attorno al giunto senza incorrere in momenti flettenti, oppure si possono avere reticoli i cui giunti sono caratterizzati da scanalature che permettono la traslazione delle aste rispetto il vincolo a "manicotto" che si genera. Nel primo caso si nota come all'aumentare della pressione esterna, il sistema evolva in maniera tale da aumentare le proprie dimensioni rispetto la direzione di carico (Figure 2.20). Per quanto concerne i reticoli bend-dominated, l'analisi viene eseguita rispetto la rotazione di una cellula base del reticolo: si porta come esempio il reticolo ad elongazione triangolare (Figure 2.21). Si nota che per tale reticolo, a seguito dell'applicazione

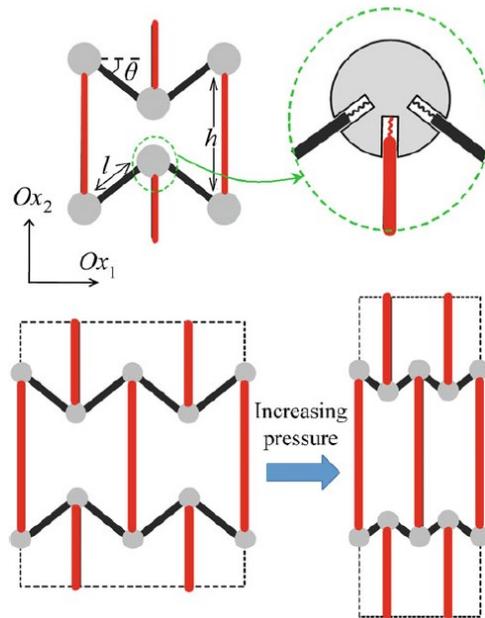


Figure 2.20: in figura si nota un reticolo stretch-dominated, con giunti che realizzano una condizione cinematica per cui le aste possono scorrere rispetto al vincolo esercitato, ciò determina, a seguito di un carico di compressione, la traslazione delle aste rispetto al giunto e la realizzazione di un coefficiente di compressibilità negativo [15]

di un carico di compressione, l'unità di base compie una rotazione rigida tale da conferire una compressibilità negativa, ciò è dovuto all'aumento della diagonale minore dell'area vuota a rombo.

2.5 Capacità di assorbire energia legata alla rigidità del modello

In questo paragrafo verrà trattata dapprima l'analisi matematico-fisica che sta dietro l'assorbimento di energia di un corpo in fase di "bulk" e verrà, poi, specificato l'argomento allo studio dei metamateriali e dei reticoli volti ad ottimizzare questa caratteristica, ponendo particolare attenzione ai fenomeni di danneggiamento come l'instabilità elastica degli organi di congiunzione, valutando i limiti del modello reticolare che può essere realizzato.

2.5.1 Energia di assorbimento e diagrammi di Hooke

Prima di affrontare l'argomento riferito allo studio di reticoli caratteristici che ottimizzano questa proprietà, si introduce la fenomenologia del modello e i criteri matematici di valutazione dello stesso. La valutazione dell'energia di assorbimento per un materiale in fase di "bulk" viene eseguita tramite i diagrammi di Hooke che forniscono un'interpretazione grafico-qualitativa del fenomeno (Figure 2.22). Definito

2.5 Capacità di assorbire energia legata alla rigidità del modello

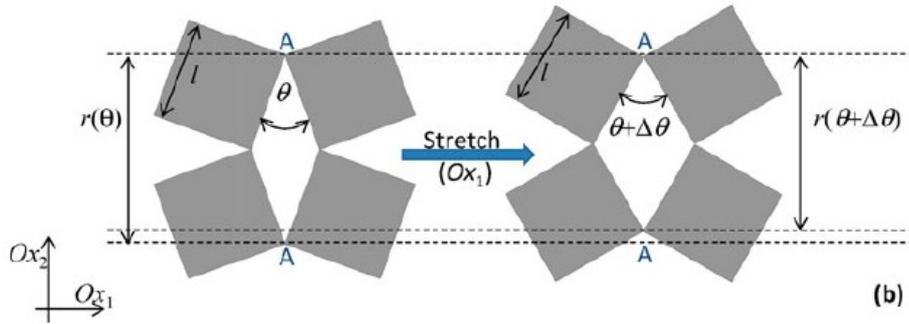


Figure 2.21: si nota come a seguito di una variazione di pressione in direzione O_{x_1} il reticolo tende ad aumentare la propria dimensione in tale direzione, pertanto il metamateriale consegue un coefficiente di compressibilità negativo [15]

il lavoro come il prodotto scalare tra la forza e lo spostamento, si ha che l'area della parte di grafico che sottende alla curva forza-spostamento (già presentata al paragrafo 2.2.1, si ricordi che il grafico presentato è valido per una prova di trazione monoassiale) coincide proprio con esso. Tale approssimazione risulta, tuttavia, valida solo se tutte le forze che agiscono sul corpo sono di tipo conservativo. Preso, dunque, in considerazione il lavoro compiuto per deformare un'unità di volume del provino, si può definire un parametro denominato energia di deformazione elastica, che ha le dimensioni di un lavoro specifico ed è espressa come:

$$\xi_{de}(\varepsilon) = \mathcal{L}(\varepsilon)$$

$\xi_{de}(\varepsilon)$ prende il nome di energia di deformazione elastica e rappresenta l'energia necessaria a deformare il corpo in campo elastico, tale che essendo una deformazione di natura elastica, essa sarà recuperata al rilascio della forza che la genera, con conseguente recupero energetico. Nel caso in cui il corpo preso in esame presentasse un comportamento elastico lineare, l'area sottesa alla curva risulta essere l'area di un triangolo e la formulazione dell'energia di deformazione elastica risulta essere:

$$\xi_{de}(\varepsilon) = \frac{1}{2} \sigma \varepsilon$$

dove σ è lo sforzo esercitato per far avvenire la deformazione ε . Integrando tale risultato con le equazioni di legame costitutivo espresse mediante la legge di Hooke (presentata al paragrafo 2.2.1) si ottiene che:

$$\xi_{de}(\varepsilon) = \frac{1}{2} E \varepsilon^2$$

Ciò pone in evidenza come tensione e deformazione crescano insieme gradualmente durante il processo di carico. Si va ora a generalizzare l'analisi al caso tridimensionale, tale che le σ e le ε generano una componente di lavoro lungo le direzioni normali, e le

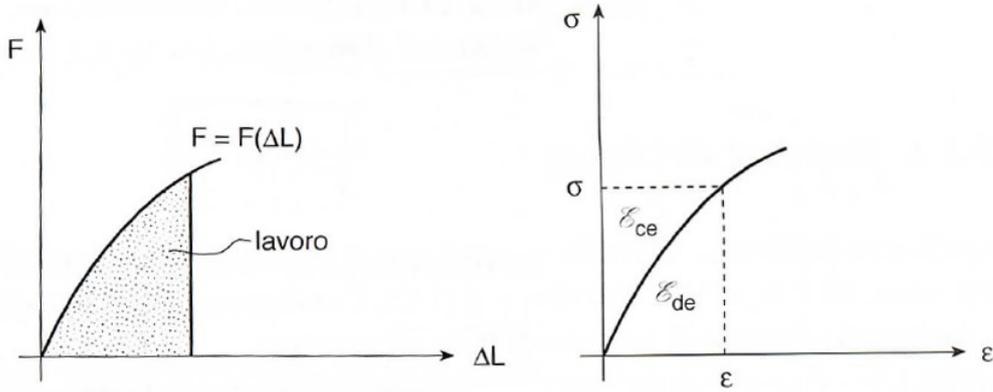


Figure 2.22: nella figura di sx viene mostrato il grafico che mette in relazione la variazione di una dimensione del corpo in stato di "bulk", rispetto la forza applicata dall'esterno per far avvenire tale variazione, tale che si definisce lavoro compiuto per far avvenire la trasformazione, l'area compresa tra la curva e l'asse delle ascisse. Qualora si andasse a valutare il grafico attraverso i suoi valori nominali ($\varepsilon; \sigma$), si ottiene il grafico a dx, che presenta considerazioni analoghe rispetto il grafico di sx, tale che questi si differenziano per le unità di misura: nel secondo caso (figura di dx), infatti, l'area sottesa alla curva presenta le dimensioni di un lavoro specifico [12]

τ e le γ generano una componente di lavoro lungo le direzioni tangenziali. Valutando per questa casistica il lavoro specifico, si ottiene la seguente formulazione differenziale valida per piccoli spostamenti in campo elastico:

$$d\mathcal{L} = \sigma_x d\varepsilon_x + \sigma_y d\varepsilon_y + \sigma_z d\varepsilon_z + \tau_{xy} d\gamma_{xy} + \tau_{xz} d\gamma_{xz} + \tau_{yz} d\gamma_{yz}$$

dove le σ_i sono gli sforzi normali per avvenire le deformazioni volumetriche ε_i , mentre le τ_{jk} sono gli sforzi tangenziali per far avvenire le deformazioni di forma γ_{jk} . Come espresso per il caso monodimensionale, si ha che, se si è in campo lineare elastico l'espressione diviene:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} [\sigma_x \varepsilon_x + \sigma_y \varepsilon_y + \sigma_z \varepsilon_z + \tau_{xy} \gamma_{xy} + \tau_{xz} \gamma_{xz} + \tau_{yz} \gamma_{yz}]$$

Mettendo a sistema con l'equazione di legame costitutivo, la formulazione diventerà la seguente:

$$\xi_{de}(\varepsilon) = \frac{1}{2} \mathbf{T} \times D[\mathbf{T}] = \frac{1}{2} C[\mathbf{E}] \times \mathbf{E}$$

dove sono state espresse: con C e con D rispettivamente la matrice di deformabilità e la sua trasposta, con \mathbf{T} il tensore di tensione e con \mathbf{E} il tensore di deformazione.

2.5.2 Influenza della rigidità sull'energia assorbita durante la deformazione e recupero della forma a seguito del rilascio del carico

Per un metamateriale la rigidità del reticolo può essere ingegnerizzata in base all'applicazione strutturale che questo deve compiere. Definita una rigidità relativa alle caratteristiche geometriche del reticolo e al materiale di cui questo è composto, si eseguono una serie di prove sperimentali per la valutazione del comportamento del metamateriale rispetto un carico esterno di compressione. Tali prove possono essere eseguite su modelli che possono avere scale differenti, passando dalla macroscale su un reticolo dell'ordine di grandezza del millimetro, alla nanoscale con ordine di grandezza intorno ai 100 nm, in questo ultimo caso si sblocca il "size effect" consentendo al reticolo l'ottenimento di prestazioni superiori. I test che vengono effettuati per lo studio della curva di compressione a vari cicli di carico seguono le stesse metodologie sperimentali utilizzate per i materiali in condizioni di "bulk". La differenza sostanziale risiede nel fatto che per la caratterizzazione del comportamento di un materiale rispetto una forza di compressione, vengono usati, in base all'ordine di grandezza a cui viene eseguita la prova, sistemi di monitoraggio ottici [5] di varia tipologia. Alle scale maggiori risultano essere videocamere ad alta definizione, mentre alle scale minori sono microscopi ottici ad elevata risoluzione. Poiché di particolare interesse, si prendano in analisi tre reticoli in nanoscale [16]. Il primo reticolo risulta avere travi di connessione tubolari, con spessore del tubo di 20 nm realizzate attraverso un processo di coating in Al_2O_3 , il secondo reticolo caratterizzato da materiale polimerico rivestito con il medesimo coating di ossido di alluminio presentato poc'anzi, il terzo reticolo, è invece caratterizzato da travi polimeriche piene, prive di qualsiasi tipo di coating. Su tali reticoli vengono eseguite delle prove di compressione [16], tale che il metamateriale preso in esame sarà soggetto a diversi cicli di carico e scarico, determinando così un ciclo di isteresi, in cui si misurano con celle di carico le forze impresse (nell'ordine del mN) e attraverso la microscopia ottica e sensori ottici, la variazione di altezza impartita. Ovviamente, le diverse tipologie di reticolo presentate, rispondono in maniera differente a tali cicli e, soprattutto, al rilascio della forza si notano comportamenti totalmente diversi (Figure 2.23).

Si noti, infatti, che i reticoli, al momento del rilascio del carico, presentano una netta differenziazione rispetto la geometria e la quantificazione del danno. Definita "recoverability" [16], la capacità di un qualsiasi corpo di ripristinare le sue condizioni iniziali a seguito del rilascio del carico impartito ad esso, si ha che il reticolo formato da nanotubi di Al_3O_2 , e in generale ogni reticolo caratterizzato da una struttura tubolare, presenta un'elevata capacità di ripristino della geometria iniziale. Si nota sperimentalmente che applicando uno sforzo di compressione pari al 50 % della tensione di rottura, il reticolo, al rilascio del carico, assume una configurazione simile fino al 98% alla configurazione iniziale dello stesso. Ovviamente le due geometrie non saranno perfettamente coincidenti a causa dell'insinuarsi di fenomeni

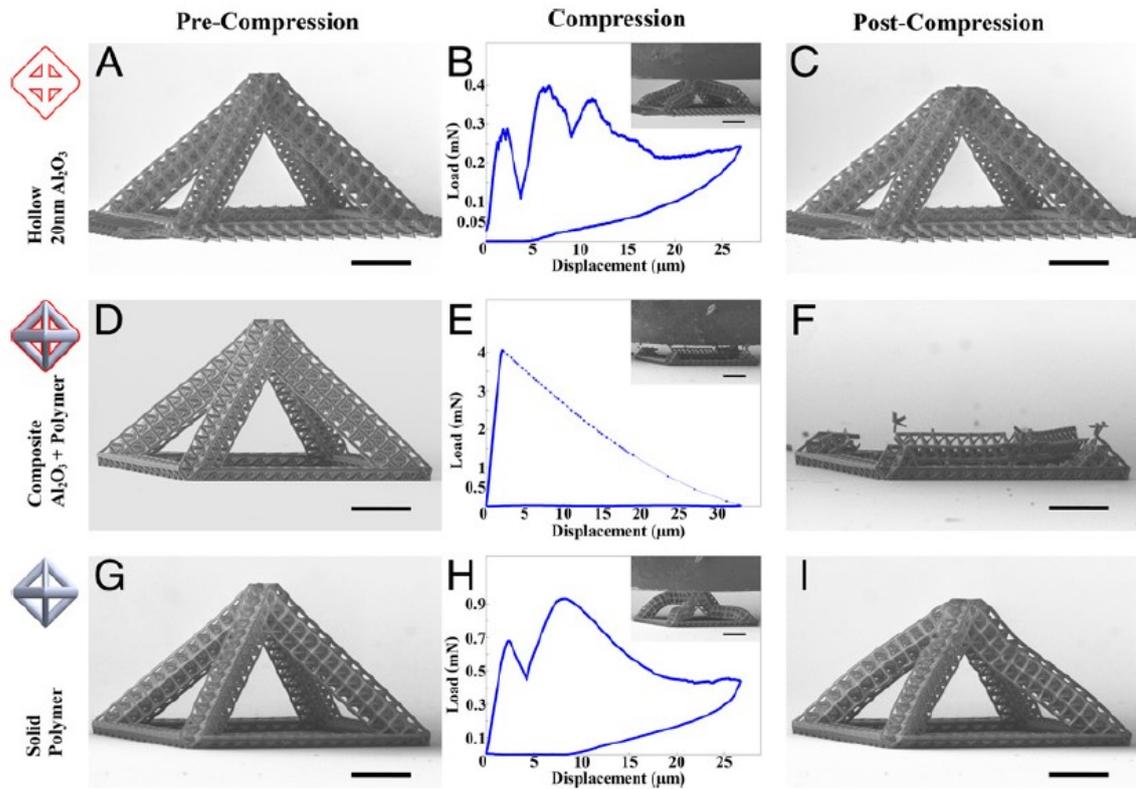


Figure 2.23: le figure A, D, G, presentano le tipologie di reticolo analizzate, in particolare partendo dall'alto verso il basso, reticolo formato da nanotubi di Al_3O_2 , successivamente un reticolo pieno a matrice polimerica ricoperto con un coating in Al_3O_2 , e per finire un reticolo in matrice polimerica piena. Le figure B, E, D rappresentano l'andamento del ciclo di carico e scarico rispetto una forza esterna di compressione. Le figure C, F, I, rappresentano le condizioni del reticolo a seguito dello scarico delle forze: per il primo e il terzo reticolo, è stata applicata, durante la prova, una tensione pari al 50% della tensione di rottura tale che allo scarico della tensione si nota che, seppur con quantificazioni del danno diverse, essi ritornano a una condizione prossima a quella iniziale; per il secondo reticolo applicando una tensione pari al 65% della tensione di rottura, si nota come questo incorra in fenomeni quali instabilità elastica, che ne determinano un danneggiamento catastrofico [16]

2.5 Capacità di assorbire energia legata alla rigidità del modello

di danneggiamento, quali snervamento di una trave soggetta a instabilità elastica e cedimenti a livello dei nodi in cui si verifica accumulo di tensione. Si prenda dunque in esame un metamateriale composto da nanotubi, tali che questi realizzano un reticolo a un certo ordine di grandezza, ipotizzando che le scale gerarchiche siano due: la prima detta del primo ordine rappresenta la cella base con cui sono costruite le geometrie del secondo ordine (in questi casi, in cui la deformazione del reticolo e l'assorbimento e rilascio di energia elastica sono i parametri fondamentali, si cercherà di lavorare con celle base bend-dominated in quanto meno rigide). Il danneggiamento del reticolo avviene, in primis, sui nodi con l'instaurarsi di nanocricche e, alla scala gerarchica del primo ordine, su quei nanotubi che assolvono alla caratteristica di puntoni diretti lungo la direzione delle geometrie caratteristiche del secondo ordine. Tali elementi saranno soggetti a fenomeni di snervamento concomitanti a quelli instabilità elastica e la trave rimarrà inflessa a seguito del rilascio del carico. I fenomeni di instabilità generati al primo ordine caratterizzeranno zone del reticolo del secondo ordine che saranno soggette ad una certa inflessione senza tuttavia incorrere in fenomeni di danneggiamento evidenti, tale che sarà più che altro l'analisi del danneggiamento al primo ordine a determinare il danneggiamento agli ordini superiori. Si osserva che, i nanotubi delle celle del primo ordine che non vanno in compressione, non evidenziano fenomeni di instabilità elastica, rimangono completamente intatti durante la prova. Poiché la maggior parte dei nanotubi del primo ordine, non va in compressione, si avrà che rispetto l'applicazione del carico il danno sarà minimo ed il reticolo presenterà un'elevatissima "recoverability". La capacità di ripristinare le caratteristiche geometriche iniziali del reticolo, a seguito dell'applicazione di un carico di compressione, è molto marcata nei reticoli formati da nanotubi. Tuttavia, anche i reticoli formati da travi piene possono realizzare tale proprietà, seppur con un'efficienza minore, tale che i metamateriali soggetti a compressione a seguito del rilascio del carico assumono caratteristiche geometriche pari a circa il 75-90 % di quelle del reticolo di partenza. La differenza è che il danneggiamento è dovuto in questo caso a fenomeni marcati sia al primo che al secondo ordine della scala gerarchica. Per quanto riguarda reticoli compositi formati da una matrice polimerica a cui è applicato un coating si nota che anche al secondo ordine della scala gerarchica, si genera un danneggiamento catastrofico del reticolo, che porta alla frattura degli elementi che lo costituiscono, determinando prestazioni rispetto la "recoverability" davvero molto basse. Per quanto sia stata presentata tra i fenomeni di danneggiamento, l'instabilità elastica porta a un danno nel reticolo solo nel momento in cui la trave inflessa sia anche soggetta ad una tensione maggiore o uguale allo snervamento equivalente, tale che la trave rimane in una condizione deformata, per cui al rilascio del carico non ritorna alla sua condizione iniziale. Pertanto sono proprio i fenomeni di instabilità e la particolare geometria del reticolo a far sì che questo riesca ad assorbire e rilasciare energia elastica, consentendogli la possibilità di ristabilire in maniera quanto più prossima la condizione iniziale (pre-carico). Occorre però tenere in considerazione gli effetti che l'inflessione dei frame di congiunzione agli ordini di grandezza inferiori, provocano

agli ordini di grandezza superiori [32]. Macroscopicamente, si notano delle rotazioni della struttura macroscopica, generate dai momenti flettenti che si sviluppano sui nodi in risposta ai fenomeni di instabilità elastica agli ordini inferiori, determinando, a seguito dell'applicazione di un carico di compressione, oltre che a una variazione di altezza, anche una rotazione del metamateriale. Un'altra metodologia per realizzare un metamateriale con la caratteristica di assorbire energia, è l'ingegnerizzazione della struttura affinché questa assuma una caratteristica bistabile tale che, a seguito del verificarsi dei fenomeni di instabilità, la geometria passa da una configurazione stabile ad un certo livello energetico a una configurazione stabile tipica di un livello energetico superiore, caratterizzato dall'applicazione dall'esterno di una forza di compressione [32]. Un esempio di reticolo che assorbe energia in campo elastico dominato da un comportamento bend-dominated e che si basa sui fenomeni di instabilità, è quello caratterizzato da un materiale elastomerico che presenta fori di forma circolare (Figure 2.24), tale che esso può essere visto come una matrice di nodi rigidi connessi da travi deformabili [17]. Le parti piene di tale metamateriale

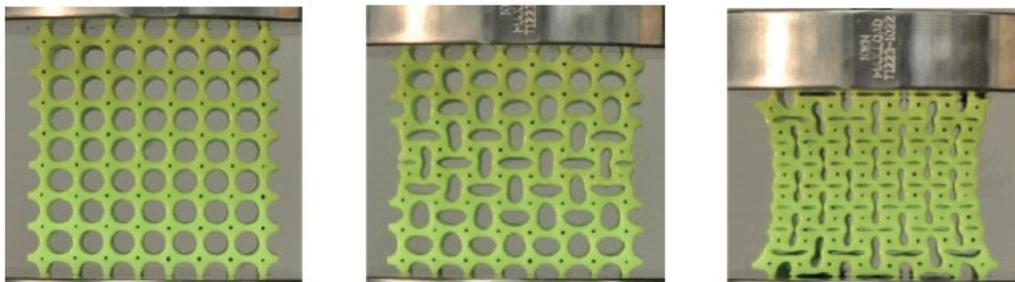


Figure 2.24: prova di compressione effettuata su un reticolo elastomerico, in cui l'instabilità elastica delle componenti piene si verifica a valori di forza molto bassi: ciò comporta un'estrema deformabilità e assorbimento dell'energia. Poiché i valori di forza applicati sono piuttosto bassi e poiché i materiali elastomerici possono conseguire ingenti deformazioni in campo plastico, il reticolo non subirà danneggiamento e al rilascio del carico ritornerà alla condizione iniziale, liberando l'intera energia elastica accumulata nella deformazione [17]

sono soggette, a seguito di un carico di compressione, a fenomeni di instabilità, tale che la configurazione deformata presenterà una variazione geometrica, visibile nel passaggio della configurazione delle parti forate da cilindri a base circolare a cilindri base ellittica, tale che l'eccentricità delle ellissi è crescente e direttamente proporzionale all'aumento della forza di compressione applicata. Al rilascio del carico il reticolo recupererà la sua condizione iniziale, in quanto, essendo esso caratterizzato da un materiale elastomerico, sarà contraddistinto da alte prestazioni nel campo della deformazione elastica, tale che non si instaurano fenomeni di danno. Ovviamente, poiché durante la prova, a seguito delle deformazioni geometriche subite dal reticolo, varia a rigidità dello stesso, si ha che nel grafico di compressione la parte di curva con caratteristiche elastiche presenta un andamento non lineare ma frastagliato.

2.6 Capacità elettromagnetiche dei metamateriali

La trattazione di questa sezione sarà eseguita in maniera qualitativa, presentando il comportamento e alcune realizzazioni di reticoli caratteristici, senza indagare e approfondire le cause che generano un determinato fenomeno. Così come l'ingegnerizzazione della struttura influenza le proprietà meccaniche, anche le proprietà elettromagnetiche saranno soggette a tale studio per ottenere proprietà inusuali non raggiungibili con i materiali in fase di "bulk" presenti in natura, tale che questi ultimi presentano indici, quali la permeabilità elettrica e magnetica e il coefficiente di rifrazione, tutti positivi, mentre i materiali ingegnerizzati li presentano negativi e generano, anche, fenomeni insoliti come l'effetto Doppler inverso [18]. Si approfondiranno ora le caratteristiche elettromagnetiche legate all'ottica e volte all'ottenimento di proprietà uniche. Con i comuni materiali ottici utilizzati, come il vetro o i cristalli, si ha che la direzione della luce che attraversa il mezzo materiale, il quale generalmente presenta densità maggiore rispetto al mezzo esterno, tende a convergere rispetto la normale al punto di incidenza, tale che il coefficiente di rifrazione è positivo. Con l'utilizzo di metamateriali si ottiene un coefficiente di rifrazione negativo [18], in cui la direzione del raggio luminoso tende a divergere rispetto la normale tracciata sul punto di incidenza (Figure 2.25).

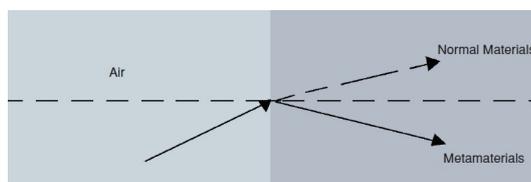


Figure 2.25: si nota come per un materiale ottico comune nel passaggio da un mezzo più denso a uno meno denso la direzione del raggio luminoso tenda ad avere un'inclinazione minore rispetto la normale. Al contrario per un metamateriale si ha una caratteristica di piegatura del raggio luminoso tale da determinare un coefficiente di rifrazione negativo [18]

Tale proprietà può essere sfruttata per la realizzazione di super-lenti, che consentono una risoluzione molto superiore rispetto alla più sofisticata lente piena in materiale ottico [18]. Infatti, lenti derivanti dai metamateriali consentono di focalizzare (Figure 2.26) la luce in un'area minore rispetto quella del quadrato avente per lato la lunghezza d'onda del fascio luminoso utilizzato, consentendo di raggiungere una risoluzione doppia rispetto un microscopio che utilizza lenti classiche.

Per quanto riguarda l'analisi dei metamateriali con permeabilità magnetica (μ) ed elettrica (ε) negative, si ha che l'influenza di tale caratteristica, va a condizionare le equazioni di Maxwell. Queste in condizioni non stazionarie in presenza di materia, sono caratterizzate da quattro equazioni caratteristiche, una equazione di continuità, più due condizioni al contorno:

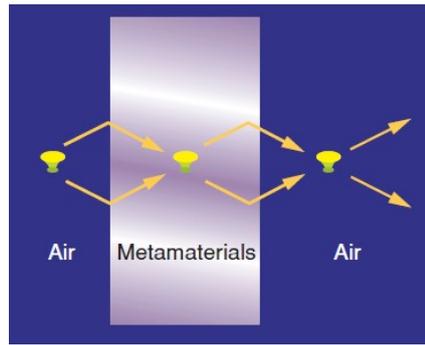


Figure 2.26: lente in metamateriale, tale che il coefficiente di rifrazione negativo, consente di focalizzare la luce, ottenendo una risoluzione elevatissima [18]

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \vec{J}_c + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

$$\operatorname{div} \vec{J}_c + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E}$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H}$$

Dove E è il campo elettrico nel vuoto, D è il campo elettrico in presenza di un mezzo materiale, ρ è la densità di carica, B è il campo magnetico nel vuoto, H è il campo magnetico in presenza di un mezzo materiale, μ è la permeabilità magnetica e J_c è la densità di corrente. Le equazioni assumono tutte segno negativo [18], contrariamente a quanto avviene per materiali con struttura non ingegnerizzata. Ciò implica che i fenomeni ondulatori assumono un comportamento tale per cui i fenomeni d'onda hanno caratteristiche opposte rispetto le onde che si propagano nei comuni mezzi materiali, tale che fenomeni come l'effetto Doppler acquisiscono comportamento opposto rispetto la consueta fenomenologia. Un particolare reticolo che presenta queste caratteristiche è quello realizzato da W. Ziolkowsky e dai suoi collaboratori [18]. Esso è formato da anelli disposti su strisce parallele che presentano tagli, tale

2.6 Capacità elettromagnetiche dei metamateriali

che ogni singolo anello risulta aperto, agendo da dispositivi che genera risonanza. Essi sono accoppiati ad un cavo di rame (Figure 2.27), tale che stimolando il sistema con una corrente elettrica, questo assume coefficienti di permeabilità magnetica e elettrica negativi, rispetto una sollecitazione esterna. Un'interessante applicazione

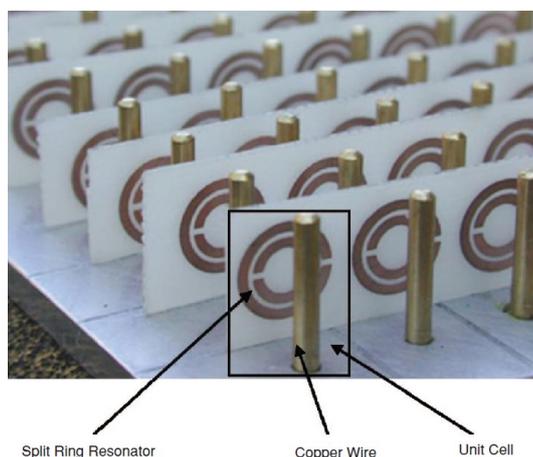


Figure 2.27: tale reticolo, sviluppato da W. Ziolkowsky presenta coefficienti di permeabilità magnetica ed elettrica negativi [18]

di metamateriali con proprietà elettro-magnetiche, è quella riguardante i metodi di camouflage [19]. Questi vengono realizzati attraverso un metamateriale a strati a differente geometria e con differenti proprietà, tale che qualsiasi corpo ricoperto con tale reticolo risulta invisibile ai laser, nell'infrarosso e alle onde radio dei radar. Questi reticoli sono composti nello specifico da un metamateriale caratterizzato da più ordini gerarchici, che vanno dalla nanoscala al millimetro, in modo che osservando il metamateriale dall'esterno verso l'interno, la geometria caratteristica di questo varia via via che si scende in profondità (Figure 2.28). In particolare, il primo strato è caratterizzato da una metasuperficie (AMMA, all-metallic metasurface array), generata attraverso una matrice metallica le cui strutture del primo ordine sono nella scala del nanometro per andare poi a formare strutture agli ordini superiori sempre organizzate in reticoli dello stesso tipo, tale che essa assolve alla funzione di schermatura rispetto alle radiazioni nell'infrarosso emesse dal materiale sottostante. Inoltre, riflette le radiazioni laser incidenti perpendicolarmente, in quattro direzioni con orientazione spaziale differente rispetto l'onda incidente, riuscendo a riflettere e dissipare raggi laser solamente di una determinata frequenza. Le onde radio verranno invece assorbite e elaborate dagli strati successivi alla metasuperficie, tali che questi saranno caratterizzati dall'alternanza di strati di FR4 (materiale utilizzato per la realizzazione di schede elettroniche nel campo della prototipazione, tale che esso risulta poco conduttivo e ignifugo) e materiali metallici conduttivi.

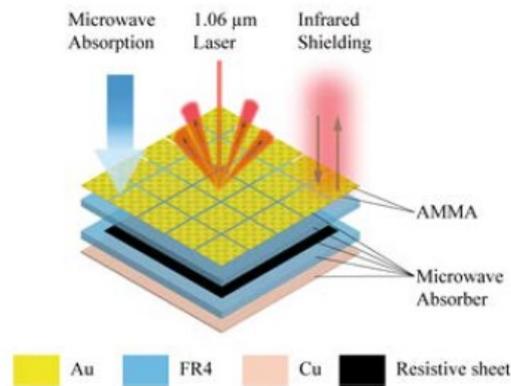


Figure 2.28: il metamateriale presentato espleta una funzione di camouflage rispetto raggi laser ad una certa frequenza, raggi infrarossi e onde radio: esso si compone di una metasuperficie (AMMA) in grado di dissipare i raggi laser e schermare la radiazione infrarossa. Gli strati successivi, caratterizzati dall'alternanza di materiale FR4 e materiali metallici, assolvono alla funzione di assorbitori delle onde radio [19]

2.7 Metamateriali a base grafene

I metamateriali a base grafene sono manufatti che presentano elevatissime prestazioni meccaniche, elettroniche e termiche, tale che essi rappresentano, generalmente, la tecnologia limite raggiunta fino ad ora dal genere umano. Tali proprietà derivano dal grafene, che verrà analizzato rispetto le sue caratteristiche chimico-fisiche e le sue tecnologie produttive [33]. Il grafene è un composto chimico ordinato che fa parte della famiglia dei materiali grafitici composti da carbonio. In particolare questi materiali sono tutti composti esclusivamente da atomi di carbonio, che si legano tra loro in maniera differente dando vita a forme con differenti geometrie e proprietà quali il diamante (struttura organizzata tridimensionale), la grafite (struttura tridimensionale formata da fogli bidimensionali che interagiscono tra loro attraverso le forze di Van der Waals) e, appunto, il grafene [34]. Quest'ultimo può essere ottenuto, per esempio, mediante un procedimento di esfoliazione a partire dalla grafite, con l'obiettivo di ottenere una singolo layer caratterizzato dallo spessore di un atomo e dunque assimilabile ad una superficie caratterizzata da una geometria a nido d'ape. Tale geometria deriva dalla natura dei legami che il carbonio genera [21]. Gli atomi di carbonio contenuti nel reticolo del grafene sono ibridati, tale che assumono una configurazione sp^2 che consente la realizzazione di tre legami σ , di natura molto forte, in quanto la delocalizzazione delle cariche ottenuta per ibridazione degli orbitali, genera una forza di legame elevata, e un legame π , legame di natura più debole rispetto al legame σ , tale che è proprio il legame π , avendo una natura più debole, a rompersi durante l'esfoliazione della grafite. Per questo motivo il grafene presenta una configurazione in cui ogni atomo di carbonio forma con tre atomi carboniosi adiacenti legami covalenti di natura σ e angolo di legame pari a

120°(Figure 2.29). Per capire le tecnologie produttive utilizzate per la produzione del

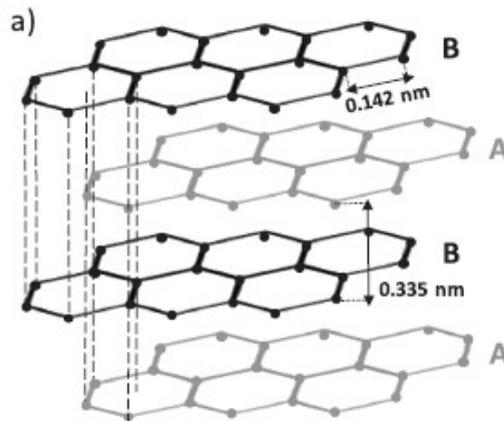


Figure 2.29: i legami indicati con tratto pieno sono i legami σ generati dagli orbitali ibridati sp^2 , i legami indicati con linea tratteggiata sono i legami π che vengono scissi durante l'esfoliazione della grafite [20]

grafene, occorre introdurre brevemente l'esperimento che ha portato alla scoperta di questo rivoluzionario materiale [21]: nel 2004, i fisici Andre Geim e Konstantin Novoselov, scoprirono il grafene con un esperimento tanto semplice quanto geniale. Utilizzando dei pezzetti di nastro adesivo e della polvere di grafite, realizzarono una separazione meccanica di quest'ultima fino a raggiungere il singolo layer grafenico. Pertanto, risulta immediato pensare a tale metodologia come la più "semplice" per produrre grafene; ovviamente, per semplice, non si intende che la produzione del grafene sia effettivamente una cosa immediata, ma si conviene che l'esfoliazione, tra le varie tecniche di produzione di questo materiale, sia la tecnologia meno complessa. Si analizzano, ora, alcune delle principali tecnologie di particolare interesse per la realizzazione del grafene [20]:

- * esfoliazione: l'esfoliazione è un processo di suddivisione meccanica dei vari layer della grafite effettuata in una soluzione che tende a stabilizzare i vari strati grafenici che altresì, spinti dalle interazioni di Van der Waals, tenderebbero a riformare la matrice grafitica; tale processo genera una soluzione grafenica liquida-collosa in forma stabile. L'effettiva separazione dei vari strati grafenici, avviene, in questo caso, con utilizzo di onde acustiche (sonicazione), oppure attraverso una centrifuga della soluzione liquida-collosa, sfruttando in questo specifico caso la proprietà di modulo di taglio nullo dei fluidi. I fiocchi di grafene ottenuti con tale tecnica, presentano una buona qualità e pochi difetti del reticolo atomico, oltretutto, tale forma liquida grafenica può essere ulteriormente lavorata per ottenere grafene allo stato solido (ciò richiede costi maggiori dovuti all'elevata difficoltà produttiva), che si presenta come una polvere finissima.

- * CVD (chemical vapor deposition): tale tecnica si basa sull'utilizzo di un substrato metallico sul quale attraverso l'uso di un precursore chimico, vanno a depositarsi atomi di carbonio. Una condizione fondamentale per la crescita del grafene sul substrato è che il carbonio non tenda a formare una soluzione con esso. Per questo motivo si utilizza generalmente il rame (Cu), in quanto anche a temperature molto elevate esso tende in misura molto bassa a formare una soluzione con il carbonio. I precursori usati in un processo di CVD per la sintetizzazione grafenica, devono essere composti chimici allo stato gassoso contenenti carbonio: tra questi uno dei più importanti è il metano (CH_4), che si dissocia sulla superficie, come detto in presenza di rame (Cu), andando a formare così un singolo layer di grafene. Con metodologie analoghe, utilizzando però gas contenenti carbonio differenti rispetto al metano, si realizza la crescita di grafene su substrati caratterizzati da semiconduttori, e isolanti.

- * costruzione atomica: realizzazione della struttura grafenica atomo per atomo; tale tecnologia di produzione del grafene è molto lenta, ma permette di realizzare una struttura praticamente perfetta.

Dal punto di vista del mercato del grafene le tecnologie più utilizzate per la sua produzione sono l'esfoliazione e la CVD, in quanto permettono di avere una produttività superiore a fronte di una qualità del prodotto minore, dovuta ai difetti che si generano su di esso. Tuttavia, essendo il grafene un materiale di nuova concezione, lo studio delle tecnologie produttive è ancora alle prime fasi, tale che i vari enti di ricerca nazionali e internazionali stanno finanziando molti progetti nel campo dello studio delle tecnologie produttive e delle possibili applicazioni di questo metamateriale bidimensionale. Tra le varie realtà che si impegnano nella realizzazione del grafene è presente, in Italia, un polo a Genova: la start-up BeDimensional, in collaborazione col progetto europeo di ricerca e sviluppo "Graphene Flagship" [35], sta già realizzando alcuni prodotti a base grafenica per il mercato. Le proprietà del grafene derivano dall'integrità strutturale della superficie generata dagli atomi di carbonio congiunti a formare celle esagonali, tale che minori sono i difetti del reticolo e maggiori sono la qualità e le prestazioni. Occorre ribadire e chiarire che le proprietà che si elencheranno, sono proprie solo del singolo layer piano, o al più di due layer sovrapposti, anche se, già in questa casistica, si evince una notevole perdita di prestazioni: l'ordine di grandezza di osservazione è molto piccolo [21], si parla dell'ordine di decimi e centesimi di nanometro (Figure 2.30), tale che si sbloccano anche quelle proprietà dei metamateriali, legate al "size effect", di cui si è parlato ai paragrafi precedenti. Tutte queste caratteristiche permettono al grafene di realizzare proprietà sbalorditive in ogni ambito, tra queste si annoverano [33]:

- * proprietà elettroniche: il reticolo formato dagli atomi di carbonio permette agli elettroni di viaggiare a velocità molto elevate, prossime a quella della luce senza subire dispersione elettrica, consentendo così un risparmio energetico e

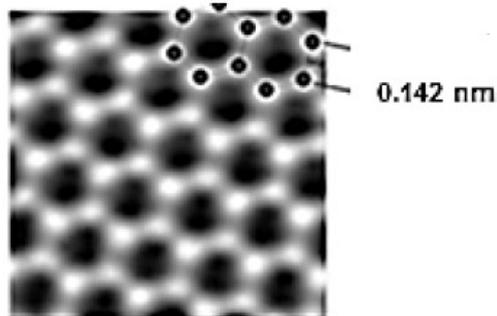


Figure 2.30: presa un'immagine ottenuta mediante microscopia TEM, si nota come le grandezze caratteristiche nell'analisi del grafene siano proprie del centesimo e decimo di nm [21]

un rendimento della conduzione migliore e una velocità degli elettroni superiore: questo fenomeno è dovuto al fatto che quando gli elettroni si muovono, interagiscono con il potenziale generato dalla struttura reticolare esagonale. Da questa interazione si ottiene che gli elettroni assumono il comportamento di una particella a massa nulla, tale che, per la legge di relatività, è concesso loro di viaggiare alla velocità della luce.

- * proprietà meccaniche: il grafene presenta proprietà meccaniche eccellenti sia nel caso venga utilizzato singolarmente, sia nel caso venga inserito nella matrice di materiali compositi. Tali prestazioni derivano dall'estrema stabilità dei legami generata dalla sovrapposizioni degli orbitali ibridi sp^2 che vanno a formare il reticolo esagonale e si oppongono alle azione esterne a cui questo è soggetto. In particolare, il grafene presenta elevatissima rigidezza, con modulo di Young di circa 1.0 TPa, elevatissima resistenza a rottura, tale che esso risulta essere il materiale più resistente mai testato, ed infine un'elevatissima durezza, superiore alle prestazioni del diamante, tale che il grafene risulta praticamente impenetrabile.

Queste proprietà rendono il grafene un materiale del futuro in quanto esso apre la strada ad una serie di applicazioni e sviluppi tecnologici impensabili fino ad un decennio fa. Tra le applicazioni più importanti si annoverano [33]:

- * applicazioni elettroniche ed energetiche: poiché il grafene permette una elevata conducibilità senza aver fenomeni di dispersione elettronica, tale tecnologia può essere integrata nel campo dei circuiti, permettendo di ottenere sistemi molto più sensibili rispetto a quelli ora presenti nel mercato. Tali nuovi circuito sono realizzati ricoprendo un cavo metallico di rame o di altro materiale con una soluzione liquida di grafene, tale che si andrà a formare un coating estremamente

conduttivo. Le applicazioni di tale tecnologia sono innumerevoli, a partire dal campo biomedico nel quale possono essere utilizzati per ottenere protesi ultrasensibili che rispondano quasi istantaneamente all'impulso muscolare del paziente, fino alla generazione di batterie con elevatissima velocità e capacità di carica. Infatti, l'elevata conduttività del grafene, permette a questo di immagazzinare energia elettrica molto più velocemente rispetto alle normali batterie, ed oltretutto permette anche di contenere le dimensioni delle stesse. Un'ultima applicazione legata all'aspetto di immagazzinamento energetico, dovuto alle proprietà elettroniche del grafene, è che questo può essere anche usato per la realizzazione di pannelli solari molto leggeri ma anche molto efficienti, nonché nella realizzazione di vele solari [34].

- * applicazioni meccaniche: le applicazioni meccaniche sono ovviamente correlate alle proprietà meccaniche precedentemente espresse, tale che nelle applicazioni reali si tende ad utilizzare il grafene in una matrice composita, come l'applicazione di questo a dispositivi di sicurezza personali come caschi motociclistici: la matrice grafenica viene applicata come coating alla calotta del casco permettendo a questo di resistere maggiormente ad urti. Un'altra applicazione volta allo sviluppo di un prodotto di sicurezza individuale, è l'utilizzo di un coating grafenico alle mascherine chirurgiche: si sfrutta in questo caso l'impermeabilità del grafene a molecole più grandi dovuta alla rete generata dal reticolo degli atomi di carbonio. Basandosi sullo stesso principio di non permeabilità, il grafene può essere usato per realizzare tessuti impermeabili o membrane impermeabili che non consentono il passaggio di fluido. Un'applicazione del tutto innovativa riguarda l'utilizzo di un materiale composito, costituito dall'alternanza di layer grafenici e ceramici, di una matrice ossea artificiale, in cui ogni layer ha una particolare geometria associata ad una particolare funzione [36]. Il grafene può anche essere miscelato all'olio motore di macchinari diesel e benzina andando a migliorarne la lubrificazione, permettendo così ai mezzi equipaggiati in questo modo, di raggiungere prestazioni superiori (dovute anche alla elevata capacità di disperdere calore del grafene) e una rumorosità minore [37].

Come appena visto tra le applicazioni meccaniche fondamentali del grafene si ha l'utilizzo di questo in funzione di supporto strutturale, tale da donare al materiale composito, composto da matrice grafenica più un altro materiale, caratteristiche stupefacenti. Un'applicazione molto importante, che va trattata a parte, è la generazione di una struttura tridimensionale cilindrica a partire da una lamina di grafene, che viene arrotolata su se stessa [23]. In questo modo non viene persa la caratteristica bidimensionale che dona al grafene le sue proprietà, ma allo stesso tempo la si plasma in una forma più complessa che prende il nome di nanotubo grafenico o nanotubo di carbonio. Tali nanotubi [23] hanno proprietà peculiari, quali: elevata rigidità, il

rapporto lunghezza su diametro molto elevato e una resilienza eccezionale. Oltretutto le proprietà dei nanotubi possono essere ottimizzate rispetto l'applicazione, andando a variare dei parametri tipici di questi, quali il diametro e la lunghezza, la geometria con cui è generata la parete del tubo e la chiralità. Si vanno, dunque, ad analizzare più nello specifico alcune proprietà dei nanotubi grafenici in base alle caratteristiche fondamentali con cui questi sono realizzati [23]:

- * proprietà dei nanotubi legati alla geometria della parete: esistono tre configurazioni fondamentali, che generano un reticolo chirale o meno, donando alla struttura ottenuta proprietà di un certo tipo piuttosto che un altro; tali geometrie fondamentali sono quella armchair, a zig-zag e la chirale (Figure 2.31).

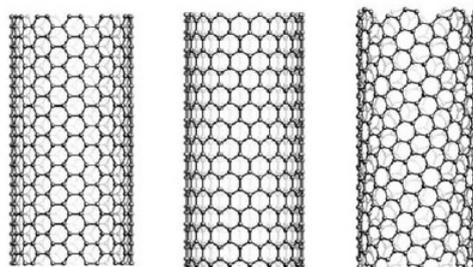


Figure 2.31: sono mostrate le tipologie di parete di un nanotubo di carbonio, tale che partendo da sx e andando verso dx si hanno la tipologia armchair, la tipologia a zig-zag e la tipologia chirale [22]

- * proprietà dei nanotubi legate alla chiralità: le proprietà elettriche, ottiche e meccaniche dei nanotubi sono tutte imputabili alla chiralità, motivo per cui un nanotubo si comporta come un isolante o un conduttore in base alla tipologia di geometria della parete che va a definire una certa chiralità dello stesso.
- * proprietà dei nanotubi legati al numero nanotubi disposti uno dentro l'altro: in questo caso si definiscono due tipologie di nanotubo (Figure 2.32), quello formato da un singolo layer e quello ottenuto mediante la generazione di una tecnologia che presenta più nanotubi concentrici con diametri che vanno da un minimo di 1,4 nm a un massimo di 100 nm. Non si sfora tale valore massimo per due principali motivi: il primo perché per grandezze superiori a tale valore l'analisi esulerebbe dalla nanoscala con perdita del "size effect"; il secondo perché nell'analisi costruttiva si perderebbe pian piano il rapporto tra piccolo diametro e grande lunghezza, che rende il nanotubo estremamente efficiente. La morfologia a un singolo strato o a più strati concentrici influisce in maniera considerevole sulle proprietà termiche, ottiche e foto-termiche del nanotubo.

Si è affermato precedentemente che un nanotubo grafenico è ottenuto arrotolando su se stessa una lamina di grafene, per formare una struttura cilindrica: tale analisi

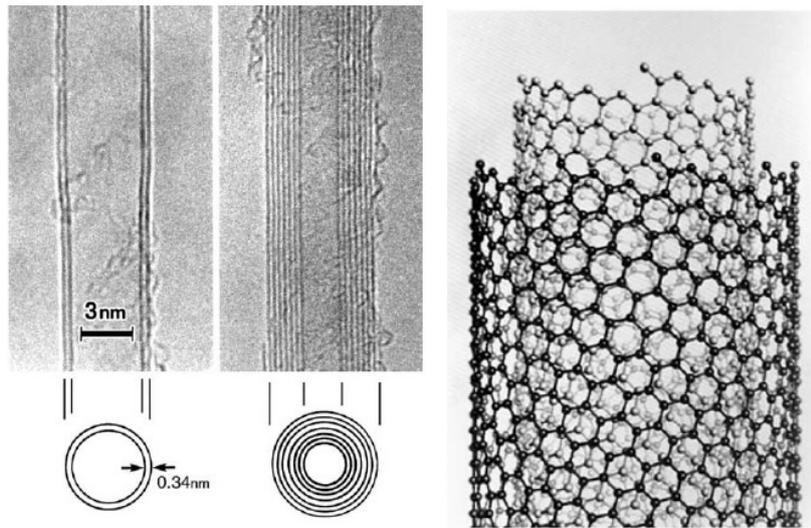


Figure 2.32: sono mostrate, fornendone una vista longitudinale, due configurazioni a più strati, sia che essa sia formata da due soli strati, sia che essa sia formata d più di due nanotubi concentrici. L'immagine di dx mette in risalto la configurazione di un nanotubo grafenico composto da due strati, mostrando come gli strati non formino legami tra loro e rimangano dunque come due layer separati, legati solamente dal "vincolo" di concentricità [22]

è piuttosto semplicistica e volta più che altro a presentare il modello analizzato. Infatti, la produzione di un nanotubo di grafene avviene con delle tecniche più sofisticate. Le tecnologie produttive utilizzate per produrre nanotubi di carbonio sono principalmente le seguenti [23]:

- * arc discharge method (Figure 2.33): in tale metodo un gas inerte è introdotto in una camera stagna contenente molecole di carbonio vaporizzate, un catodo e un anodo (realizzato in grafite) e un catalizzatore metallico (realizzato in cobalto, ferro o nichel). La camera viene riscaldata ad una temperatura di 4000 K e viene fatta passare corrente continua nel circuito formato da anodo e catodo. Con il passare del tempo di esposizione alle condizioni sopra citate, sul catodo inizia a depositarsi il carbonio vaporizzato tale che questo va a formare un rivestimento cilindrico dall'elevata durezza. Il carbonio vaporizzato che non è utilizzato per la formazione dei nanotubi, si deposita sulle pareti della camera pressurizzata, sotto forma di fuliggine catodica: ciò consente di ottenere sul catodo un deposito carbonioso mono-layer, con molti fili che si protendono verso l'esterno del catodo stesso. La scelta dei gas inerti utilizzati e dei catalizzatori metallici determinerà il formarsi di un nanotubo semplice oppure di un nanotubo composto da tubi concentrici. Tale metodo, è generalmente usato per la produzione di nanotubi di carbonio a un layer, in quanto esso presenta un'elevatissima resa e un'elevatissima qualità produttiva per questa

applicazione, anche se la gestione dei nanotubi che si protendono verso l'esterno del catodo è piuttosto difficoltosa, in quanto questi tendono a formare grovigli piuttosto che presentare una struttura ordinata e orientata.

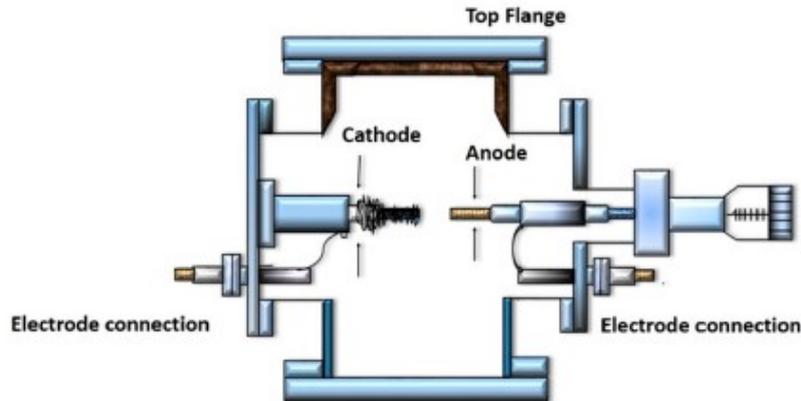


Figure 2.33: il sistema è caratterizzato da un anodo di grafite e un catodo di materiale metallico; attraverso un riscaldamento della camera contenente un gas inerte e carbonio vaporizzato, alla temperatura di 4000 K si iniziano formare dei nanotubi grafenici sul catodo, che funge da catalizzatore per la reazione [23]

- * laser ablation method (Figure 2.34): tale metodo è simile a quello espresso in precedenza, con la differenza che, se precedentemente la fonte energetica che dà vita alla trasformazione è il calore, in questo caso è un fascio laser. In particolare si ha che in una camera pressurizzata con Argon e riscaldata a 1200°, posto un catalizzatore metallico su cui far avvenire la crescita dei nanotubi, si colpisce con un raggio laser, vaporizzandola, una barra di grafite, tale che il carbonio liberato da questa, sarà trasportato dall'Argon nella sede del catalizzatore metallico contenuta all'interno di un intercooler di quarzo. Tale tecnologia è utilizzata per produrre nanotubi di carbonio semplici di elevata purezza e qualità, tale che il diametro di questi è influenzato dalla potenza del laser: infatti, maggiore sarà la pulsazione del laser è tanto minore sarà il diametro dei nanotubi.
- * CVD: con tale tecnologia si favorisce la crescita di nanotubi grafenici su una vasta gamma di materiali, tale che il processo è generalmente svolto a pressione atmosferica e con l'applicazione di calore mediante una fornace che assume una configurazione verticale. Un catalizzatore, un composto formato da un idrocarburo inerte e una fonte di idrocarburi (poiché gli idrocarburi contengono carbonio, essi rappresentano la fonte di approvvigionamento di tale elemento, necessaria per far avvenire la crescita dei nanotubi), vengono introdotti nella bocca della fornace e passano attraverso di essa con temperature che vanno da

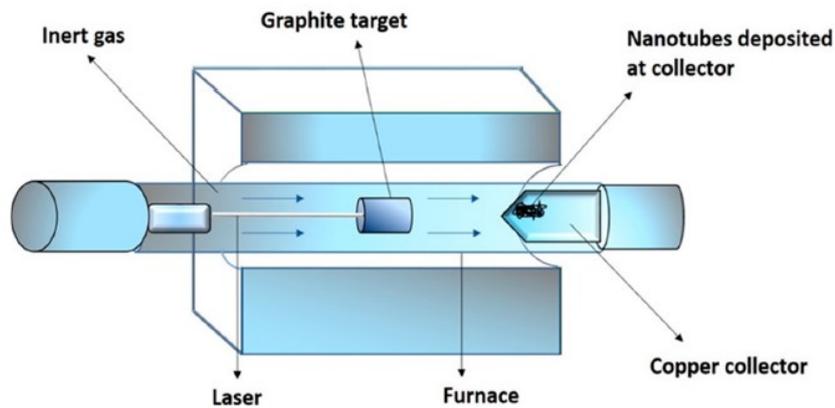


Figure 2.34: schematizzazione della tecnologia per produzione di nanotubi di carbonio mediante tecnologia "laser ablation": un raggio laser colpisce un target grafítico ad una temperatura di 1200° e in atmosfera contenete Argon, vaporizzando il carbonio, il quale viene trasportato dall'Argon ad un intercooler di quarzo al cui interno è interposto un materiale metallico che assolve al compito di catalizzatore per la crescita dei nanotubi grafenici [23]

500° a 1110°, tale che nel passaggio si formano i nanotubi grafenici che vanno ad accumularsi sul fondo. Dopodiché, il tutto viene lasciato raffreddare sino al raggiungimento della temperatura ambiente.

- * flame synthesis method: tale metodologia offre l'opportunità di produrre un elevato numero di nanotubi di carbonio ad un costo relativamente basso, consentendo di generare nanotubi su una determinata superficie e, soprattutto, in maniera controllata. Come nelle tecnologie produttive precedenti, anche in questo caso entrano in gioco gli stessi fattori fondamentali comuni a qualsiasi produzione di nanotubi di carbonio, cioè: un metallo che catalizzi la reazione, una fonte di energetica (calore o laser) e una risorsa di carbonio. In questa particolare tecnologia si ha che il metallo che funge da catalizzatore, è esposto direttamente alla fiamma (fonte di calore), tale che questo deve presentarsi, per far avvenire correttamente il processo di catalizzazione, formato da sfere metalliche nell'ordine della nanoscala. Le proprietà della fiamma (fonte di calore) possono essere modificate dall'esterno per ottenere l'optimum di attivazione della funzione catalitica delle nanosfere metalliche. Oltretutto le condizioni della fiamma influenzano anche la quantità di rilascio di carbonio da parte delle risorse da cui esso è prelevato. Tale tecnologia consente la produzione di nanotubi semplici, a un singolo layer. Come approvvigionamento carbonioso viene generalmente utilizzato un idrocarburo e come catalizzatore, una soluzione gassosa che presenti le sfere metalliche alla nanoscala di cui si è discusso precedentemente. La sintesi di nanotubi di carbonio per questa via risulta

piuttosto difficoltosa in quanto la produzione di una soluzione gassosa di un metallo è qualcosa di estremamente complesso e difficile da realizzare.

- * saline solution method: la sintesi di nanotubi di carbonio per questa via richiede un substrato specifico di fibra di carbonio, oppure di acciaio inossidabile; tale substrato è immerso in soluzione salina, tale che questa deve presentare in sospensione di particelle di Ni e Co (in rapporto di 1:1), che fungono da metalli catalizzatori. In soluzione deve essere, ovviamente, presente una fonte di carbonio che in questo caso è rappresentata da un composto chimico della famiglia degli alcoli in forma gassosa, generalmente l'etilene, che viene inoculato in soluzione attraverso canalizzazioni presenti sul substrato. Al substrato è applicata una corrente elettrica, che costituisce la forma energetica atta a far avvenire le reazioni necessarie, che portano alla formulazione dei nanotubi di carbonio dall'alcol in forma gassosa e dai catalizzatori di Ni e Co dispersi in soluzione.

- * spray pyrolysis method: tale metodo è usato per produrre nanotubi di carbonio formati da più tubi concentrici tra loro. Il processo è molto simile al metodo CVD, con la differenza che, in questo caso, la fonte di carbonio deriva da idrocarburi aromatici e alifatici e il catalizzatore metallico è un ferrocene. Poiché alcuni reagenti sono altamente tossici (idrocarburi aromatici e alifatici), le reazioni avvengono in un ambiente sigillato per evitare perdite. I composti entrano dal basso in un tubo di quarzo sottoposto al riscaldamento della fornace, e in cui viene inoculato Argon: quest'ultimo trasporterà la polvere contenente nanotubi di carbonio concentrici verso l'alto, in una zona dove è stato fatto il vuoto e che servirà al raccoglimento. Tale polvere una volta raffreddata, è lavata con un acido (HNO_3) per eliminare eventuali particelle del catalizzatore e strutture carboniose amorfe rispetto al grafene. Tale tecnologia realizzativa è più economica e veloce rispetto la tecnologia CVD, in quanto permette una produzione semicontinua.

Bibliography

- [1] Bai H. Saiz E. et al. Wegst, U. *Bioinspired structural materials. Nature Mater*, 14:23–36, 2015.
- [2] Ulrike G.K. Wegst. Bending efficiency through property gradients in bamboo, palm, and wood-based composites. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 4(5):744 – 755, 2011. Special Issue on Natural Materials / Papers from the Third International Conference on the Mechanics of Biomaterials and Tissues.
- [3] J.E. Shigley, R.G. Budynas, J.K. Nisbett, D. Amodio, and G. Santucci. *Progetto e costruzione di macchine*. Collana di istruzione scientifica. McGraw-Hill Education, 2013.
- [4] N. A. Fleck, V. S. Deshpande, and M. F. Ashby. Micro-architected materials: past, present and future. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 466(2121):2495–2516, 2010.
- [5] James Utama Surjadi, Libo Gao, Huifeng Du, Xiang Li, Xiang Xiong, Nicholas Xuanlai Fang, and Yang Lu. Mechanical metamaterials and their engineering applications. *Advanced Engineering Materials*, 21(3):1800864, 2019.
- [6] Ryan L. Truby and Jennifer A. Lewis. Printing soft matter in three dimensions. *Nature*, 540(7633):371–378, 2016.
- [7] formlab. *La guida definitiva alla stampa 3d stereolitografica (sla)*. 2019.
- [8] John R. Tumbleston, David Shirvanyants, Nikita Ermoshkin, Rima Janusziewicz, Ashley R. Johnson, David Kelly, Kai Chen, Robert Pinschmidt, Jason P. Rolland, Alexander Ermoshkin, Edward T. Samulski, and Joseph M. DeSimone. Continuous liquid interface production of 3d objects. *Science*, 347(6228):1349–1352, 2015.
- [9] Prof. Dr. Ir. L. Froyen² Ir. Marleen Rombouts Prof. Dr. Ir. J.P. Kruth¹, Ir. P. Mercelis¹. Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting. pages 44–58, Aug 2004.
- [10] Jens Bauer, Lucas R. Meza, Tobias A. Schaedler, Ruth Schwaiger, Xiaoyu Zheng, and Lorenzo Valdevit. Nanolattices: An emerging class of mechanical metamaterials. *Advanced Materials*, 29(40):1701850, 2017.

Bibliography

- [11] V.S. Deshpande, Mike Ashby, and Norman Fleck. Foam topology: Bending versus stretching dominated architectures. *Acta Materialia*, 49:1035–1040, 04 2001.
- [12] Stefano Lenci. *Lezioni di Meccanica Strutturale*. Collana di istruzione scientifica. Pitagora Editrice Bologna, 2009.
- [13] Anastasia L. Wickeler and Hani E. Naguib. Novel origami-inspired metamaterials: Design, mechanical testing and finite element modelling. *Materials Design*, 186:108242, 2020.
- [14] Muamer Kadic, Tiemo Bückmann, Nicolas Stenger, Michael Thiel, and Martin Wegener. On the practicability of pentamode mechanical metamaterials. *Applied Physics Letters*, 100(19):191901, 2012.
- [15] Teik-Cheng Lim. *Mechanics of Metamaterials with Negative Parameters*. 01 2020.
- [16] Lucas Meza, Alex Zelhofer, Nigel Clarke, Arturo Mateos, Dennis Kochmann, and Julia Greer. Resilient 3d hierarchical architected metamaterials. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112, 09 2015.
- [17] Johan Christensen Katia Bertoldi, Vincenzo Vitelli and Martin van Hecke. Flexible mechanical metamaterials. 2017.
- [18] R. S. Kshetrimayum. A brief intro to metamaterials. *IEEE Potentials*, 23(5):44–46, 2005.
- [19] Xingdong Feng, Xin Xie, Mingbo Pu, Xiaoliang Ma, Yinghui Guo, Xiong Li, and Xiangang Luo. Hierarchical metamaterials for laser-infrared-microwave compatible camouflage. *Opt. Express*, 28(7):9445–9453, Mar 2020.
- [20] Claudia Backes, Amr M Abdelkader, Concepción Alonso, Amandine Andrieux-Ledier, Raul Arenal, Jon Azpeitia, Nilanthi Balakrishnan, Luca Banszerus, Julien Barjon, Ruben Bartali, Sebastiano Bellani, Claire Berger, Reinhard Berger, M.M. Bernal Ortega, Carlo Bernard, Peter H Beton, André Beyer, Alberto Bianco, Peter Bøggild, Francesco Bonaccorso, Gabriela Borin Barin, Cristina Botas, Rebeca A. Bueno, Daniel Carriazo, Andres Castellanos-Gomez, Meganne Christian, Artur Ciesielski, Tymoteusz Ciuk, Matthew T. Cole, Jonathan Coleman, Camilla Coletti, Luigi Crema, Huanyao Cun, Daniela Dasler, Domenico De Fazio, Noel Díez, Simon Drieschner, Georg S. Duesberg, Roman Fasel, Xinliang Feng, Alberto Fina, Stiven Forti, Costas Galotis, Giovanni Garberoglio, Jorge M. García, Jose Antonio Garrido, Marco Gibertini, Armin Götzhäuser, Julio Gómez, Thomas Greber, Frank Hauke, Adrian Hemmi, Irene Hernandez-Rodriguez, Andreas Hirsch, Stephen A Hodge, Yves Huttel, Peter Uhd Jepsen, Ignacio Jimenez,

- Ute Kaiser, Tommi Kaplas, HoKwon Kim, Andras Kis, Konstantinos Papagelis, Kostas Kostarelos, Aleksandra Krajewska, Kangho Lee, Changfeng Li, Harri Lipsanen, Andrea Liscio, Martin R. Lohe, Annick Loiseau, Lucia Lombardi, Maria Francisca López, Oliver Martin, Cristina Martín, Lidia Martínez, Jose Angel Martin-Gago, Jose Ignacio Martinez, Nicola Marzari, Álvaro Mayoral, John McManus, Manuela Melucci, Javier Méndez, Cesar Merino, Pablo Merino, Andreas P. Meyer, Elisa Miniussi, Vaidotas Miseikis, Neeraj Mishra, Vittorio Morandi, Carmen Munuera, Roberto Muñoz, Hugo Nolan, Luca Ortolani, Anna K. Ott, Irene Palacio, Vincenzo Palermo, John Parthenios, Iwona Pasternak, Amalia Patane, Maurizio Prato, Henri Prevost, Vladimir Prudkovskiy, Nicola Pugno, Teófilo Rojo, Antonio Rossi, Pascal Ruffieux, Paolo Samorì, Léonard Schué, Eki Setijadi, Thomas Seyller, Giorgio Speranza, Christoph Stampfer, Ingrid Stenger, Wlodek Strupinski, Yuri Svirko, Simone Taioli, Kenneth B.K. Teo, Matteo Testi, Flavia Tomarchio, Mauro Tortello, Emanuele Treossi, Andrey Turchanin, Ester Vazquez, Elvira Villaro, Patrick R. Whelan, Zhenyuan Xia, Rositza Yakimova, Sheng Yang, G. Reza Yazdi, Chanyoung Yim, Duhee Yoon, Xianghui Zhang, Xiaodong Zhuang, Luigi Colombo, Andrea C. Ferrari, and Mar Garcia-Hernandez. Production and processing of graphene and related materials. *2D materials*, 7(2), 2020.
- [21] Luciana Di Gaspare Monica De Seta. La magia del grafene. *Analysis*, (3), 2018.
- [22] Sumio Iijima. Carbon nanotubes: past, present, and future. *Physica B: Condensed Matter*, 323(1):1–5, 2002. Proceedings of the Tsukuba Symposium on Carbon Nanotube in Commemoration of the 10th Anniversary of its Discovery.
- [23] Gul Rahman, Zainab Najaf, Asad Mehmood, Salma Bilal, Anwar ul Haq Ali Shah, Shabeer Ahmad Mian, and Ghulam Ali. An overview of the recent progress in the synthesis and applications of carbon nanotubes. *C*, 5(1), 2019.
- [24] Autori vari. *Vocabolario Treccani*. Giunti TVP, Treccani, 2017.
- [25] A. K. Iyer, A. Alù, and A. Epstein. Metamaterials and metasurfaces—historical context, recent advances, and future directions. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 68(3):1223–1231, March 2020.
- [26] Sergei Tretyakov, Augustine Urbas, and Nikolay Zheludev. The century of metamaterials. *Journal of Optics*, 19(8):080404, jul 2017.
- [27] Joachim Fischer and Martin Wegener. Three-dimensional direct laser writing inspired by stimulated-emission-depletion microscopy. *Opt. Mater. Express*, 1(4):614–624, Aug 2011.
- [28] E. D. Lemma, F. Rizzi, T. Dattoma, B. Spagnolo, L. Sileo, A. Quattieri, M. De Vittorio, and F. Pisanello. Mechanical properties tunability of three-

Bibliography

- dimensional polymeric structures in two-photon lithography. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 16(1):23–31, 2017.
- [29] Ajay Vasudeo Rane, Krishnan Kanny, V.K. Abitha, and Sabu Thomas. Chapter 5 - methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites. In Sneha Mohan Bhagyaraj, Oluwatobi Samuel Oluwafemi, Nandakumar Kalarikkal, and Sabu Thomas, editors, *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, Micro and Nano Technologies, pages 121 – 139. Woodhead Publishing, 2018.
- [30] David L. Chandler | MIT News Office. Explained: chemical vapor deposition technique enables production of pure, uniform coatings of metals or polymers, even on contoured surfaces. june 2015.
- [31] Richard W. Johnson, Adam Hultqvist, and Stacey F. Bent. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. *Materials Today*, 17(5):236 – 246, 2014.
- [32] Katia Bertoldi. Harnessing instabilities to design tunable architected cellular materials. *Annual Review of Materials Research*, 47(1):51–61, 2017.
- [33] Michael Berger. Graphene description. Technical report, Nanowerk.
- [34] Davide Lizzani. Innovazione grafene: cos'è e come cambierà il futuro. *Focus*, Nov 2018.
- [35] *Graphene Flagship*, <https://graphene-flagship.eu/>.
- [36] Letizia Diamante. Ceramics and graphene open up new possibilities for bone-like materials. *Graphene Flagship*, April 2021.
- [37] Tom Foley. Engine parts slip and slide with graphene-based lube. *Graphene Flagship*, March 2021.