



UNIVERSITÀ
POLITECNICA
DELLE MARCHE

Facoltà di Ingegneria

Corso di Laurea in Ingegneria Meccanica

**Caratterizzazione meccanico-elettrica di
polimeri conduttivi**

**Mechanical-electrical characterization of
conductive polymers**

Candidato:

Gargiulo Stefano

Relatore:

Prof. Marco Sasso

Correlatore:

Dott. Mattia Utzeri

Sommario:

I polimeri sono materiali che garantiscono una buona combinazione tra elevate prestazioni meccaniche e basso peso specifico, proprio per questo motivo sono oggetto di approfondite ricerche. Inoltre, tali materiali sono frequentemente utilizzati come matrice di materiali compositi, i quali contengono anche alcuni additivi che ne migliorano ulteriormente le proprietà. In aggiunta, i polimeri si prestano molto bene alla stampa 3D, che è la tecnologia rivoluzionaria di questo secolo. L'insieme di queste caratteristiche fa intendere quanto siano alte le potenzialità di questa classe di materiali.

L'oggetto di questa trattazione sono i polimeri conduttivi, in particolare un composito con matrice in PLA arricchito da particelle di nerofumo che gli conferiscono la capacità di condurre corrente elettrica. I provini composti da tale materiale verranno formati mediante la tecnologia di stampa Fused Deposition Modeling. Gli obiettivi di questa trattazione sono, in primis, lo studio del comportamento meccanico ed elettrico del materiale. In secondo luogo, si analizzano dei modelli analitici che riescano a simulare opportunamente i comportamenti mostrati.

La tesi, nei suoi otto capitoli, segue un ordine ben preciso. Il primo è dedicato ad un'introduzione sulla struttura e sulle proprietà dei polimeri, e fornisce le informazioni necessarie per la comprensione della trattazione a seguito. Nel secondo capitolo si introducono i modelli che descrivono i materiali viscoelastici, tra i quali anche il materiale oggetto del nostro studio, il quale viene descritto nel terzo capitolo. In tale sezione si fa un focus sulla tecnologia FDM mediante la quale vengono formati i provini che si analizzeranno. Nel quarto capitolo si introducono le proprietà piezoresistive del materiale, e anche i modelli analitici che le simulano. Invece, nei successivi capitoli ci si occupa di presentare le prove di trazione e di compressione effettuate in laboratorio, a partire dalla stampa dei provini sino ad arrivare all'elaborazione dei dati. Infine, negli ultimi capitoli si discutono i risultati ottenuti e si riassume l'intero percorso nelle conclusioni.

Indice:

| | |
|--|-----------|
| 1. I polimeri e le loro proprietà meccaniche | 4 |
| 1.1 Introduzione e concetti di base per lo studio dei polimeri | 4 |
| 1.2 Struttura molecolare dei polimeri | 4 |
| 1.3 Ulteriori fattori che influenzano le proprietà dei polimeri | 8 |
| 1.4 Proprietà meccaniche dei polimeri | 9 |
| 1.5 Meccanismi di snervamento dei polimeri | 11 |
| 2. Modelli analitici che descrivono il comportamento meccanico dei polimeri. | 12 |
| 2.1 La viscoelasticità | 12 |
| 2.2 Introduzione ai modelli dei polimeri e semplificazioni prese in considerazione. | 13 |
| 2.3 Catalogazione dei modelli che descrivono i materiali viscoelastici | 14 |
| 2.3.1 Modello di Maxwell. | 14 |
| 2.3.2 Modello di Kelvin-Voigt | 15 |
| 2.3.3 Modello solido lineare standard | 16 |
| 3. Additive Manufacturing e PLA conduttivo. | 18 |
| 3.1 Il PLA, struttura, proprietà e impieghi. | 18 |
| 3.2 Introduzione del filamento utilizzato (PLA conduttivo PROTO PASTA). | 19 |
| 3.3 Approfondimento sulla tecnologia Fused Deposition Modeling applicata al PLA. | 20 |
| 4. Proprietà elettriche e modelli analitici che descrivono il comportamento piezoresistivo. | 22 |
| 4.1 Piezoresistività e materiali polimerici piezoresistivi. | 22 |
| 4.2 Equazioni e modelli che descrivono il comportamento elettrico del materiale | 23 |
| 4.3 Introduzione del gauge factor e dei modelli che ne approssimano l'andamento. | 25 |
| 5. Descrizione dettagliata delle prove di compressione. | 27 |
| 5.1 Stampa 3D e preparazione dei provini da testare a compressione. | 27 |
| 5.2 Allestimento della prova di compressione e descrizione dei sistemi di misura. | 28 |
| 5.3 Elaborazione dei dati meccanici per la prova di compressione. | 31 |
| 5.4 Elaborazione dei dati elettrici per la prova di compressione. | 33 |
| 6. Descrizione dettagliata delle prove di trazione. | 34 |
| 6.1 Stampa 3D e preparazione dei provini da testare a trazione. | 34 |
| 6.2 Allestimento della prova di trazione e sistemi di misura. | 35 |
| 6.3 Differenze tra l'elaborazione dei dati per la prova di trazione e la prova di compressione | 37 |
| 7. Discussione dei risultati sperimentali ottenuti per le prove di compressione. | 38 |
| 7.1 Analisi dei dati meccanici per le prove di compressione | 40 |
| 7.2 Modello solido lineare standard e approssimazione dei dati sperimentali | 39 |
| 7.3 Analisi dei dati relativi alla resistenza elettrica per prove di compressione. | 40 |
| 7.4 Analisi dei dati sperimentali ed analitici sulle resistività per la prova di compressione. . . | 42 |
| 7.5 Analisi dei dati sperimentali ed analitici sul gauge factor per la prova di compressione. . | 44 |
| 8. Discussione dei risultati sperimentali ottenuti per le prove di trazione. | 46 |
| 8.1 Analisi dei dati meccanici relativi alle prove di trazione. | 46 |
| 8.2 Analisi dei dati elettrici relativi alle prove di trazione. | 48 |
| 9. Conclusioni. | 49 |

1. I polimeri e le loro proprietà meccaniche

In questo primo capitolo si introducono alcuni concetti fondamentali sui polimeri utili per comprendere l'analisi del comportamento meccanico che sarà effettuata nei seguenti capitoli.

1.1 Introduzione e concetti di base per lo studio dei polimeri

I polimeri sono sostanze formate da molecole di grandi dimensioni, derivanti dall'unione, mediante legami chimici forti, di un gran numero di piccole unità dette meri o unità ripetitive. Le caratteristiche principali di questi materiali, che derivano dalla loro struttura molecolare, sono di essere leggeri, facilmente formabili e ottimi isolanti sia termici sia elettrici. Inoltre, tali materiali sono spesso impiegati come matrice in materiali compositi più complessi.

Le molecole semplici che costituiscono il punto di partenza per la formazione dei polimeri prendono il nome di monomeri. Tali molecole, hanno una struttura molecolare particolare, simile a quella degli esempi mostrati in Figura 1.1.

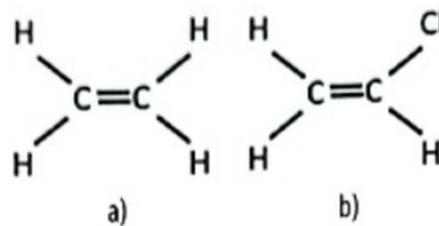


Figura 1.1: Esempi di monomeri: a)etilene b)cloruro di vinile

Tramite delle reazioni chimiche dette reazioni di polimerizzazione, il legame doppio che insiste tra le molecole di carbonio del monomero si scinde formando un mero, il quale sarà in grado di legarsi ad altre molecole in cui si è aperto il doppio legame. Esistono due tipologie di reazioni di polimerizzazione: per poliaddizione e per policondensazione. La poliaddizione consiste in una reazione a catena molto rapida che avviene senza la formazione di sottoprodotti, e la reazione è semplice ed economica. La policondensazione, invece, è una reazione chimica classica, che avviene con la formazione di sottoprodotti, generalmente molecole d'acqua da cui poi il nome "policondensazione". Questa tipologia di reazione è più complessa e costosa.



Figura 1.2: Formazione dei meri

1.2 Struttura molecolare dei polimeri

Per spiegare le proprietà dei materiali polimerici non è sufficiente introdurre il legame covalente tra gli atomi di carbonio lungo le macromolecole, ma dovremo fare ulteriori considerazioni sulla reale forma di queste ultime. Le catene sono formate da migliaia di unità ripetitive, motivo per cui la loro lunghezza è di molto maggiore rispetto al loro diametro, e quindi vengono considerate "filiformi". Le macromolecole, però, non sono completamente distese, bensì assumono una forma a gomito. In effetti, gli atomi di carbonio che costituiscono lo scheletro delle molecole formano 4

legami semplici e a causa dell'ibridazione tetragonale sp^3 degli atomi di carbonio, e tali legami saranno disposti con angoli di $109,5^\circ$ l'uno rispetto all'altro. Tutto ciò implica che il terzo atomo di carbonio della molecola si possa disporre in un punto qualsiasi lungo una circonferenza come mostrato in Figura 1.3. Se si aggiungono altri atomi di carbonio lungo la catena principale, anche questi avranno lo stesso grado di libertà e la catena potrà piegarsi fino a formare il cosiddetto gomito statistico.

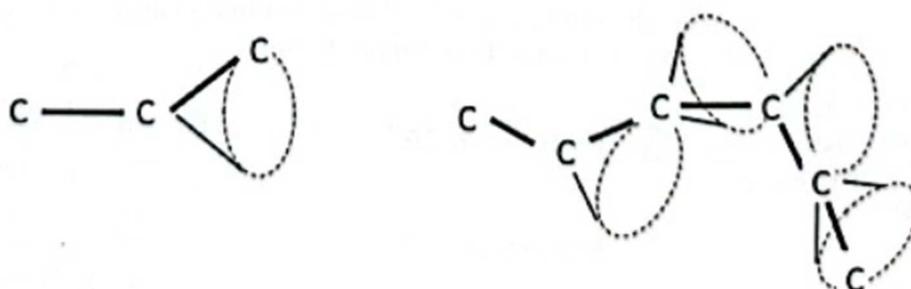


Figura 1.3: Flessibilità di una catena polimerica

Ora, se si considera un solido polimerico reale, il quale è costituito da milioni di macromolecole, le quali avranno tutte la conformazione a gomito statistico, si può dedurre che saranno fortemente intrecciate tra loro. Questa conformazione ci permette di introdurre gli "entanglements", ovvero dei legami fisici che si vengono a generare a causa di questo intreccio. Aggiungiamo inoltre, che vi sono dei legami deboli di Van der Waals che insistono proprio tra le macromolecole, i quali però non sono in grado di spiegare le proprietà allo stato solido dei polimeri che sono invece più facilmente spiegabili mediante gli entanglements.

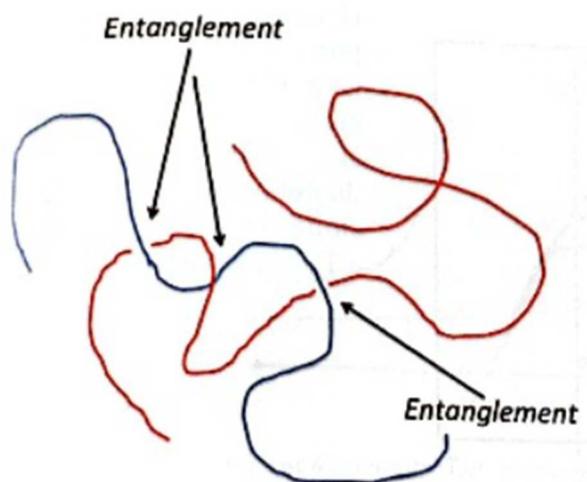


Figura 1.4: Rappresentazione schematica degli entanglements

Alla luce del fatto che l'orientamento delle molecole nello spazio sia stocastico, possiamo dire che la struttura molecolare dei polimeri è generalmente amorfa. Al verificarsi di alcune specifiche condizioni, però, i polimeri possono cristallizzare parzialmente, generando delle zone contraddistinte da un certo ordine a corto raggio. In queste zone, le catene si ripiegano andando a formare delle strutture ordinate dette "lamelle". Le lamelle possono essere formate da segmenti di

più catene che rientrano all'interno della stessa struttura. Risulta comunque fondamentale notare che le zone amorphe sono il "collante" tra le varie strutture cristalline, e che quindi è pressoché impossibile avere polimeri completamente cristallini.

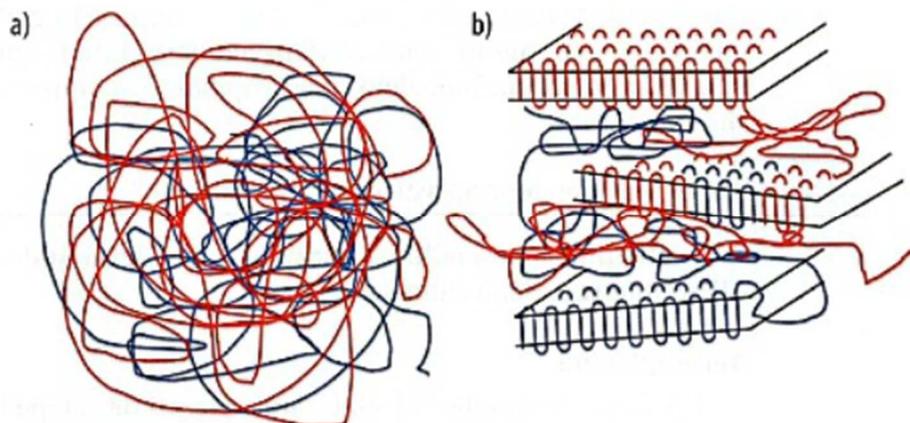


Figura 1.5: Rappresentazione schematica di polimeri amorfi (a) e semicristallini (b)

Affinché si possa verificare la cristallizzazione è necessaria la regolarità costituzionale, data dal susseguirsi del medesimo monomero lungo la catena, la quale è soddisfatta per gli omopolimeri. Inoltre, è necessaria la regolarità configurazionale con cui si intende che i polimeri devono avere una certa stereoregolarità. Per stereoregolarità si intende che i gruppi laterali si ripetono con una certa frequenza non casuale lungo la catena polimerica. In particolare, tra i polimeri stereoregolari possiamo trovare due gruppi, i polimeri isotattici in cui il gruppo laterale si trova sempre dallo stesso lato della catena, e i polimeri sindiotattici in cui la posizione è alternata. Esiste anche una terza tipologia di polimeri, definiti polimeri atattici, i quali presentano gruppi laterali disposti casualmente e quindi non sono stereoregolari. Infine, l'ultima condizione di cristallizzazione è legata alla velocità di raffreddamento, anche se le condizioni di cristallizzazione saranno verificate, se la velocità di raffreddamento sarà troppo elevata, le macromolecole non potranno organizzarsi e la struttura risulterà amorfa.

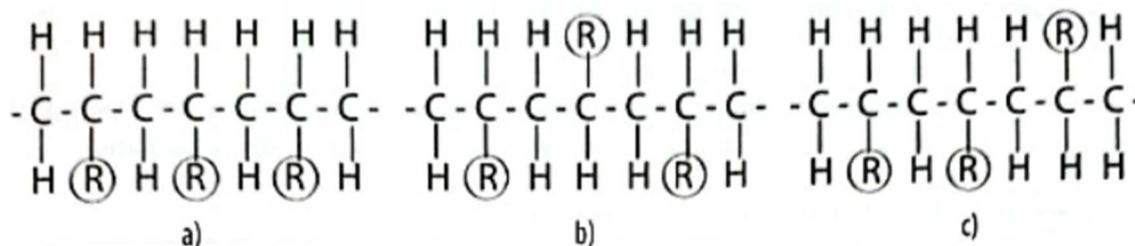


Figura 1.6: Rappresentazione schematica di tre diverse tipologie di tatticità di un polimero: (a) isotattico, (b) sindiotattico, (c) atattico

Un ulteriore concetto fondamentale per lo studio delle proprietà meccaniche di un polimero è quello legato alla temperatura di transizione vetrosa e alla temperatura di fusione che introduciamo ora. Mediante delle prove calorimetriche è possibile studiare come varia il volume specifico in funzione della temperatura, nel seguito mostriamo tali variazioni per polimeri amorfi e semi-cristallini.

Nel caso dei polimeri amorfi è possibile verificare che il volume specifico cresce linearmente fino ad una temperatura caratteristica che indichiamo con T_g (g sta per glass), e prende il nome di temperatura di transizione vetrosa. Inoltre, è possibile notare che il punto individuato da tale valore di temperatura è un punto di discontinuità, poiché per temperature più elevate si ha ancora una crescita lineare del volume specifico, ma la pendenza è maggiore. La temperatura di transizione vetrosa individua il passaggio dal regime vetroso, in cui le catene polimeriche hanno una bassa mobilità, al regime gommoso, ove le catene polimeriche hanno possibilità di movimento ben più elevate.

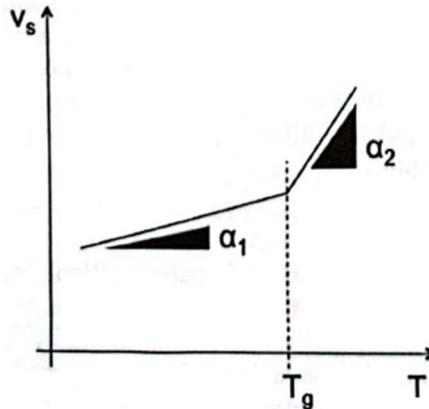


Figura 1.7: Andamento qualitativo del volume specifico in funzione della temperatura per un polimero amorfo

Nel caso dei polimeri semi-cristallini, invece, oltre a comparire T_g , che indica una variazione di comportamento della parte amorfa, comparirà anche una temperatura T_m (m sta per melting) che indica la temperatura di fusione della parte cristallina. Tale temperatura individua un secondo punto di discontinuità nel grafico, oltre a quella già introdotta da T_g . Si nota, inoltre, che la discontinuità è diversa; infatti, la T_m è una temperatura ove avviene una transizione termodinamica in cui è richiesto del calore latente per passare da una condizione di ordine, il cristallo, ad una condizione di disordine, il liquido.

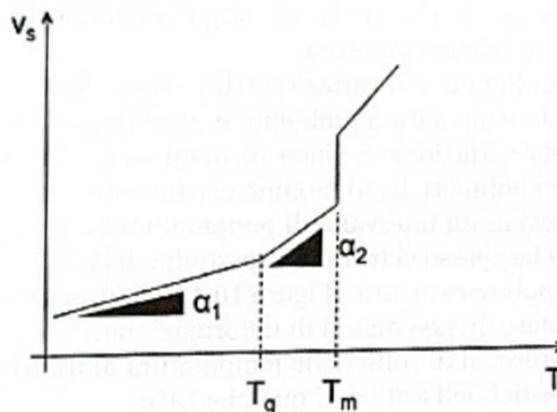


Figura 1.8: Andamento qualitativo del volume specifico in funzione della temperatura per un polimero semicristallino

1.3 Ulteriori fattori che influenzano le proprietà dei polimeri

Sicuramente la natura chimica della molecola alla base del polimero influenza notevolmente le proprietà del solido, però non è l'unico fattore determinante. Proprio in questo paragrafo, infatti, si discutono altri fattori come il peso molecolare e l'architettura delle catene polimeriche.

Il peso molecolare del polimero è una grandezza che risulta essere proporzionale alla lunghezza delle catene polimeriche all'interno del solido. Considerata la reazione di sintesi per ottenere il polimero è chiaro che le catene all'interno del polimero non possano avere tutte la stessa lunghezza e quindi lo stesso peso. Infatti, si ha una distribuzione normale di pesi molecolari, quindi avremo catene polimeriche corte con peso molecolare relativamente basso, catene lunghe con peso molecolare relativamente alto, e la maggior parte delle catene avrà un peso molecolare simile che si attesterà intorno al peso molecolare medio. Tale peso molecolare medio è definito come il peso molecolare del polimero.

Un altro elemento che influenza profondamente le proprietà di un polimero è l'architettura delle catene polimeriche. Quando parliamo di architettura delle catene polimeriche intendiamo un insieme di fattori che comprendono il grado di reticolazione delle molecole e la tatticità delle stesse. Per quanto riguarda la tatticità, è già stata presentata nel precedente paragrafo e valgono le medesime considerazioni.

Ora, si analizza il grado di reticolazione delle catene, le quali possono essere lineari, ramificate o reticolate. Le catene lineari e ramificate sono separate le une dalle altre solo tramite legami fisici, quindi sarà possibile, mediante diluizione in opportune soluzioni, separare completamente le macromolecole. Le catene ramificate, invece, sono unite tra di loro da legami covalenti di energia pari a quella che caratterizza i legami tra gli atomi della catena di una singola macromolecola.

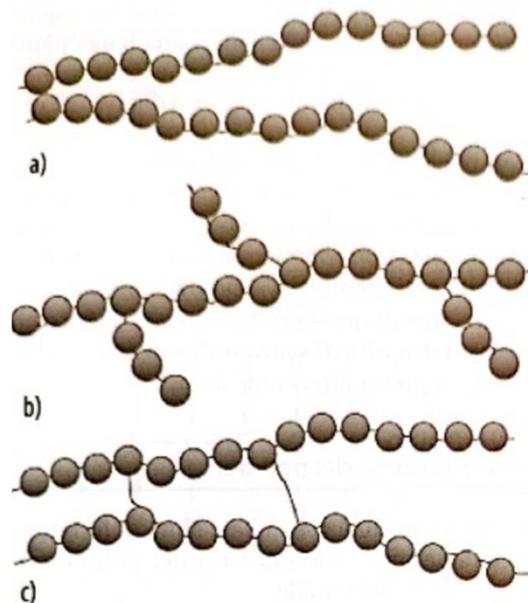


Figura 1.9: Rappresentazione schematica dell'architettura delle catene (a) lineare, (b)ramificata, (c) reticolata

Questo aspetto influenza fortemente il comportamento dei polimeri al variare della temperatura, in particolare, possiamo suddividere i polimeri in due classi: polimeri termoplastici e termoindurenti.

I polimeri termoplastici sono caratterizzati da catene lineari o ramificate. Aumentando la temperatura, la dilatazione termica e l'agitazione molecolare fanno sì che spezzoni sempre più lunghi di queste macromolecole possano muoversi fino al momento in cui, raggiunta una temperatura sufficientemente alta, rammolliscono e assumono la conformazione di un fluido fortemente viscoso. Tale comportamento è reversibile e di conseguenza questi polimeri sono detti riciclabili.

I polimeri termoindurenti sono invece caratterizzati da catene reticolate, ovvero legate tra loro da legami covalenti. Un esempio di processo di reticolazione è quello di vulcanizzazione che si effettua su alcuni elastomeri. In questo caso, in seguito alla somministrazione di calore, non si avrà un rammollimento del materiale, bensì i legami tra le catene e tra gli atomi stessi andranno incontro ad una degradazione che comprometterà la struttura del componente. Di conseguenza, polimeri di questo tipo non saranno riciclabili.

1.4 Proprietà meccaniche dei polimeri

Le proprietà meccaniche dei polimeri sono difficilmente generalizzabili, a cause di tutte le variabili che abbiamo già introdotto e anche a causa della forte dipendenza del loro comportamento in funzione della temperatura e della velocità di deformazione. Rispetto ai materiali metallici, a parità di variazioni di temperatura o di velocità di deformazione, i polimeri presenteranno variazioni di comportamento ben più evidenti. In questo paragrafo descriviamo il modo in cui le proprietà meccaniche dipendono da temperatura e velocità di deformazione, trascurando altri parametri come peso molecolare, grado di reticolazione e grado di cristallizzazione.

Consideriamo inizialmente il caso in cui la velocità di deformazione è fissa, mentre la temperatura è variabile. A bassi valori di temperatura, ci troviamo in regime vetroso, e il comportamento dei materiali polimerici è fragile. In un intervallo di temperatura relativamente stretto, centrato in T_g , il modulo di Young del materiale può diminuire di diversi ordini di grandezza nella transizione da regime vetroso a gommoso. Per valori di temperatura al di sopra della T_g un materiale polimerico presenta un comportamento gommoso con valori del modulo di Young molto minori rispetto a quelli manifestati nel regime vetroso. Infine, per temperature ancor più elevate i polimeri che non presentano strutture fortemente reticolate avranno un comportamento viscoso.

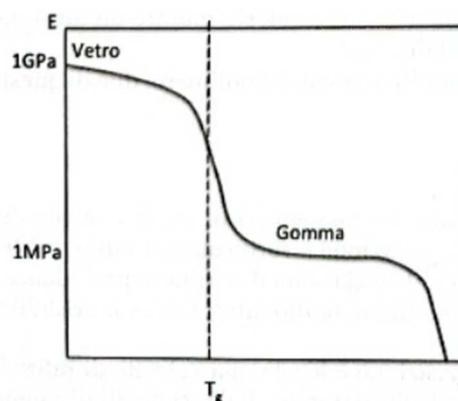


Figura 1.10: Andamento qualitativo del modulo elastico di un materiale polimerico in funzione della temperatura

Ora, invece, si considera il caso in cui la temperatura è fissa, mentre ad essere variabile è la velocità di deformazione. In questa situazione, il comportamento dei materiali polimerici è esattamente

opposto a quello descritto prima. Infatti, per bassi valori della velocità di deformazione il comportamento è duttile o viscoso, mentre per elevati valori della velocità di deformazione il comportamento è fragile.

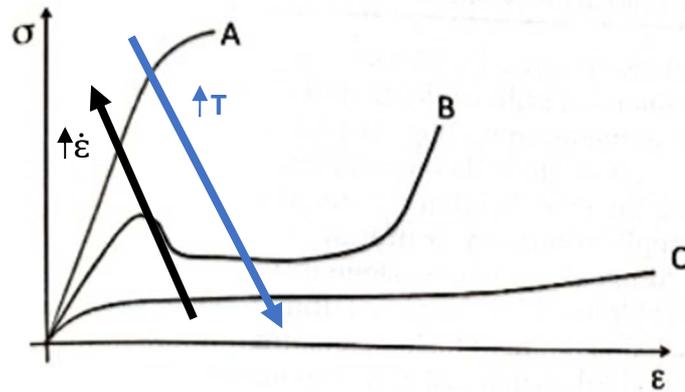


Figura 1.11: Andamento qualitativo delle curve sforzo-deformazione per un materiale polimerico in funzione di variazioni della velocità di deformazione e della temperatura: (A) comportamento fragile, (B) comportamento intermedio, (C) comportamento duttile o gommoso

Possiamo spiegare qualitativamente questa ricca varietà di comportamenti considerando la struttura molecolare di questi materiali. Infatti, le macromolecole sono costituite da uno scheletro carbonioso, i cui legami possono ruotare, ma ai quali non è permessa l'estensione. A temperature ben al di sotto della T_g , tali legami sono rigidi e la struttura è strettamente intrecciata causando una risposta fragile del materiale. A temperature più elevate i legami primari sono in grado di ruotare di alcuni gradi permettendo alle molecole di sciogliersi parzialmente e di muoversi l'una rispetto all'altra. Questo comporta il passaggio dal regime vetroso ove il modulo di Young è elevato e il comportamento è fragile, al regime gommoso, ove il modulo di Young è più basso e il comportamento è duttile. A temperature ben al di sopra del valore di T_g , i legami ruotano facilmente permettendo alle molecole di sciogliersi completamente. In questo terzo caso, i polimeri con una marcata reticolazione mantengono una certa rigidità, mentre i polimeri lineari o ramificati fluiscono viscosamente.

1.5 Meccanismi di snervamento dei polimeri

I polimeri presentano, proprio come i metalli, il fenomeno dello snervamento. I polimeri presentano due diversi meccanismi per tale fenomeno, infatti snervano per crazing e per scorrimento.

Il meccanismo di snervamento per crazing è tipico dei polimeri fragili, i quali si possono trovare al di sotto della T_g , oppure possono essere sollecitati ad elevate velocità di deformazione. In questo caso si ha la formazione di craze, ovvero di piccole fessure o di micro-strappi, all'interno della matrice polimerica. In questo caso le "cricche" non sono completamente separate, ma unite da segmenti di catena polimerica orientata che vengono chiamati ponti fibrillari o fibrille.

Il meccanismo per scorrimento, invece, avviene a temperature di poco inferiori rispetto a T_g , e in questo caso le catene polimeriche si allineano lungo la direzione di carico e si stirano. La differenza rispetto ai materiali metallici è che nei polimeri non si ha una strizione localizzata, bensì avviene una strizione lungo tutto il tratto utile del provino.

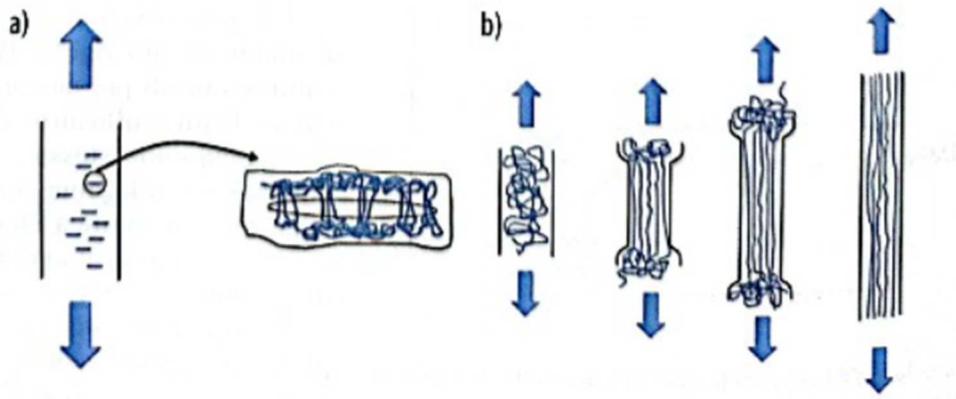


Figura 1.12: Rappresentazione schematica del meccanismo di snervamento per crazing (a), e per scorrimento (b)

2. Modelli analitici che descrivono il comportamento meccanico dei polimeri

2.1 La viscoelasticità

Nel diciannovesimo secolo, fisici come Maxwell, Boltzmann e Kelvin hanno studiato i fenomeni di creep per materiali vetrosi, gommosi e per materiali metallici. Tali studi costituirono la base degli studi svolti alla fine del ventesimo secolo sulla viscoelasticità, quando i polimeri sintetici furono ingegnerizzati ed utilizzati in numerose applicazioni. Le considerazioni che verranno fatte sulla viscoelasticità dipendono fortemente dalla variabile di viscosità, indicata dalla lettera greca η . Il valore di tale variabile può essere dato, come nel caso degli smorzatori, oppure può essere ricavato come funzione della temperatura e della velocità di deformazione. A seconda della risposta in termini di sforzo che il materiale ha in funzione di una variazione della velocità di deformazione, il materiale può essere catalogato in diversi modi. Se il fluido è newtoniano la viscosità non varia con la velocità di deformazione; se il fluido è non newtoniano la pendenza della curva dello sforzo in funzione della velocità di deformazione si chiama viscosità apparente: se questa cresce con $\frac{d\epsilon}{dt}$ il fluido si definisce dilatante (sabbie mobili), se diminuisce pseudoplastico (sangue, vernici etc..). Se una sostanza resiste a sforzi finiti prima di assumere un vero comportamento da fluido si chiama fluido plastico alla Bingham (dentifricio).

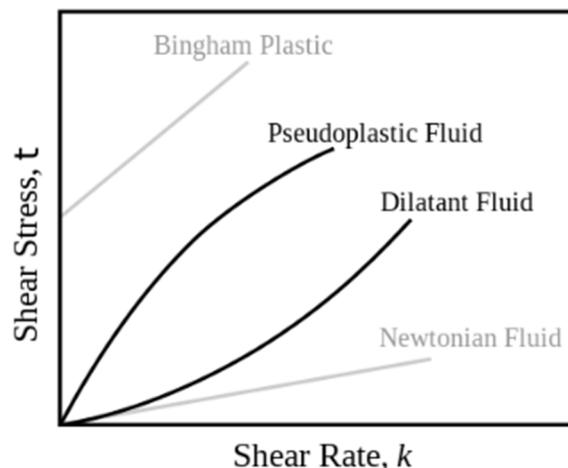


Figura 2.1: Andamento qualitativo dello sforzo di diverse tipologie di fluido in funzione di variazioni della velocità di deformazione

Nella scienza dei materiali e nella meccanica del continuo, la viscoelasticità è una proprietà dei materiali che, se sottoposti ad una sollecitazione, presentano un comportamento sia viscoso che elastico. I materiali puramente viscosi, se sottoposti ad una sollecitazione di taglio, manifestano una tensione tangenziale interna pari al prodotto tra la velocità di deformazione e la viscosità (2.1).

$$\sigma = \eta \frac{d\epsilon}{dt} = \eta \dot{\epsilon} \quad (2.1)$$

Invece, i materiali elastici rispondono ad una sollecitazione normale manifestando un comportamento coerente con la Legge di Hooke (2.2), cioè, originando al loro interno uno sforzo

normale pari al prodotto tra il modulo di Young e la deformazione, intesa come allungamento percentuale. Una volta eliminato il carico, i materiali elastici tornano al loro stato originario.

$$\sigma = E \varepsilon \quad (2.2)$$

I materiali viscoelastici presentano entrambe queste proprietà, e proprio per questo si oppongono sia alle sollecitazioni normali che alle sollecitazioni tangenziali come abbiamo appena descritto. Se, l'elasticità è il risultato della distensione dei legami atomici lungo i piani cristallografici in un solido cristallino, la viscosità è il risultato della diffusione di atomi o molecole all'interno di un materiale amorfo.

I materiali polimerici, che essi siano amorfi o semicristallini, sono un esempio di materiali viscoelastici, e presentano diverse caratteristiche di tali materiali.

Innanzitutto, presentano fenomeni di isteresi per i quali questi materiali, se sottoposti ad un ciclo di carico e scarico dissiperanno energia sotto forma di calore. L'area del ciclo sarà uguale all'energia persa durante il processo di carico e scarico del materiale. Questo nei materiali puramente elastici non avviene, perché non c'è alcuna dissipazione di energia.

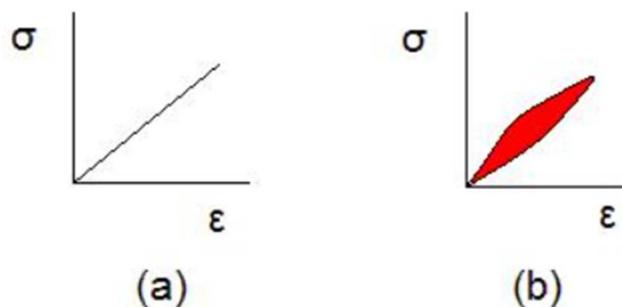


Figura 2.2: Andamento qualitativo di cicli carico-scarico per materiali puramente elastici (a), e viscoelastici (b)

Inoltre, i polimeri, proprio come i materiali viscoelastici, presentano fenomeni di creep e fenomeni di stress relaxation. Il creep consiste in una variazione di deformazione a carico costante, mentre per stress relaxation si intendono cadute di tensione a deformazione costante.

Infine, la rigidità dei materiali polimerici è strettamente dipendente dalla velocità di deformazione, in analogia con quanto detto per i materiali viscoelastici.

2.2 Introduzione ai modelli dei polimeri e semplificazioni prese in considerazione

Una modellazione precisa dei materiali polimerici rappresenta tuttora una sfida complessa ed importante, in quanto essi continuano a trovare posto in componenti strutturali, specialmente come matrice di materiali compositi. Le difficoltà nel generare modelli che descrivano opportunamente il comportamento dei materiali polimerici, sono sicuramente dovute alla complessità e varietà del loro comportamento. Come già detto, i meccanismi di deformazione dei metalli sono diversi rispetto a quelli dei polimeri, e proprio per questo motivo, non è possibile estendere i modelli utilizzati per descrivere il comportamento dei materiali metallici anche ai materiali polimerici.

L'obiettivo di questa trattazione è quello di studiare modelli costitutivi dei materiali polimerici che riescano a descrivere il loro comportamento viscoelastico, senza addentrarsi nella descrizione della

viscoplasticità che sarebbe necessaria per elevati valori di deformazione. I modelli che si prenderanno in considerazione sono, mono-dimensionali, quindi descrivono stress monoassiali. I modelli che verranno trattati valgono solo per bassi valori di deformazione e proprio per questo motivo possiamo anche trascurare gli effetti introdotti dall'anisotropia. Infatti, anche se non ci interessa in questo studio, per valori elevati di deformazione si genera un'orientazione preferenziale del gomitolo statistico che introduce un certo grado di anisotropia. Inoltre, come ulteriore semplificazione, si considererà la risposta del materiale in condizioni isoterme. I modelli che verranno introdotti saranno in grado di descrivere come varia il comportamento di questi materiali in funzione della velocità di deformazione entro dei range limitati.

Le equazioni che stanno alla base di questi modelli sono espresse in forma differenziale, come equazioni differenziali ordinarie nel tempo che legano sforzo, deformazione, velocità di variazione dello sforzo e deformazione. Queste equazioni possono essere derivate da sistemi di molle e smorzatori che si possono presentare in analogia ad un circuito elettrico, ove lo stress è la corrente, mentre la velocità di deformazione è il voltaggio. Il modulo di elasticità di una molla è l'analogo di un condensatore, in quanto entrambi gli elementi immagazzinano energia. Invece, la viscosità di uno smorzatore è l'analogo della resistenza del circuito, in quanto entrambi gli elementi dissipano energia.

2.3 Catalogazione dei modelli che descrivono i materiali viscoelastici

I materiali viscoelastici, come polimeri amorfi, polimeri semicristallini, biopolimeri e persino tessuti viventi e cellule, possono essere modellati al fine di determinare le interazioni tra sforzo e deformazione o tra forza e spostamento, nonché le loro dipendenze temporali. I modelli che verranno presentati sono il modello di Maxwell, il modello di Kelvin-Voigt e il modello solido lineare standard o modelli di Zener.

2.3.1 Modello di Maxwell

Il modello di Maxwell può essere rappresentato da un sistema formato da uno smorzatore puramente viscoso e da una molla puramente elastica connesse in serie.

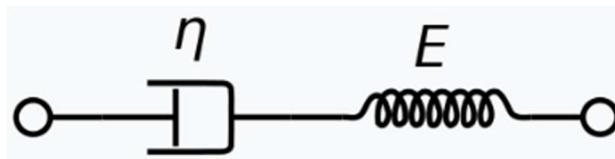


Figura 2.3: Rappresentazione schematica del sistema di molle e smorzatori che rappresenta il Modello di Maxwell

Il sistema può essere descritto dalla seguente equazione differenziale:

$$\sigma + \frac{\eta}{E} \dot{\sigma} = \eta \dot{\epsilon} \quad (2.3)$$

Nella modellazione dei polimeri non si utilizza la forma differenziale, bensì la sua risoluzione che sviluppando i calcoli sarà:

$$\sigma(t) = -\eta \dot{\epsilon} e^{-\frac{E}{\eta} t} + \eta \dot{\epsilon} \quad (2.4)$$

L'obbiettivo, però, è quello di esprimere il tutto in funzione della deformazione e per farlo ci si serve della seguente espressione:

$$\varepsilon = \dot{\varepsilon}t \rightarrow t = \frac{\varepsilon}{\dot{\varepsilon}} \quad (2.5)$$

Andando a sostituire la (2.5) nella (2.4) si ottiene lo sforzo espresso in funzione della deformazione, ovvero:

$$\sigma(\varepsilon) = -\eta \dot{\varepsilon} e^{\frac{E\varepsilon}{\eta \dot{\varepsilon}}} + \eta \dot{\varepsilon} \quad (2.6)$$

Per questo modello, se il materiale è sottoposto ad una deformazione costante, lo stress diminuirà gradualmente; quindi, è in grado di descrivere i fenomeni di stress relaxation. Un limite di questo modello, è che non è in grado di modellare opportunamente il creep. Infatti, se il materiale è sottoposto ad uno stress costante, lo strain avrà due componenti. La prima componente è quella elastica, dovuta alla molla, che compare istantaneamente e che decade nel momento in cui il carico viene eliminato. La seconda componente è viscosa e aumenta nel tempo fino al momento in cui è applicato un carico. Quindi il modello di Maxwell vuole che la deformazione cresca linearmente nel tempo, mentre per la maggior parte dei polimeri la velocità di deformazione diminuisce con il tempo, e quindi anche la deformazione stessa.

Questo modello può essere applicato a polimeri termoplastici a temperature vicine a quella di fusione, cemento fresco e numerosi metalli a temperature vicine al loro punto di fusione.

2.3.2 Modello di Kelvin-Voigt

Il modello di Kelvin-Voigt, anche noto solo come modello di Voigt, consiste in uno smorzatore e una molla connessi in parallelo. Questo modello è in grado di spiegare i fenomeni di creep cui sono soggetti i polimeri.

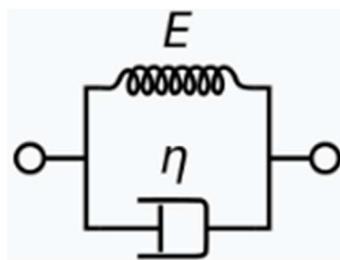


Figura 2.4: Rappresentazione schematica del sistema di molle e smorzatori che rappresenta il Modello di Kelvin-Voigt

La relazione costitutiva è espressa come un'equazione differenziale lineare del primo ordine, ed è la seguente:

$$\sigma = E\varepsilon + \eta \dot{\varepsilon} \quad (2.7)$$

Sotto l'applicazione di uno stress costante, il materiale si deforma ad una velocità di deformazione decrescente, avvicinandosi asintoticamente ad uno stato di deformazione stazionario. A questo punto, qualora lo stress venisse rilasciato, il materiale tornerebbe al suo stato indeformato. Allora, il modello è piuttosto realistico quando si tratta di modellare dei fenomeni come il creep, in

quanto prevede che la deformazione tenda a σ/E per t che tende all'infinito. Tuttavia, questo modello ha delle limitazioni proprio come il modello di Maxwell, infatti per quanto riguarda la stress relaxation è molto meno preciso.

Questo modello può essere applicato a polimeri organici, gomme e legno quando il carico non è troppo elevato.

2.3.3 Modello solido lineare standard

Il modello solido lineare standard, anche conosciuto come modello di Zener, consiste in due molle e uno smorzatore. Questo è il modello più semplice che descrive sia il creep che lo stress relaxation di un materiale viscoelastico. Per questo modello esistono due possibili rappresentazioni, quella di Maxwell e quella di Kelvin.

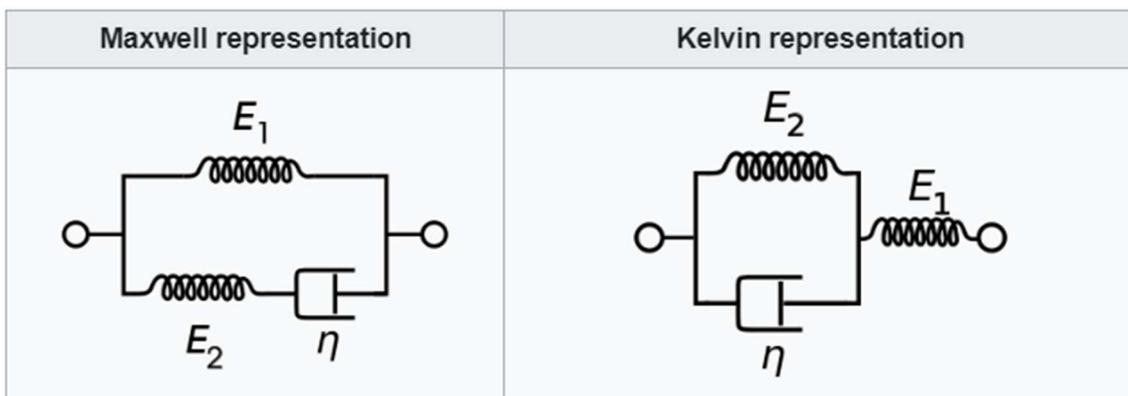


Figura 2.5: Rappresentazioni schematiche dei sistemi di molle e smorzatori che rappresentano il Modello solido lineare standard

Per modellare il polimero che è oggetto del nostro studio ci si concentra sulla rappresentazione di Maxwell del modello solido lineare standard, che consiste in molla e smorzatore in serie con una molla in parallelo. L'equazione costitutiva differenziale di questo sistema è:

$$\sigma + \frac{\eta}{E_2} \dot{\sigma} = E_1 \varepsilon + \frac{\eta(E_1 + E_2)}{E_2} \dot{\varepsilon} \quad (2.8)$$

Anche in questo caso, per approssimare il comportamento del materiale, non si utilizza l'equazione differenziale, bensì della sua risoluzione che, già espressa in funzione della deformazione, sarà:

$$\sigma(\varepsilon) = \eta \dot{\varepsilon} \left(1 - e^{-\frac{E_1 - E_2}{\eta} \varepsilon} \right) + E_1 \varepsilon \quad (2.9)$$

Una formulazione di questo tipo è generalmente inadeguata nella modellazione dei polimeri, in quanto questa tipologia di materiali esibisce un tipo di comportamento identificato come shear thinning. Lo shear thinning è un comportamento non newtoniano dei fluidi per il quale la viscosità diminuisce all'aumentare della velocità di deformazione, e spesso viene considerato un comportamento simile a quello pseudo-plastico. Per modellare in maniera corretta i polimeri per un'ampia gamma di velocità di deformazione, la viscosità deve essere espressa come funzione

della velocità di deformazione. In questa trattazione, la viscosità è quindi non newtoniana e rispetta la seguente formulazione:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{(1 + (\lambda \dot{\epsilon})^2)^{(1-n)/2}} \quad (2.10)$$

Questa formula ha l'obiettivo di diminuire la viscosità η dal suo valore iniziale η_0 al suo valore finale η_{∞} , e quindi rispondere al fenomeno di shear thinning. I parametri n e λ possono essere utilizzati per calibrare il modello su una ampia gamma di velocità di deformazione.

3. Additive manufacturing e PLA conduttivo

L'obiettivo di questo capitolo è quello di presentare il materiale che sarà oggetto di questo studio, il PLA, ponendo attenzione sul filamento di materiale mediante il quale abbiamo ottenuto i provini. Infine, ci si occupa di presentare la modalità di stampa FDM e il modo in cui il PLA viene influenzato dalla tipologia di Additive Manufacturing.

3.1 Il PLA, struttura, proprietà e impieghi

L'acido polilattico, indicato generalmente con la sigla PLA, può anche essere chiamato più correttamente poli(acido lattico), ed è un poliestere termoplastico. Tale materiale si può presentare in due forme enantiomeriche (L-D), per le quali quindi cambia solo la disposizione spaziale degli atomi e quindi il modo in cui interagiscono con la luce polarizzata.

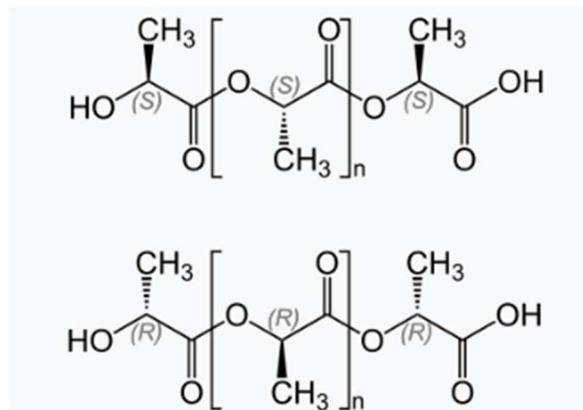


Figura 3.1: Strutture di Lewis del PLA nelle sue due forme enantiomeriche

Le proprietà del PLA variano in base alla tatticità del materiale, tuttavia le differenze sono contenute. Generalmente il PLA è un materiale rigido relativamente alla classe dei polimeri a cui appartiene, ma allo stesso tempo appare fragile, e quindi caratterizzato da un basso allungamento a rottura. La sua rigidità è dovuta ad un modulo di Young piuttosto elevato per la classe a cui appartiene. Infine, è possibile stimare la temperatura di transizione vetrosa nel range 50-60°C. Questo significa che, eseguendo prove sul materiale a temperatura ambiente, il materiale esibirà generalmente un comportamento fragile.

Il PLA può essere considerato allo stesso tempo sia bio-based che biodegradabile. In effetti si è già discusso come è possibile derivare il PLA a partire da fonti rinnovabili, ed è proprio per questo che viene detto bio-based. Inoltre, è definibile come un polimero biodegradabile in quanto si decompone in determinate condizioni, come in presenza di elevata umidità e di temperature sopra i 70°C. Ovviamente, nel momento in cui il PLA viene riciclato in modo tradizionale, insieme alle altre materie plastiche, si perde il valore aggiunto che contraddistingue tale materiale. Proprio queste caratteristiche proiettano l'acido polilattico nel futuro, in quanto destinato a sostituire parte delle materie plastiche utilizzate oggi.

Questo polimero attualmente viene utilizzato nel settore agricolo e nel settore alimentare come costituente degli imballaggi. Presenta, tuttavia, alcuni limiti a causa del basso valore della sua temperatura di transizione vetrosa non è idoneo all'imballaggio di prodotti caldi. Infatti, in tal caso il calore causerebbe un rammollimento con conseguente collasso dell'imballaggio. Infine, tale

materiale risulta essere uno dei materiali più utilizzati per le stampanti 3D che lavorano con tecnologia FDM (Fused Deposition Modeling).

3.2 Introduzione del filamento utilizzato (PLA conduttivo PROTO PASTA)

Il filamento che è stato utilizzato per la stampa 3D dei provini è il filamento di PLA conduttivo di PROTO PASTA. Il materiale in questione è un materiale composito costituito da una matrice di PLA Natureworks 4043D e un compound di nerofumo conduttivo disperso nella matrice. Questa composizione chimica garantisce una ottima adesione degli strati, una buona resilienza alla rottura. Questo PLA conduttivo viene utilizzato in applicazioni che richiedono circuiti a bassa tensione, progetti con sensori touch, e per stampe 3D di componenti che devono condurre elettricità.



Figura 3.2: Filamento PROTO PASTA utilizzato per la stampa dei provini

Sulle schede tecniche sono reperibili alcune delle proprietà del materiale, dei parametri che diano un'idea di quanto tale materiale sia conduttivo ed infine anche una catalogazione dei parametri di stampa ottimali.

Le proprietà del materiale reperibili direttamente dalle schede tecniche sono catalogabili come mostrato nella seguente tabella:

| Proprietà | Valore/Descrizione |
|--|--|
| Materiale di base | PLA |
| Caratteristiche | Inodore, non tossico, prodotto mediante tecnologie rinnovabili |
| Struttura molecolare | Amorfo |
| Densità | 1,24 g/cm ³ |
| Temperatura di fusione (T _m) | 155°C |

Tabella 3.1: Proprietà del filamento utilizzato

Inoltre, sempre sulla scheda, viene specificato che i limiti di uso del materiale dipendono dalla geometria che viene implementata, dal carico e dalle condizioni a cui il componente è sottoposto.

Per quanto riguarda le impostazioni di stampa ottimali suggerite dal costruttore viene presentata la seguente tabella:

| Parametro | Valore |
|--|---|
| Temperatura dell'ugello | 215°C |
| Temperatura del letto riscaldato | 60°C |
| Velocità di stampa | 25-45mm/s |
| Extrusion multiplier/Tasso di flusso | 100% |
| Temperatura di fusione (T_m) | 155°C |
| Spessore dell'estruso | 0,45mm (0,05mm in più del diametro dell'ugello) |
| Portata volumetrica di materiale estruso | 2-3 mm ³ /s |

Tabella 3.2: Parametri di stampa consigliati dal produttore del filamento

Inoltre, sempre nelle schede tecniche del filamento, è possibile reperire una stima della conduttività del materiale per la quale si consiglia di verificare direttamente le schede dal sito citato[6].

3.3 Approfondimento sulla tecnologia Fused Deposition Modeling applicata al PLA

L'additive manufacturing è considerato una nuova rivoluzione industriale dopo i motori a vapore, i computer ed internet. A differenza delle tecnologie che lavorano per asportazione di materiale o i processi di fonderia, l'AM costruisce strutture tridimensionali aggiungendo materiale layer per layer con la guida di un modello CAD. Una grande varietà di materiali come metalli, polimeri, ceramici, biomateriali e compositi sono diventati molto importanti per le diverse tecnologie di stampa 3D esistenti. In questa trattazione ci si focalizza sulla tecnologia di stampa FDM, ovvero fused deposition modeling, in quanto la stampante che verrà presentata nel paragrafo 5.1 opera proprio mediante questa tecnica.

La Fused deposition modeling è una tecnologia di produzione additiva che si basa sul principio di rilasciare il materiale su un elevato numero di strati adiacenti. Essenzialmente, un filamento di materiale termoplastico viene srotolato da una bobina, che fornisce il materiale ad un ugello di estrusione. L'ugello è riscaldato ad un opportuno valore di temperatura e può essere guidato sia in direzione verticale che in direzione orizzontale da un meccanismo a controllo numerico. Infatti, un apposito programma di splicing, specifico per la singola stampante 3D, a partire da un file CAD, genera un file G-Code che consiste in una serie di indicazioni che costituiscono il percorso che dovrà compiere l'ugello durante la stampa. Per favorire l'adesione di alcuni materiali al piano di stampa, si ricorre spesso all'impiego di piani riscaldati, o additivi, che contrastano la compressione dovuta al raffreddamento del materiale.

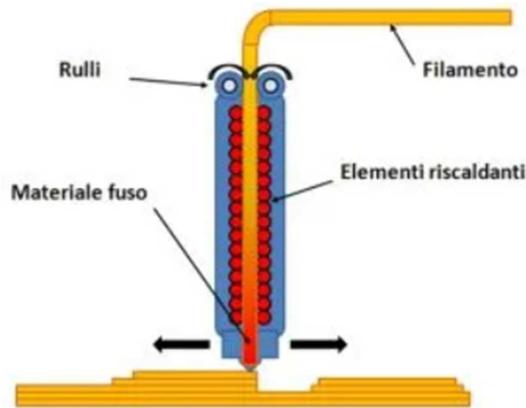


Figura 3.3: Rappresentazione schematica del funzionamento di una stampante con tecnologia FDM

Come detto, il PLA è uno dei materiali maggiormente utilizzati per effettuare stampe mediante la tecnologia FDM, come anche ABS (acrilonitrile butadiene stirene) e PC (policarbonato). Alcuni problemi che si incontrano nella FDM sono inevitabili, infatti, il volume del PLA cambia durante la solidificazione e ci sono delle tensioni residue dovute alla cristallinità del materiale che possono essere dei problemi per la precisione dimensionale. Chiaramente per polimeri amorfi come ABS e PC non avviene la cristallizzazione, e quindi non ci sono i problemi che essa comporta, ma essi hanno una maggiore percentuale di restringimento. In più, dal momento che PC e ABS hanno temperature di fusione e di stampa maggiori rispetto al PLA, allora avranno il maggior gradiente di temperatura e stress durante la stampa con FDM. Perciò la loro dimensione è soggetta a variazioni maggiori quando vengono stampati mediante questa tecnologia.

Un'ulteriore problematica che è possibile riscontrare in campioni stampati con questa tecnologia è legata alla sua porosità. Infatti, la deposizione di filamenti, uno sopra l'altro, genera intrinsecamente dei vuoti nelle zone comprese tra filamenti adiacenti. Si possono utilizzare pratiche per aumentare l'adesione di filamenti adiacenti, ma tale problema, anche se meno accentuato, rimane. Generalmente, per massimizzare le proprietà meccaniche di un materiale si sceglie di orientare i filamenti lungo la direzione di applicazione del carico.

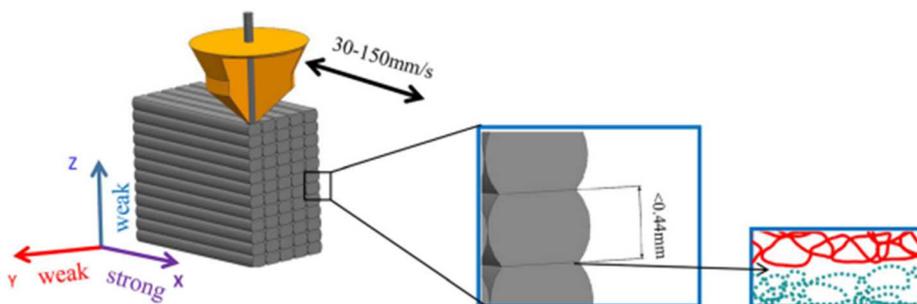


Figura 3.4: Rappresentazione schematica della struttura di un materiale stampato con FDM, della direzione preferenziale di carico e dell'interfaccia tra filamenti adiacenti

4. Proprietà elettriche e modelli analitici che descrivono il comportamento piezoresistivo

4.1 Piezoresistività e materiali polimerici piezoresistivi

La piezoresistività è una proprietà dei materiali che, se soggetti ad una deformazione meccanica, subiscono una variazione di resistività. La maggior parte dei materiali presenta un certo livello di piezoresistività, ma questa è particolarmente accentuata nei semiconduttori drogati. La scoperta della piezoresistività è avvenuta nel 1856 ed è attribuita a Lord Kelvin. Un grande passo avanti nell'implementazione di dispositivi piezoresistivi fu fatto con la scoperta dell'effetto piezoresistivo nel silicio e nel germanio avvenuta nel 1954. In effetti, tale scoperta fu determinante per la commercializzazione dei primi strain gauges, che erano dei sensori di deformazione composti da silicio. Diversamente dai materiali piezoelettrici, i materiali piezoresistivi non sono di per sé in grado di generare un segnale elettrico se deformati, mentre i piezoelettrici, se deformati, generano una differenza di potenziale intrinseca. Invece, quando si trattano materiali piezoresistivi si deve fornire una differenza di potenziale dall'esterno. Mediante materiali di questo tipo sono costruite diverse tipologie di sensori, come quelli di forza, deformazione, pressione e tanti altri.

Chiaramente, il polimero che viene trattato è PLA additato con particelle di nerofumo, motivo per cui anche tale materiale presenterà un comportamento piezoresistivo. In effetti, in un materiale di questo tipo il polimero genera una matrice di materiale isolante con ottime caratteristiche meccaniche, mentre le particelle di additivo conferiscono al materiale la capacità di condurre una corrente elettrica. La teoria utilizzata per la descrizione della conduttività elettrica nei polimeri compositi è chiamata teoria della percolazione. In pratica, per bassi valori della densità dell'additivo le particelle sono abbastanza isolate e disperse all'interno della matrice isolante, e questo si traduce in un'elevata resistenza del materiale. Invece, un aumento della concentrazione delle particelle di additivo genera delle piste conduttive che causano una drastica riduzione della resistenza del materiale. La teoria della percolazione prevede che ci sia una densità minima in cui si innesca tale meccanismo che viene chiamata soglia di percolazione. Questa chiaramente è una spiegazione semplificata, ma in realtà ci sono tanti altri parametri coinvolti nel meccanismo di conduzione, come la geometria delle particelle, le proprietà della matrice polimerica, e l'interazione tra le particelle e il polimero.

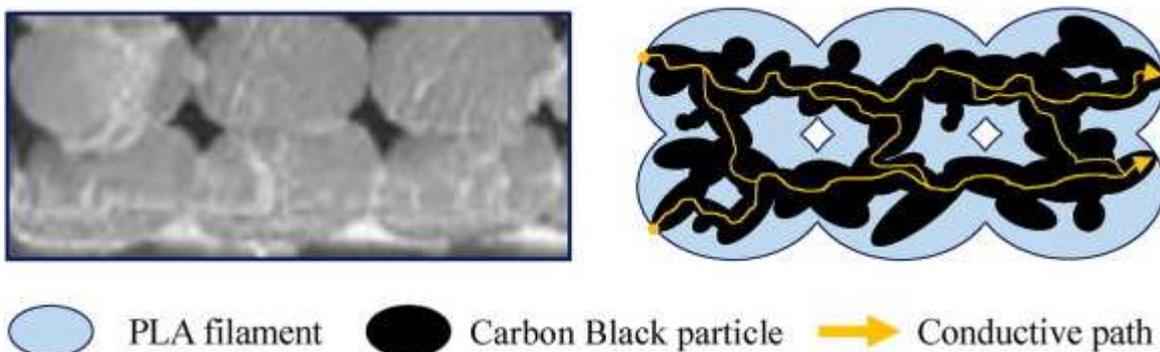


Figura 4.1: Nell'immagine di destra si mostra una fotografia al microscopio ottico dei filamenti di PLA, in quella di sinistra una schematizzazione di filamenti, particelle conduttive, e piste conduttive

4.2 Equazioni e modelli che descrivono il comportamento elettrico del materiale

Dopo aver introdotto la teoria di base per comprendere cosa si intende per polimero conduttivo, ci si occupa di introdurre le equazioni che descrivono la variazione delle grandezze elettriche che verranno prese in esame durante la trattazione. Si parte dalla definizione di resistenza, ovvero:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (4.1)$$

Chiaramente, in seguito alle deformazioni a cui saranno soggetti i provini, si avrà una variazione della resistività del materiale, e allo stesso tempo varieranno anche la lunghezza e l'area del provino. Allora, sarà possibile esprimere tutte queste grandezze come la somma tra il loro valore iniziale e la loro variazione:

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho = \rho_0 \left(1 + \frac{\Delta\rho}{\rho_0} \right) \quad (4.2)$$

$$L = L_0 + \Delta L = L_0 \left(1 + \frac{\Delta L}{L_0} \right) = L_0 (1 + \varepsilon) \quad (4.3)$$

$$A = A_0 + \Delta A = A_0 \left(1 + \frac{\Delta A}{A_0} \right) \quad (4.4)$$

Per quanto riguarda la (4.2) si segnala che la grandezza $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$ sarà di fondamentale importanza in quanto oggetto di studio dei nostri modelli.

Invece, per quanto riguarda l'equazione che descrive la variazione della lunghezza, ovvero l'equazione (4.3), è chiaro che compaia la definizione di deformazione considerata come allungamento percentuale.

Infine, sono necessarie ulteriori considerazioni sull'equazione (4.4) riguardante la variazione di area. Infatti, in questa tesi si discutono test monoassiali ($\sigma_1 \neq 0, \sigma_2 = 0, \sigma_3 = 0$) eseguiti su un materiale isotropo ($E_1 = E_2 = E_3 = E$) per i quali varranno le seguenti equazioni:

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{E} (\sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3)) = \frac{\sigma_1}{E} \quad (4.5)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{E} (\sigma_2 - \nu(\sigma_1 + \sigma_3)) = -\frac{\nu}{E} \sigma_1 = -\nu\varepsilon_1 \quad (4.6)$$

$$\varepsilon_3 = \frac{1}{E} (\sigma_3 - \nu(\sigma_1 + \sigma_2)) = -\frac{\nu}{E} \sigma_1 = -\nu\varepsilon_1 \quad (4.7)$$

Le equazioni (4.5), (4.6), (4.7) esprimono le deformazioni nelle direzioni trasversali in funzione della deformazione longitudinale. Ora si è in grado di descrivere le variazioni di lunghezza dei lati nel caso di una sezione rettangolare, o la variazione del diametro nel caso di sezione circolare.

Quindi, supponendo di avere una sezione rettangolare potremo scrivere che:

$$A_0 = a_0 b_0 \quad (4.8)$$

$$A = a_0 (1 - \nu \varepsilon) b_0 (1 - \nu \varepsilon) = A_0 (1 - \nu \varepsilon)^2 \quad (4.9)$$

Invece, nel caso di sezione circolare l'equazione sarà:

$$A_0 = \frac{\pi d_0^2}{4} \quad (4.10)$$

$$A = \frac{\pi d^2}{4} = \frac{\pi d_0^2}{4} (1 - \nu \varepsilon)^2 \quad (4.11)$$

Ora, tali equazioni saranno valide nell'ambito di piccole deformazioni, mentre vanno modificate nel caso di grandi deformazioni. Per estendere le equazioni allo studio di grandi deformazioni si utilizzano delle espressioni derivate dalla meccanica del continuo per le quali trascuriamo la dimostrazione. L'estensione si applica alle formule sulla variazione delle lunghezze, in questo caso la mostriamo per il diametro e quindi per una sezione circolare, ma sarebbe del tutto analoga per una sezione rettangolare:

$$d = d_0 (1 + \varepsilon)^{-\nu} \quad (4.12)$$

Elevando ambo i membri al quadrato si ottiene:

$$d^2 = d_0^2 (1 + \varepsilon)^{-2\nu} \quad (4.13)$$

A questo punto si può scrivere la variazione dell'area a partire dall'espressione (4.12):

$$\frac{\pi d^2}{4} = \frac{\pi d_0^2}{4} (1 + \varepsilon)^{-2\nu} \rightarrow A = A_0 (1 + \varepsilon)^{-2\nu} \quad (4.14)$$

Ora, sostituendo nell'equazione (4.1) le espressioni (4.2), (4.3) e (4.14) si ottiene una funzione che mostra come varia la resistenza di un provino in funzione della deformazione:

$$R = \rho_0 \left(1 + \frac{\Delta \rho}{\rho_0} \right) \frac{L_0 (1 + \varepsilon)}{A_0 (1 + \varepsilon)^{-2\nu}} \rightarrow R = \rho_0 \frac{L_0}{A_0} \left(1 + \frac{\Delta \rho}{\rho_0} \right) (1 + \varepsilon)^{1+2\nu} \rightarrow R = R_0 \left(1 + \frac{\Delta \rho}{\rho_0} \right) (1 + \varepsilon)^{1+2\nu} \quad (4.15)$$

A partire dalla (4.15) sarà possibile isolare la grandezza $\frac{\Delta \rho}{\rho_0}$, ottenendo:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = \frac{R}{R_0 (1 + \varepsilon)^{1+2\nu}} - 1 \quad (4.16)$$

A partire dalla (4.16) si può scrivere l'espressione che ci permetterà di graficare il valore della resistività in funzione della deformazione:

$$\rho = \rho_0 \frac{R}{R_0 (1 + \varepsilon)^{1+2\nu}} \quad (4.17)$$

Ecco che si può introdurre l'equazione del nostro modello per il quale la grandezza $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$ dipende solo ed esclusivamente dal modello meccanico adottato per esprimere il valore dello sforzo, e la dipendenza è di tipo lineare con costante di proporzionalità π :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = f(\sigma) \rightarrow \frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \pi\sigma \quad (4.18)$$

Nell'approssimazione dei risultati sperimentali, in realtà, si utilizzerà l'espressione di ρ che è ricavabile a partire da (4.18). Tale espressione sarà:

$$\rho_a = \rho_0(\pi\sigma + 1) \quad (4.19)$$

Notiamo che il pedice "a" sta ad indicare che l'espressione mostrata è un'espressione analitica.

4.3 Introduzione del gauge factor e dei modelli che ne approssimano l'andamento

Come già discusso nella sezione (4.1), mediante l'uso di materiali piezoresistivi è possibile costruire un'ampia serie di sensori. L'idea alla base di questo paragrafo è quella di indagare sul PLA conduttivo, tentando di capire quanto sia predisposto per tali applicazioni. Chiaramente, tutto ciò richiederebbe un'analisi complessa, mentre in questa sezione ci si limita ad introdurre il gauge factor e a mostrare le equazioni dei modelli che ne approssimano l'andamento.

Nella scelta e nella valutazione degli strumenti di misura, in particolare degli estensimetri, è di fondamentale importanza la sensibilità, la quale viene espressa mediante il gauge factor. Il gauge factor, è un coefficiente adimensionale la cui definizione è:

$$GF = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{1}{R_0} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon} \quad (4.20)$$

Anche in questo caso si può definire una procedura per esprimere analiticamente il gauge factor in funzione dei modelli che sono stati precedentemente introdotti. Allora, si parte dall'espressione della resistenza (4.15) e si sostituisce l'espressione del modello elettrico, quindi la (4.18), e si ottiene:

$$R = R_0(\pi\sigma + 1)(1 + \varepsilon)^{1+2\nu} \quad (4.21)$$

Una volta espressa la resistenza in questa forma, si inserisce al posto dello sforzo σ l'espressione del modello meccanico scelto. Nel nostro caso prendiamo l'espressione del modello solido lineare con rappresentazione di Maxwell, ovvero la (2.9), e la sostituiamo nella (4.21). Notiamo che anche in questo caso compare il pedice "a" che sta ad indicare il fatto che l'espressione ricavata è un'espressione analitica:

$$R_a = R_0 \left(\pi\eta\dot{\varepsilon} \left(1 - e^{-\frac{E_1 - E_2}{\eta\dot{\varepsilon}}\varepsilon} \right) + \pi E_1 \varepsilon + 1 \right) (1 + \varepsilon)^{1+2\nu} \quad (4.22)$$

Ora si sostituisce la (4.22) nella definizione di gauge factor, e quindi si deriva l'espressione della resistenza per ottenere un'equazione che descriva il valore del gauge factor ricavato analiticamente:

$$GF_a = (1 + \varepsilon)^{2\nu} \left[(2\nu + 1) \left(\pi \eta \dot{\varepsilon} - \pi \eta \dot{\varepsilon} e^{\frac{-E_2 \varepsilon}{\eta \dot{\varepsilon}}} + \pi E_1 \varepsilon \right) + (1 + \varepsilon) \left(\pi E_2 e^{\frac{-E_2 \varepsilon}{\eta \dot{\varepsilon}}} + \pi E_1 \right) \right] \quad (4.23)$$

La (4.23) è l'espressione analitica che si utilizzerà per approssimare i risultati sperimentali ottenuti.

5. Descrizione dettagliata delle prove di compressione

In questo capitolo si analizzano in dettaglio le fasi di preparazione e svolgimento delle prove ed infine l'analisi dei dati raccolti.

5.1 Stampa 3D e preparazione dei provini da testare a compressione

La stampante 3D che è stata utilizzata per i provini da testare a compressione è il modello Original Prusa i3 MK3S situata nel Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche dell'Università Politecnica delle Marche. I provini testati a compressione sono dei cilindri con diametro di base e altezza identiche e pari a 8mm ($d = h = 8mm$).

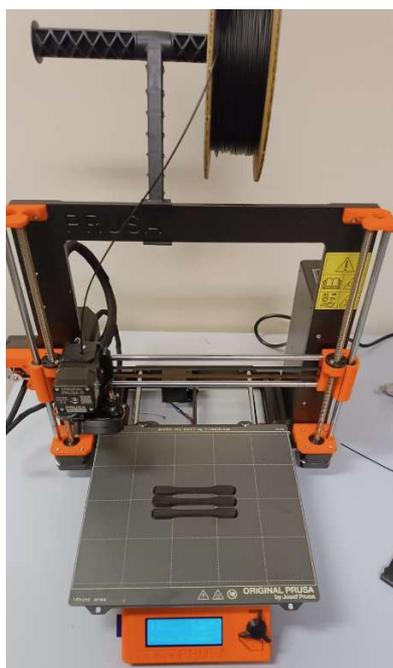


Figura 5.1: Original Prusa i3 MK3S



Figura 5.2: Immagine dei provini stampati per la prova di compressione

L'obiettivo nella scelta dei parametri di stampa è tentare di massimizzare la densità del materiale oltre che le caratteristiche meccaniche. Per fare ciò si scelgono i seguenti parametri, i quali sono in parte consigliati dal produttore del filamento e in parte dettati dall'esperienza.

| Impostazione | Valore |
|----------------------------------|----------------------|
| Temperatura dell'ugello | 215°C |
| Temperatura del letto riscaldato | 60°C |
| Altezza del primo layer | 0,2mm |
| Altezza layer | 0,15mm |
| Densità di riempimento | 100% |
| Trama riempimento | Allineato rettilineo |
| Velocità di riempimento | 40mm/s |

Tabella 5.1: Parametri di stampa utilizzati per prove di compressione

Le temperature utilizzate per il procedimento di stampa sono suggerite dal fornitore del filamento e le abbiamo già discusse in precedenza. Per quanto riguarda la trama di riempimento si è stata

dedicata particolare attenzione al fatto che i filamenti venissero estrusi nella direzione di applicazione del carico durante la prova di compressione. Questa procedura, insieme alla massimizzazione della densità di riempimento è volta a migliorare la compattezza e la densità dello stampato evitando la presenza di vuoti che potrebbero portare alla delaminazione dei provini durante la prova.

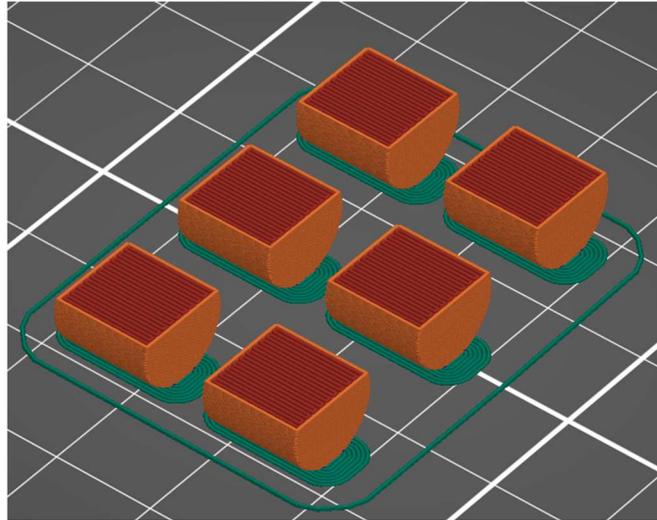


Figura 5.3: Immagine acquisita dal programma PrusaSlicer che mostra la disposizione dei filamenti per provini cilindrici

In base a risultati sperimentali acquisiti in precedenza, è stato possibile osservare che a causa dell'elevata rugosità del materiale, la resistenza di contatto tra le piastre della macchina di prova e il provino cilindrico era molto elevata. Questo comportava un errore sistematico nell'acquisizione della resistenza iniziale dei campioni che tendeva all'infinito. Per risolvere questo tipo di problematiche, innanzitutto si limano le superfici di base del cilindro per eliminare eventuali imperfezioni, e successivamente si applica uno smalto conduttivo, ovvero RS Pro Silver Conductive Paint, al fine di minimizzare la resistenza di contatto.



Figura 5.4: RS Pro Silver Conductive Paint



Figura 5.5: Strato di smalto conduttivo mostrato su provini deformati

5.2 Allestimento della prova di compressione e descrizione dei sistemi di misura

La macchina di prova utilizzata per i test di compressione è la Zwick Roell modello Z050, situata presso il laboratorio di Meccanica Applicata e Costruzione di Macchine a quota 145 della facoltà di Ingegneria. L'acquisizione dei dati meccanici di stress e strain per la prova di compressione è stata effettuata direttamente dal PC collegato alla macchina di prova, mentre per l'acquisizione del

segnale elettrico è stato utilizzato un secondo computer collegato ad una scheda di acquisizione National-Instruments usb-6001.

Durante la nostra esperienza sono state eseguite prove di compressione per due differenti velocità di deformazione. In primis, sono state condotte prove quasi-statiche ad una velocità di deformazione pari a $\dot{\epsilon}_1 = 0,001$, e poi prove di compressione ad una velocità maggiore pari a $\dot{\epsilon}_2 = 1$. I test sono stati effettuati per velocità di deformazione differenti poiché in questa tesi si vuole mostrare quanto il comportamento dei materiali polimerici sia dipendente dallo strain-rate, e se il modello riesce ad operare in un range di velocità di deformazione di tre ordini di grandezza. Chiaramente, a partire dalle velocità di deformazione si deve ricavare la velocità di spostamento della traversa mediante la seguente relazione matematica in cui h sta ad indicare l'altezza del provino:

$$v_{spostamento} = 60\dot{\epsilon}h \quad [mm / min] \quad (5.1)$$

Quindi per le due diverse velocità di deformazione si otterranno i seguenti valori relativi alla velocità di spostamento della traversa, ove i pedici "1" e "2" si riferiscono rispettivamente ad $\dot{\epsilon}_1$ ed $\dot{\epsilon}_2$:

$$v_{spostamento1} = 0,48mm / min \quad (5.2)$$

$$v_{spostamento2} = 480mm / min \quad (5.3)$$

Risulta necessaria una sottolineatura per quanto riguarda le prove eseguite con velocità di deformazione più elevata, ovvero con velocità della traversa pari a $v_{spostamento2} = 480mm / min$. Infatti, per raggiungere una velocità piuttosto elevata come quella usata in queste prove si deve necessariamente aspettare un transitorio che occorre alla macchina per raggiungere tale velocità. Proprio per prevedere che passi questo tempo, si fa iniziare la prova con la traversa ben al di sopra del provino da comprimere, in modo che, quando la piastra entra in contatto con quest'ultimo, la macchina sia già a regime.

L'obiettivo dal punto di vista elettrico, durante le prove di compressione è quello di ricavare il modo in cui varia la resistenza elettrica del provino, e per farlo si utilizza il circuito di misura in Figura 5.6, collegato con dei morsetti appena al di sotto del provino:

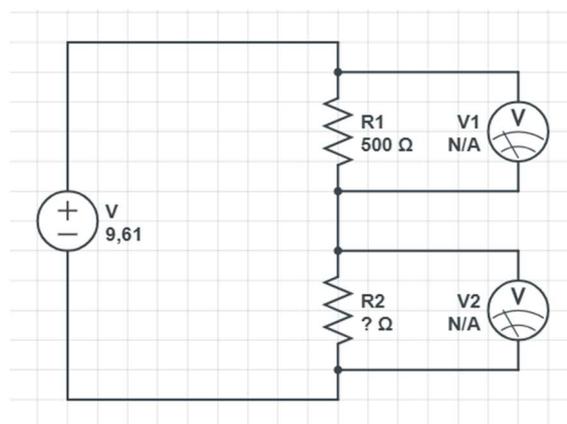


Figura 5.6: Rappresentazione schematica del circuito di misura utilizzato

Essenzialmente il circuito di misura è stato alimentato da una batteria con $\Delta V = 9,61V$ ed è costituito da una resistenza nota $R_{nota} = 500\Omega$. L'obiettivo è quello di ricavare il valore della resistenza del provino ($R_{incognita}$) che si presenta come unica incognita del problema. Infatti, come è possibile vedere anche in Figura 5.6, il sistema di misura ci permette di acquisire le differenze di potenziale ai capi delle resistenze. Mediante la seguente trattazione matematica si calcola la resistenza del campione:

Innanzitutto, si nota che la differenza di potenziale ai capi delle resistenze sarà:

$$\Delta V_1 = R_{nota} I \quad (5.4)$$

$$\Delta V_2 = R_{incognita} I \quad (5.5)$$

Ora, è possibile notare che le due resistenze sono disposte in serie, per cui la corrente che scorre su entrambe le resistenze è uguale, e per questo motivo sarà possibile isolare I sia nell'equazione (5.1) che nell'equazione (5.2) e poi uguagliare i due valori, ottenendo:

$$\frac{\Delta V_1}{R_{nota}} = \frac{\Delta V_2}{R_{incognita}} \quad (5.6)$$

Da cui è possibile ricavare banalmente il valore della resistenza del campione mediante la seguente formula:

$$R_{incognita} = \frac{\Delta V_2}{\Delta V_1} R_{nota} \quad (5.7)$$

Si deve eseguire un'importante sottolineatura riguardo l'isolamento elettrico delle prove. Infatti, la macchina di prova è costituita da materiale conduttivo, per cui sarà necessario isolare il campione per evitare dispersioni di corrente. Per isolare il provino dalla macchina di prova è stato utilizzato un semplice foglio di carta posizionato come mostrato in figura.



Figura 5.7: Foglio di carta usato per isolare il provino

5.3 Elaborazione dei dati meccanici relativi alla prova di compressione

Lo studio delle proprietà meccaniche ed elettriche del materiale è stato fatto anche mediante un confronto con i dati acquisiti precedentemente sul medesimo materiale. Tali dati sono stati acquisiti su provini sui quali non è stata effettuata la verniciatura con lo smalto conduttivo, sottoposti anch'essi a prove di compressione. I dati acquisiti in precedenza erano già stati parzialmente elaborati, e in questa sezione si mostra la sola elaborazione dei dati acquisiti sui provini descritti nel paragrafo 5.1.

Per l'elaborazione dei dati, sia meccanici che elettrici, sono stati implementati dei codici nel programma MATLAB. In questa sezione si mostrano brevemente i codici utilizzati per l'elaborazione dei dati meccanici e per l'approssimazione dei dati sperimentali al modello solido lineare con rappresentazione di Maxwell di cui abbiamo discusso in precedenza.

Il primo passo è importare i dati raccolti dalla macchina di prova, che saranno forza impressa dalla macchina sul provino, spostamento della traversa, differenze di potenziale ai capi delle resistenze e i tempi sia dell'acquisizione elettrica che dell'acquisizione meccanica:

```
load("DataCompressione.mat")
```

Successivamente, a partire dai valori di forza e spostamento si calcolano i valori di sforzo e deformazione ingegneristici o nominali:

```
%Elaborazione dati C1
NStrainC1=NomStrainC1/d;
NStressC1=StanForceC1/((pi*d^2)/4);
```

La macchina, però, esegue un errore dovuto al mancato contatto ad inizio prova tra provino e piastre deformanti, che andrà opportunamente eliminato. Per fare ciò si calcola la derivata dello stress rispetto allo strain ottenendo la pendenza della curva, che chiaramente sarà massima nel tratto lineare elastico e proprio in questo tratto sarà uguale al modulo di Young del materiale.

Mediante l'individuazione del valore del modulo di Young, sarà possibile eliminare il tratto iniziale della curva che è quello soggetto ad errore. Una volta eliminato questo tratto di curva, esso andrà sostituito in maniera opportuna facendo variare mediante una legge lineare lo strain in questo tratto, mentre lo stress si ricava mediante la legge di Hooke:

```
EC1=movmean(diff(NStressC1)./diff(NStrainC1),50);
[E1C1,IC1]=max(EC1(1:4000));
StrainC1=[linspace(0,NStressC1(IC1)/E1C1,IC1)';NStrainC1(IC1+1:end)
-(NStrainC1(IC1)-NStressC1(IC1)/E1C1)];
StressC1=[E1C1*StrainC1(1:IC1);NStressC1(IC1+1:end)];
```

Una volta ricostruiti i valori nominali di stress e strain come appena descritto, si ricavano i valori reali che saranno quelli che dovranno essere approssimate mediante il modello:

```
TStrainC1=-log(1-StrainC1);
TStressC1=StressC1.*(1-StrainC1);
```

Per quanto riguarda il modello, si decide innanzitutto fino a che valore di deformazione analizzare le curve. Il modello di Zener è valido per bassi valori di deformazione, motivo per cui nel nostro caso abbiamo preso un massimo valore di deformazione pari a $\varepsilon_{reale} = 0,4$. Inoltre, nel

procedimento si tiene a mente il fenomeno di shear thinning a cui è soggetto il materiale, facendo variare la viscosità mediante la funzione (2.10). L'algoritmo scelto per l'approssimazione del modello alle curve sperimentali consiste nel creare una funzione obiettivo che poi andrà minimizzata mediante la funzione fminsearch. Essenzialmente, la funzione obiettivo è la somma degli scarti (presi in valore assoluto) tra curve sperimentali e curve analitiche date dalla funzione (2.9). Una volta ottenuti i valori in uscita dalla funzione fminsearch sarà necessario ricostruire le curve analitiche a partire da tali errori. Nel nostro caso, sono state effettuate quattro prove di compressione, due quasi-statiche e due a velocità di deformazione maggiore, e quindi si dovrà minimizzare la somma degli errori su ognuna delle quattro curve. In figura si trova l'algoritmo solo per due prove a velocità di deformazione diversa, inoltre si trovano i valori di η_0, n, λ utilizzati per la calibrazione del modello.

```
% Modello meccanico e minimizzazione dell'errore x(1)=nuinf, x(2)=E1, x(3)=E2
EpsMaxM=0.4;
Vdef2=0.001;
Vdef3=1;
nu0=155000;
n=0.024;
lambda=2750;

I2=find(TStrainC2>EpsMaxM,1);
I3=find(TStrainC3>EpsMaxM,1);
nu2=@(x) x(1)+(nu0-x(1))/((1+(lambda^2*Vdef2^2))^(1-n)/2));
nu3=@(x) x(1)+(nu0-x(1))/((1+(lambda^2*Vdef3^2))^(1-n)/2));
ErrMed2=@(x)mean(abs(((nu2(x)*Vdef2)*(1-exp(-x(3)*TStrainC2(1:I2) ...
    /(nu2(x)*Vdef2)))+x(2)*TStrainC2(1:I2))-TStressC2(1:I2)));
ErrMed3=@(x)mean(abs(((nu3(x)*Vdef3)*(1-exp(-x(3)*TStrainC3(1:I3) ...
    /(nu3(x)*Vdef3)))+x(2)*TStrainC3(1:I3))-TStressC3(1:I3)));
ErrMed=@(x) ErrMed2(x)+ErrMed3(x);
x0=[100, -10, 2000];
[x, fval]=fminsearch(ErrMed,x0);

nu2=x(1)+(nu0-x(1))/((1+(lambda^2*Vdef2^2))^(1-n)/2));
nu3=x(1)+(nu0-x(1))/((1+(lambda^2*Vdef3^2))^(1-n)/2));
Strain=linspace(0,EpsMaxM,5000);
Stress2=(nu2*Vdef2)*(1-exp(-x(3)*Strain/(nu2*Vdef2)))+x(2)*Strain;
Stress3=(nu3*Vdef3)*(1-exp(-x(3)*Strain/(nu3*Vdef3)))+x(2)*Strain;
```

Per l'elaborazione dei dati delle curve ottenute con $v_{spostamento2} = 480\text{mm} / \text{min}$, si deve tenere conto che è necessario posizionare la traversa ad un'altezza elevata rispetto al provino, in quanto è necessario del tempo affinché si arrivi alla velocità di regime. Proprio per questo motivo i dati acquisiti per queste prove vanno modificati al fine di far partire la prova dall'istante in cui avviene il contatto, che però non sarà l'istante iniziale. Una possibile modalità di elaborazione dei dati è quella mostrata di seguito:

```
C3=find(StanForceC3>5,1);
PStanForceC3=StanForceC3(C3:end);
PNomStrainC3=NomStrainC3(C3:end);
P1NomStrainC3=PNomStrainC3-NomStrainC3(C3);
PTestTimeC3=TestTimeC3(C3:end);
P1TestTimeC3=PTestTimeC3-TestTimeC3(C3);
```

5.4 Elaborazione dei dati elettrici relativi alla prova di compressione

Per quanto riguarda l'elaborazione dei dati elettrici si deve innanzitutto calcolare il valore della resistenza mediante l'equazione (5.7). Inoltre, si deve esprimere la resistenza in un numero di punti uguale a quelli acquisiti per la parte meccanica, questo ci permetterà di poter discutere la parte elettrica in funzione della parte meccanica. È possibile eseguire sia il calcolo della resistenza che l'interpolazione mediante la funzione interp1:

```
Resistenza1=interp1(TimeEC1,(DV2C1./DV1C1)*Rnota,TestTimeC1);
```

Successivamente si ricava la resistività a partire dalla resistenza acquisita, e di seguito si calcola anche il valore della resistività analitica mediante la formula (4.19):

```
ro1=Resistenza1*((pi*d^2)/4)/d./((1-StrainC1).^(1+2*ni));  
ro1A=@(y) ro0*(1-y(1)*TStressC1);
```

Nel caso dell'elaborazione dei dati elettrici, a causa di alcuni risultati inattesi, risulta piuttosto complesso utilizzare un algoritmo di minimizzazione dell'errore come effettuato per i dati meccanici. Per cui, il modello è stato calibrato manualmente ricavando un valore della variabile π per ognuna delle curve ottenute.

L'elaborazione dei dati elettrici si conclude ricavando l'andamento sperimentale del gauge factor mediante la formula (4.20), e poi ricavando il suo valore analitico mediante la formula (4.23). Si nota inoltre che è necessario effettuare una minimizzazione del rumore per quanto riguarda il gauge factor, e proprio per questo si utilizza la funzione movmean.

```
GF1S=movmean(diff(R1)/40./diff(-StrainC1),500);  
GF1A=((1-StrainC1).^(2*ni)).*((2*ni+1)*(-y(1)*nu1*Vdef1+y(1)*nu1*Vdef1*exp(-x(3)* ...  
-StrainC1/nu1/-Vdef1)+y(1)*x(2)*-StrainC1)+(1-StrainC1).*(y(1)*x(3)*exp(-x(3)* ...  
-StrainC1/nu1/-Vdef1)+y(1)*x(2));
```

Chiaramente, il valore di π da inserire all'interno della formula (4.23) è quello ottenuto nella calibrazione manuale delle curve appena discussa.

6. Descrizione dettagliata delle prove di trazione

6.1 Stampa 3D e preparazione dei provini da testare a trazione

Anche in questo caso la stampante 3D utilizzata per la formazione dei provini è la Prusa Original i3 MK3S. La geometria del tratto utile del provino ad osso di cane stampato prevede una lunghezza di 35mm, una larghezza di 5mm e una profondità di 2mm. La sezione del tratto utile è quindi rettangolare, con area pari a 10mm².

Per quanto riguarda la stampa di questi provini le considerazioni sono esattamente le stesse fatte anche per le prove di compressione. Proprio per questo motivo i parametri sono uguali e anche in questo caso sono tali da orientare i filamenti nella stessa direzione in cui viene applicato il carico durante le prove di caratterizzazione.



Figura 6.1: Provino ad osso di cane

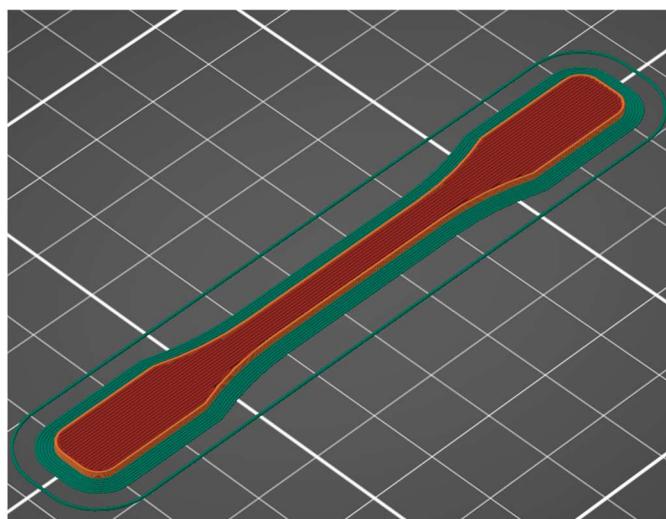


Figura 6.2: Immagine acquisita dal programma PrusaSlicer che mostra la disposizione dei filamenti per provini ad osso di cane

Però, vi sono delle differenze sostanziali nella preparazione dei provini alle prove. Infatti, in questo caso è stato utilizzato lo smalto conduttivo per tracciare delle piste conduttive all'incirca agli estremi del tratto utile. Per cui la lunghezza del tratto utile che andrà presa in considerazione non sarà quella totale, bensì la distanza tra i punti medi delle tracce di vernice argentata. Tale distanza è stata acquisita mediante un calibro ventesimale e misurava rispettivamente per i tre provini:

$$l_{01} = 26,0mm \quad (6.1)$$

$$l_{02} = 24,2mm \quad (6.2)$$

$$l_{03} = 25,2mm \quad (6.3)$$

In corrispondenza delle piste conduttive abbiamo posto dei cavi di rame dopo aver opportunamente tagliato l'involucro esterno costituito da materiale isolante. Il collegamento tra il cavo in rame e il provino deve essere sufficientemente stretto da non permettere alcun tipo di movimento relativo durante le prove. Infine, in due provini su tre è stato applicato prima uno strato di vernice bianco e poi uno strato di vernice nero. In questo modo si è creato un pattern il quanto più riconoscibile possibile che permette al programma Match ID di calcolare agevolmente la deformazione tramite i fotogrammi acquisiti durante la prova.



Figura 6.3: Provino con piste conduttive e cavi di rame

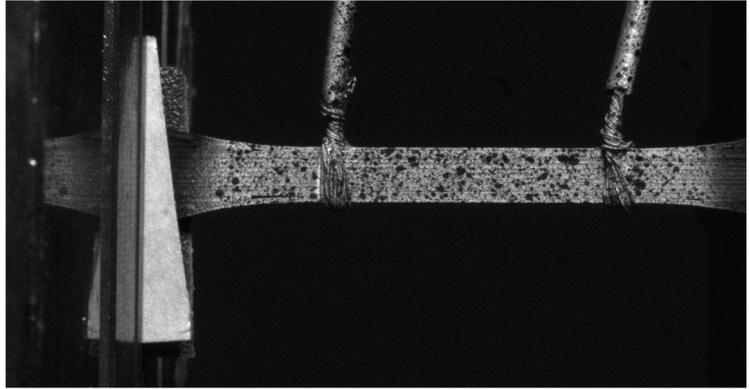


Figura 6.4: Pattern a macchie nere su sfondo bianco creato sui provini

6.2 Allestimento della prova di trazione e sistemi di misura

La macchina di prova utilizzata per le prove di trazione e anche il circuito di misura sono del tutto analoghi a quelli descritti e mostrati nel paragrafo 5.2. Ci sono però delle differenze nella modalità di misura della deformazione rispetto a quanto visto durante le prove di compressione. Infatti, per le prove di trazione, abbiamo acquisito la deformazione sia mediante lo spostamento della traversa della macchina Zwick Roell, sia mediante una fotocamera.



Figura 6.5: Allestimento utilizzato durante l'acquisizione

Nella misura della deformazione mediante la traversa si incorre in un errore sistematico, infatti, così facendo non si misura la sola deformazione del tratto utile, ma si considera la deformazione dell'intero provino. Questo è un problema perché, procedendo come descritto, si misura anche la deformazione in corrispondenza della variazione di sezione tra afferraggi e tratto utile ove la distribuzione di tensione è tridimensionale.

Proprio a causa di queste problematiche si introducono una fotocamera e un faretto che illuminano il provino con l'intento di ottenere fotogrammi quanto più nitidi possibili che ci permettano di determinare istante per istante la deformazione del solo tratto utile.

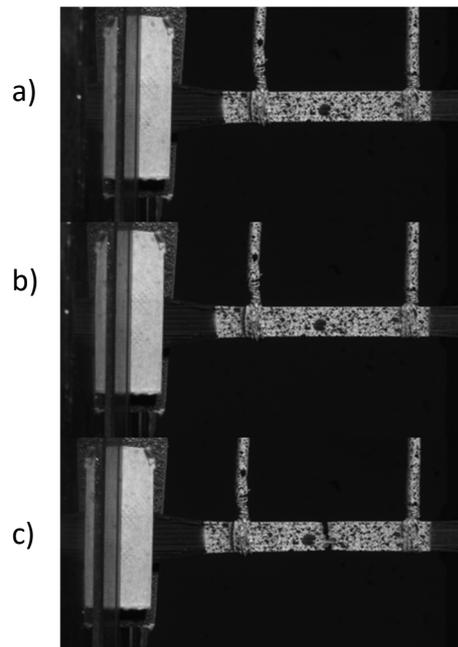


Figura 6.6: Foto del provino durante la prova di trazione all'istante iniziale (a), a metà prova (b), a fine prova (c)

Inoltre, si esegue una sottolineatura sulla modalità in cui è stato isolato il provino dal resto della macchina di prova. Per le prove di trazione, infatti, è stata utilizzata della carta vetrata che abbiamo posto tra gli afferraggi della macchina e le zone a sezione maggiore del provino. La scelta è ricaduta sulla carta vetrata in quanto è un isolante, ed inoltre a causa dell'elevato attrito che genera non permette al provino di scivolare durante la prova.

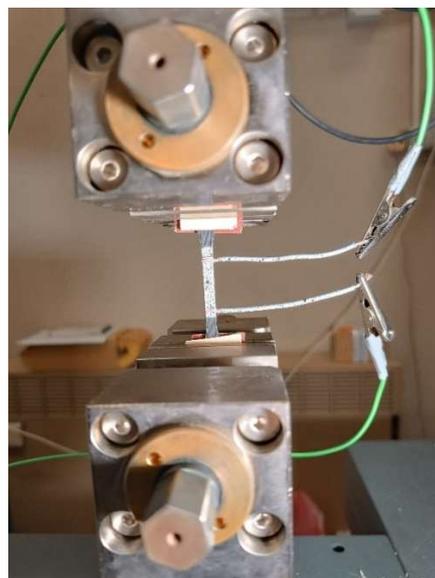


Figura 6.7: Provino montato sulla macchina di trazione e isolamento mediante carta vetrata

Complessivamente sono state eseguite tre prove di trazione alla medesima velocità di deformazione, ovvero ad una $\dot{\epsilon} = 0,001$. Effettivamente, sono state eseguite solo ed

esclusivamente delle prove di trazione quasi-statiche, nelle quali la velocità di spostamento della traversa dipende dalla lunghezza del tratto utile e si ricava con la seguente formula:

$$v_{spostamento} = 60\dot{\epsilon}l_0 \quad (6.4)$$

Ora, sostituendo ad l_0 i valori misurati, si otterranno le diverse velocità di spostamento da impartire alla macchina durante le prove:

$$v_{spostamento1} = 1,56mm / min \quad (6.5)$$

$$v_{spostamento2} = 1,45mm / min \quad (6.6)$$

$$v_{spostamento3} = 1,51mm / min \quad (6.7)$$

6.3 Differenze tra l'elaborazione dei dati per la prova di trazione e la prova di compressione

L'elaborazione dei dati a trazione risulta simile a quella discussa per la prova di compressione, e in questa sezione mostriamo brevemente le differenze tra le due elaborazioni.

Innanzitutto, come già discusso, per le prove di trazione i dati relativi alla deformazione sono stati acquisiti sia mediante la macchina di prova Zwick Roell, che mediante i fotogrammi acquisiti da una fotocamera. Infatti, la parte iniziale dell'elaborazione è volta a ricavare la deformazione reale mediante entrambi i set di dati.

In secondo luogo, per l'elaborazione dei dati di trazione non è stato effettuato alcun confronto con vecchie prove effettuate sul medesimo materiale, e quindi si dispone dei soli dati sperimentali relativi ai tre provini testati.

Inoltre, per le prove di trazione sono state effettuate prove ad una sola velocità di deformazione quasi-statica, motivo per cui avremo un solo valore di viscosità e quindi anche l'implementazione dei modelli sia meccanici che elettrici sarà banale. Infatti, è stato utilizzato l'algoritmo di minimizzazione dell'errore anche per il modello elettrico, mentre per la compressione il modello è stato calibrato manualmente.

Infine, banalmente, nella trattazione dei dati relativi alla trazione si deve considerare sia lo stress che lo strain come positivi. Infatti, per la compressione si considerano sempre negativi, anche se viene cambiato il segno ai valori reali di stress e strain per poterli plottare nel primo quadrante.

7. Discussione sui risultati sperimentali acquisiti per le prove di compressione

In questo capitolo si descrivono in dettaglio i risultati sperimentali e analitici ottenuti mediante le prove di laboratorio e i modelli implementati per le prove di compressione.

Per chiarezza in questo paragrafo ci riferiremo ai dati la cui acquisizione e la cui implementazione è stata discussa rispettivamente nei capitoli 4 e 5 parlando di dati recenti, che verranno mostrati nelle legende con pedice “n”. Invece, quando si parla di curve acquisite precedentemente il pedice che verrà utilizzato è “v”.

Prima di partire con l’analisi dei dati meccanici relativi alle prove di compressione è doveroso fare una premessa: le tecnologie di stampa 3D introducono un elevato numero di variabili, per cui è sempre piuttosto difficile ottenere dei test ripetibili.

7.1 Analisi dei dati meccanici per le prove di compressione

La Figura 7.1 sono mostrate quattro curve $\sigma - \epsilon$ ottenute prendendo i valori reali di sforzo e deformazione. Due di queste curve sono relative a prove meccaniche precedentemente effettuate su PLA conduttivo, le altre due sono relative alle prove meccaniche che abbiamo dettagliatamente discusso in questa tesi.

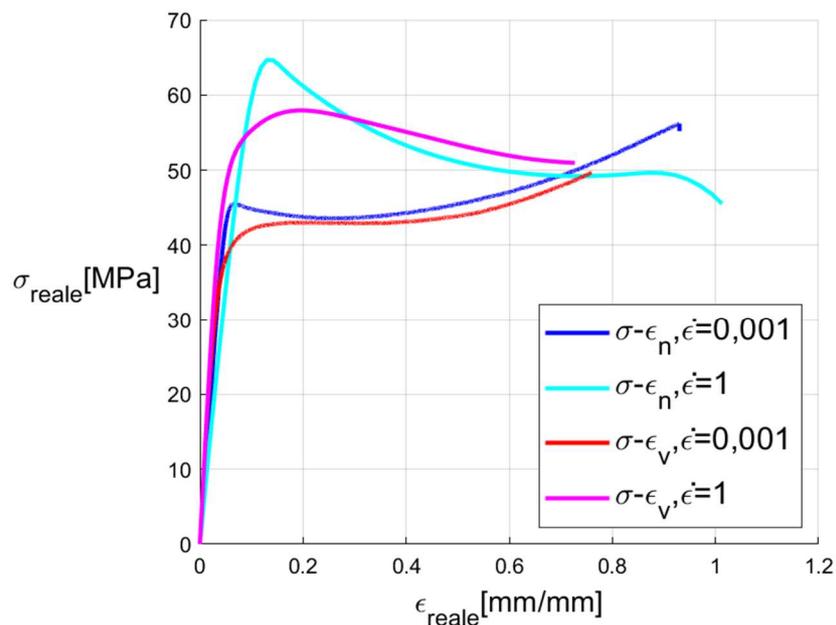


Figura 7.1: Curve $\sigma - \epsilon$ di provini deformati a compressione

Le curve che sono state prese in considerazione per ogni set di prove sono effettuate per velocità di deformazione pari a $\dot{\epsilon}_1 = 0,001$ e $\dot{\epsilon}_2 = 1$, come mostrato nella legenda.

La prima considerazione che è possibile fare riguarda il comportamento del materiale in funzione dello strain-rate. Infatti, il materiale, se sollecitato con una velocità di deformazione maggiore risponde con dei valori della $\sigma_{snervamento}$ maggiori, in conformità con quanto già spiegato quando si sono catalogate le proprietà meccaniche generali dei polimeri. Oltre questo è possibile osservare

che nel secondo set di prove si sono ottenuti valori della $\sigma_{snervamento}$ maggiori rispetto alle altre prove eseguite alle medesime velocità di deformazione.

Si può inoltre verificare che nel secondo set di prove, quelle recenti, è accentuato il fenomeno di “softening” che consiste in un abbassamento della tensione dovuto ad un rammollimento del materiale dopo lo snervamento.

Un’ulteriore considerazione può essere fatta per quanto riguarda la duttilità del materiale, che risulta essere molto elevata per le prove di compressione. Le prove effettuate sul secondo set di provini mostrano che con i parametri di stampa discussi si ottiene un aumento della duttilità. Sottolineiamo che il valore della deformazione reale per prove di compressione può essere anche maggiore di 1, caso che in effetti si verifica per le curve relative ad i dati recenti.

Infine, è possibile notare anche una particolarità per quanto riguarda il modulo di Young, infatti, esso risulta essere dell’ordine di 900 MPa, per tutte le prove effettuate, mentre per la prova con $\dot{\epsilon}_2 = 1$ effettuata recentemente (curva color ciano), il valore si abbassa a circa 750 Mpa. Generalmente il modulo di Young è una proprietà intrinseca del materiale, indipendente dal valore della velocità di deformazione, per cui questo abbassamento della rigidità risulta piuttosto singolare. Tale fenomeno può essere dettato da diversi fattori della microstruttura interna, eventuali criticità che incorrono durante la prova, o da particolarità del lotto di materiale acquistato.

7.2 Modello solido lineare standard e approssimazione dei dati sperimentali

La Figura 7.2 mostra delle curve $\sigma - \epsilon$ ottenute prendendo i valori reali di sforzo e deformazione. Mediante questo grafico è possibile fare un confronto tra le curve sperimentali e le curve analitiche ottenute a partire dal modello solido lineare standard con configurazione di Maxwell.

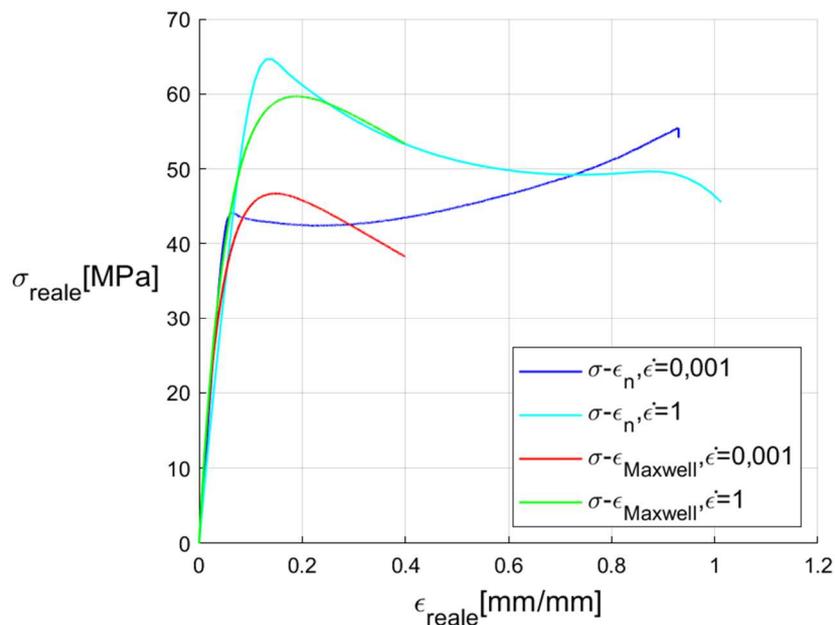


Figura 7.2: Curve $\sigma - \epsilon$ analitiche e sperimentali per prove di compressione

Possiamo notare che, se il modello viene calibrato opportunamente su due curve, è in grado di approssimare correttamente il comportamento del materiale anche facendo variare la velocità di

deformazione di tre ordini di grandezza. Infatti, il modello ci fornisce un valore verosimile della σ_{reale} e del modulo di Young.

Chiaramente, come già discusso nel paragrafo 5.3 il modello utilizzato è in grado di descrivere il comportamento del materiale solo per piccoli valori di deformazione. In effetti, in questo caso abbiamo scelto di fermarlo per un valore di deformazione reale pari a 0,4 e siamo consapevoli che, se avessimo preso valori più elevati, l'approssimazione sarebbe stata molto meno fedele.

7.3 Analisi dei dati relativi alla resistenza elettrica per prove di compressione

Innanzitutto, in Figura 7.3 si mostra un diagramma in cui abbiamo in ascissa la ϵ_{reale} , mentre in ordinata abbiamo due assi distinti: uno relativo alla σ_{reale} , l'altro relativo alla resistenza R del provino.

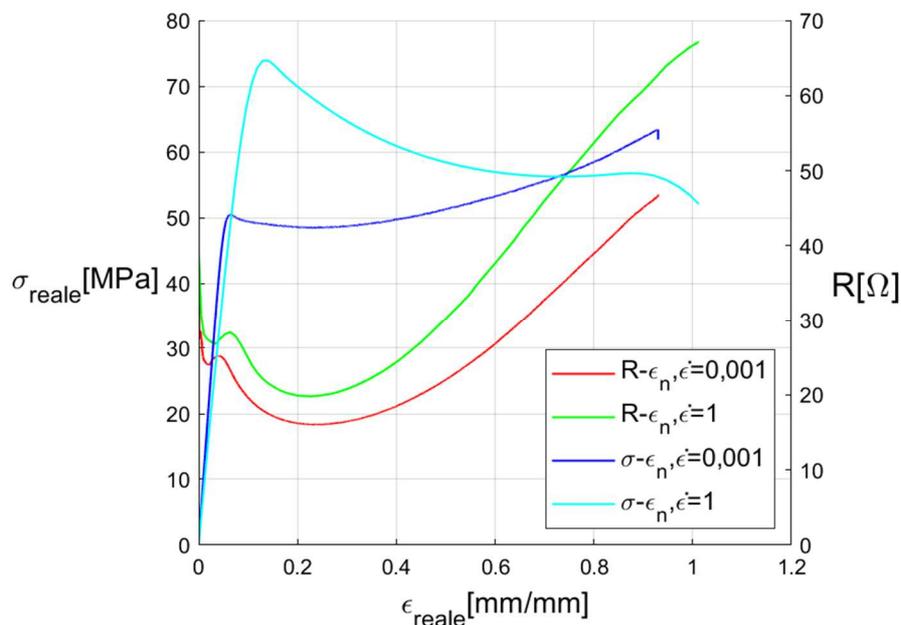


Figura 7.3: Confronto tra curve $\sigma - \epsilon$ e curve $R - \epsilon$ per le prove di compressione recenti

L'obiettivo di questo diagramma è mostrare l'andamento della resistenza in corrispondenza delle zone notevoli delle curve $\sigma - \epsilon$, ovvero campo elastico, un intorno dello snervamento e campo plastico. Infatti, proprio mediante questo grafico, è possibile visualizzare che si ha una diminuzione della resistenza in corrispondenza del campo lineare elastico, dovuto ad un aumento della densità delle particelle conduttive che si traduce in un aumento della conduttività del materiale. Quando il materiale snerva si ha un improvviso aumento della resistenza fino ad arrivare ad un plateau quando si entra in campo plastico. L'aumento della resistenza riscontrato si differenzia dal comportamento atteso, che descriveremo più avanti. Tale comportamento risulta difficilmente spiegabile dal punto di vista fisico, infatti, nonostante ci siano molte variabili, nessuna di loro prevederebbe un fenomeno di questo tipo. Infine, per alti valori di deformazione, si osserva un aumento di resistenza dovuto ai vuoti e alle rotture laterali che si formano a causa della "barilottatura" del provino.

In contrapposizione ai risultati sperimentali appena discussi, in Figura 7.4, mostriamo anche quelli ottenuti dalle prove precedenti, sottolineando che il loro comportamento risulta maggiormente descrivibile dal punto di vista fisico.

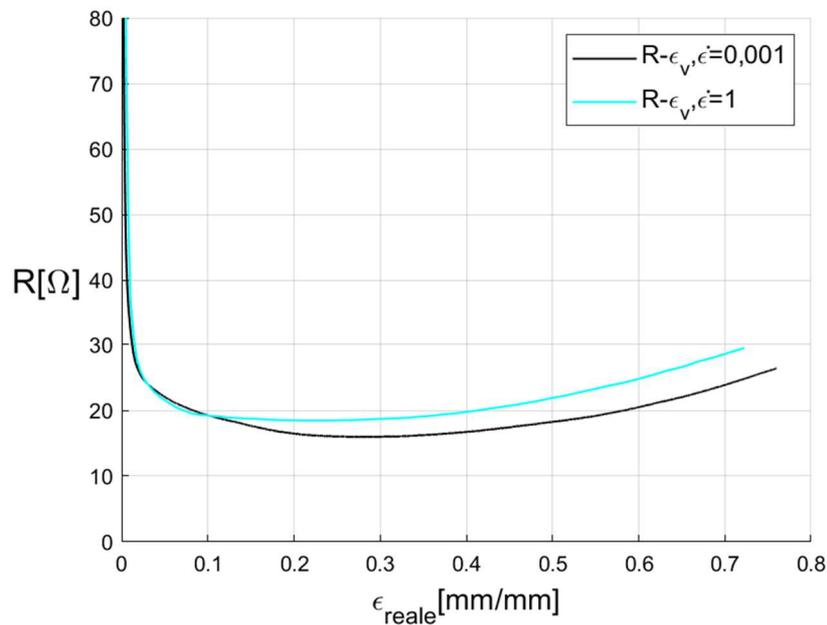


Figura 7.4: Curve $R - \epsilon$ per le prove precedenti

Si ricorda che i vecchi provini erano sprovvisti di smalto conduttivo, motivo per cui era molto elevata la resistenza di contatto e di conseguenza la misura della resistenza iniziale non era accurata. Risulta comunque evidente una diminuzione della resistenza in corrispondenza del campo elastico di deformazione, ma non si verifica un aumento della resistenza in corrispondenza dello snervamento. Quindi, proprio perché le prove precedenti non suggerivano tale andamento, si definisce come inatteso il risultato delle prove recenti. Proseguendo nella descrizione dell'andamento della resistenza, in campo plastico si raggiunge un plateau in cui R rimane pressoché costante. Infine, per alti valori di deformazione si riscontra un aumento della resistenza dovuto alla comparsa di vuoti nei campioni, proprio come osservato nelle prove recenti.

Essenzialmente, si può riassumere l'introduzione dello smalto conduttivo dicendo che risolve il problema che si riscontrava nelle curve indicate con pedice "v", infatti, ora si effettua una misura affidabile della resistenza iniziale. Si può dire che tale misura risulta affidabile perché è stata misurata la resistenza dei provini con un tester prima di iniziare la prova, e i risultati sono simili. Eppure, con l'introduzione dello smalto conduttivo, si verifica un comportamento particolare in corrispondenza dello snervamento che al momento non è possibile escludere sia dovuto all'introduzione della vernice conduttiva, per quanto poco probabile. Al momento non siamo in grado di dire con certezza se tale comportamento sia ripetibile e sarebbero necessarie altre prove sperimentali per verificarlo a pieno.

Nel diagramma in Figura 7.5, si mostra una sovrapposizione delle curve relative alle prove recenti e di quelle relative alle prove precedenti, con un focus sul tratto lineare elastico, quindi su bassi valori di deformazione.

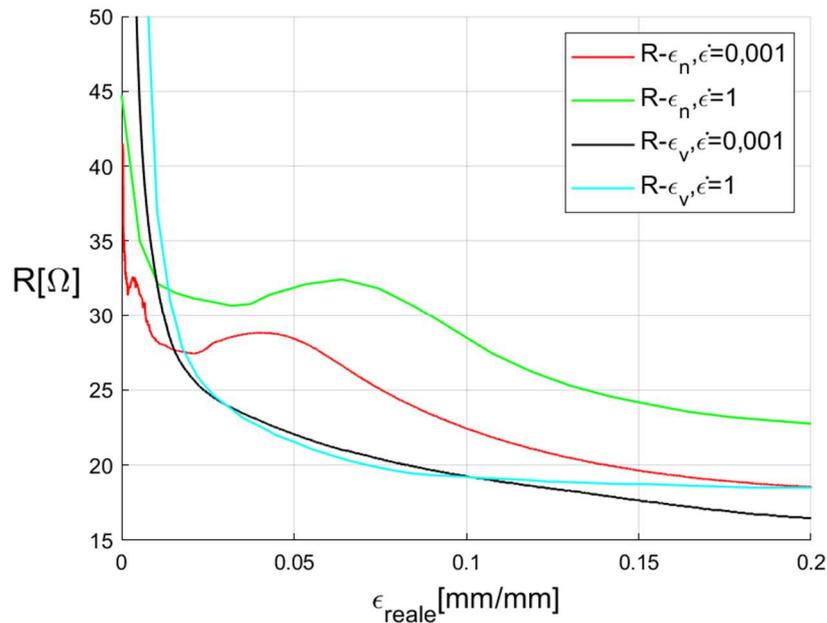


Figura 7.5: Confronto tra le curve $R - \epsilon$ precedenti e quelle recenti

La sovrapposizione delle curve $R - \epsilon$ mette in luce che l'andamento della resistenza nel tratto lineare elastico è simile per entrambi i set di prove. Il fatto che l'andamento in questa zona sia simile, indica che il modo in cui varia la densità delle particelle conduttive a causa della deformazione è analogo. Chiaramente, lo stesso fenomeno si verificherà anche per le curve che descrivono la resistività, ed è proprio questo andamento decrescente che caratterizzerà anche il modello elettrico descritto nel paragrafo 4.2.

7.4 Analisi dei dati sperimentali ed analitici sulla resistività per le prove di compressione

In questo paragrafo si discute l'andamento della resistività in funzione della deformazione nominale, che chiaramente sarà analogo a quello della resistenza, per cui non ci soffermiamo a descriverlo nei dettagli. Infatti, l'obiettivo di questo paragrafo è mostrare e discutere se i modelli elettrici che abbiamo implementato siano in grado di descrivere il comportamento del materiale.

Ecco, infatti, che in Figura 7.6 si mostra una sovrapposizione tra le curve sperimentali e quelle analitiche, ove i modelli sono stati calibrati manualmente e non con un algoritmo di minimizzazione dell'errore. L'obiettivo della calibrazione del modello è quindi quello di descrivere fedelmente il comportamento del materiale nel tratto discendente corrispondente al campo lineare elastico e anche di approssimare il valore minimo toccato dalla curva durante il plateau. Chiaramente, avendo detto che l'aumento di resistenza, e quindi di resistività, che si verifica nel materiale quando snerva è inatteso, diciamo da subito che i modelli implementati non sono in grado di descriverlo.

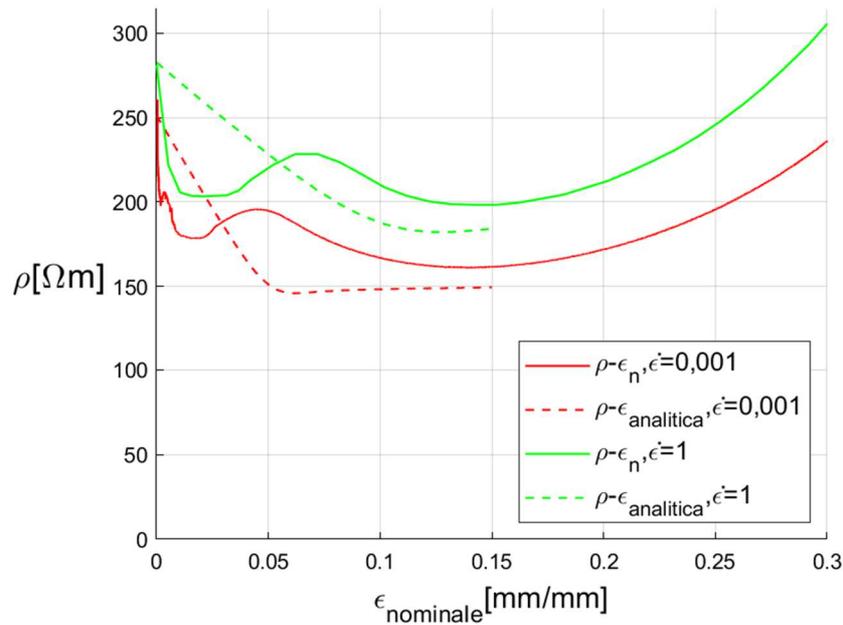


Figura 7.6: Curve $\rho - \epsilon$ e modelli per le prove di compressione recenti

Inoltre, risulta molto utile mostrare, che per un comportamento maggiormente prevedibile dal punto di vista fisico come quello esibito dai dati precedentemente acquisiti, il modello è molto più aderente alla realtà. Tutto ciò viene mostrato nella Figura 7.7, anche questo modello non è elaborato per descrivere il comportamento del materiale per elevati valori di deformazione e quindi non sarà descritto l'aumento di resistenza in tale zona. Una problematica che risconterà il modello è quella di avere un valore iniziale di dover descrivere un valore di resistività iniziale molto elevato, mentre il valore del modello è finito e verosimile.

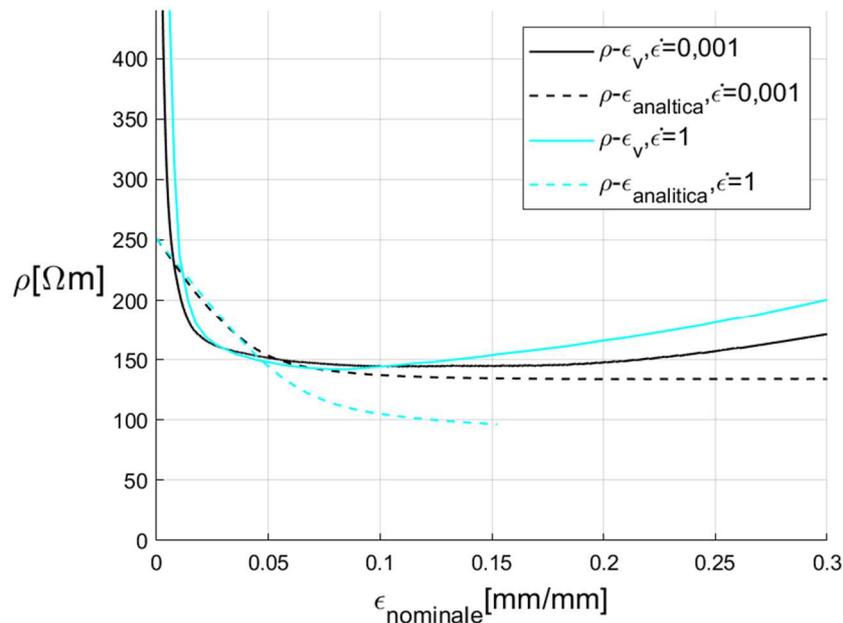


Figura 7.7: Curve $\rho - \epsilon$ e modelli per le prove di compressione precedenti

7.5 Analisi dei risultati sperimentali ed analitici sul gauge factor per le prove di compressione

In questa sezione si analizza il modo in cui varia il gauge factor in funzione della deformazione nominale. Nonostante mostriamo i risultati che abbiamo ottenuto, è doveroso effettuare una sottolineatura, ovvero che le approssimazioni sono molto elevate e quindi i risultati stessi vanno presi con cautela. $\dot{\epsilon} = 0,001$

Nella Figura 7.7 si trova un grafico che mostra sia l'andamento del gauge factor analitico che quello sperimentale per le prove quasi statiche, effettuate con velocità di deformazione $\dot{\epsilon}_1 = 0,001$.

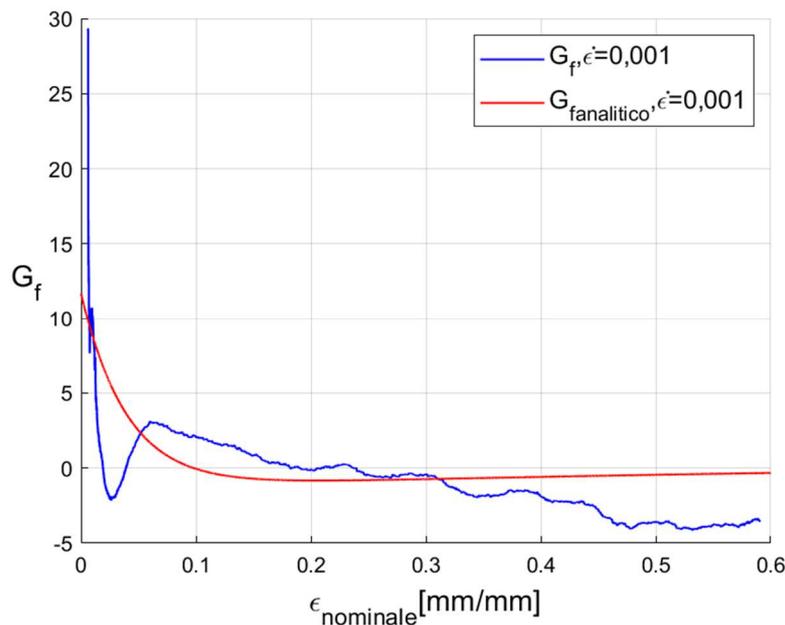


Figura 7.8: Andamento del gauge factor in funzione della deformazione per strain rate $\dot{\epsilon} = 0,001$

Tale grafico ci suggerisce che il valore iniziale del gauge factor è piuttosto elevato. Tale valore si considera comunque piuttosto elevato, il che lo rende ideale per misure di precisione per bassi valori di deformazione. Il valore è considerevole elevato in quanto per lamine metalliche il G_f è compreso in un range tra i 2 e i 5, ed è dovuto più alla variazione di sezione dovuta alla deformazione trasversale che ad una variazione della resistività intrinseca del materiale. Invece, per i materiali piezoresistivi si possono ottenere valori ben più elevati del gauge factor, infatti questi sono più adatti se si devono effettuare misure di precisione. Un problema legato all'andamento mostrato in Figura 7.7, è che il gauge factor risulta variare di tantissimo nel solo campo elastico, il che risulta essere un problema, in quanto vorremmo che questo sia il più costante possibile per rendere le misure affidabili.

Infine, si può osservare che i dati sperimentali riprendono generalmente l'andamento del modello con il primo tratto decrescente e il secondo tratto pressoché costante. In realtà, nella seconda zona abbiamo un andamento leggermente decrescente del G_f sperimentale, dovuto ai valori negativi di sforzo e deformazione.

Per completezza, in Figura 7.8 si mostra anche l'andamento del gauge factor per le prove a velocità di deformazione maggiore, quindi quelle con $\dot{\epsilon}_2 = 1$. L'andamento dei dati sperimentali in questo caso è pressoché identico, per cui anche le considerazioni da fare circa ai dati sono le stesse. Per quanto riguarda la curva analitica, si può dire che il modello postula un valore iniziale del gauge factor maggiore sia per il valore iniziale che per quello del plateau, anche se non trova una diretta corrispondenza con i dati acquisiti.

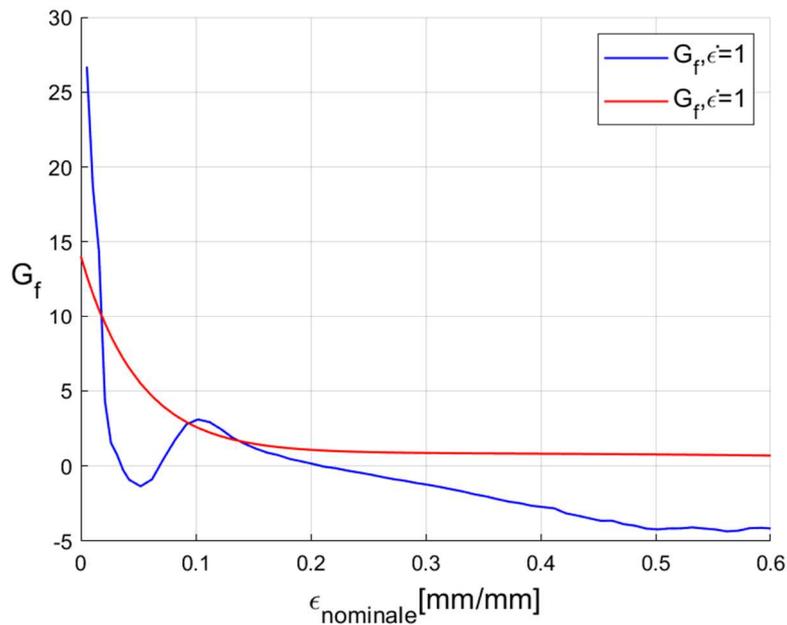


Figura 7.9: Andamento del gauge factor in funzione della deformazione per strain-rate $\dot{\epsilon} = 1$

8. Discussione sui risultati sperimentali acquisiti per le prove di trazione

In questo capitolo si descrivono in dettaglio i risultati sperimentali e analitici ottenuti mediante le prove di laboratorio e i modelli implementati per le prove di compressione.

Si sottolinea che le prove di trazione sono state effettuate ad un'unica velocità di deformazione, ed inoltre non abbiamo effettuato alcun tipo di confronto con altri dati acquisiti sul medesimo materiale, motivo per cui la discussione risulta più rapida.

8.1 Analisi dei dati meccanici relativi alla prova di trazione

In primis, in Figura 8.1, si mostra un diagramma in cui si trovano curve $\sigma - \epsilon$ ottenute prendendo i valori reali di sforzo e deformazione. In tale diagramma si trovano quale sia le curve ottenute con la deformazione misurata a partire dallo spostamento della traversa che quelle ottenute con la deformazione misurata a partire dalle immagini acquisite dalla fotocamera.

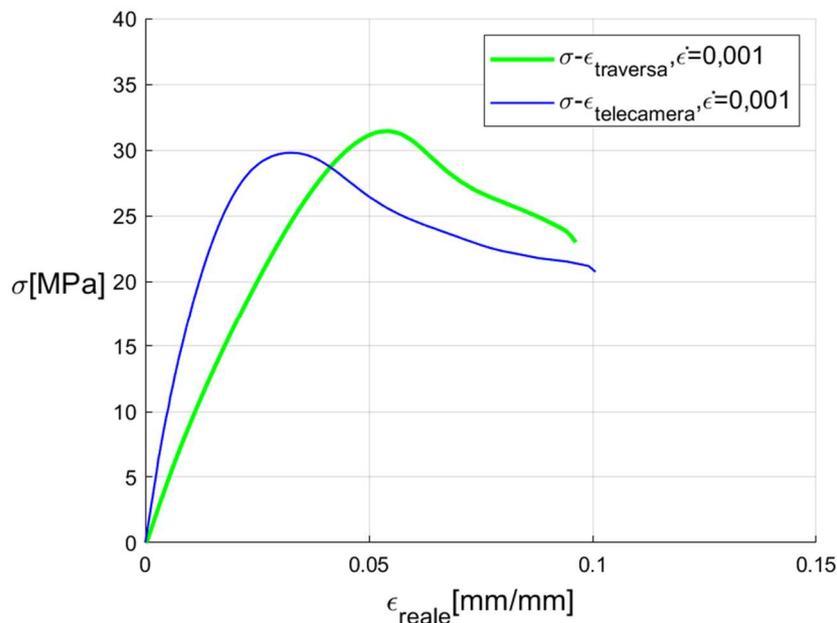


Figura 8.1: Confronto tra le curve $\sigma - \epsilon$ ottenute mediante la macchina di prova e quelle ottenute mediante la fotocamera

Come già spiegato, la misura della deformazione a trazione mediante lo spostamento della traversa è caratterizzata da un errore sistematico dettato dalla misura della deformazione sull'intero provino e non solo sul tratto utile. Infatti, in questo diagramma è possibile visualizzare che la deformazione misurata mediante lo spostamento della traversa è istantaneamente maggiore di quella misurata sul solo tratto utile. Sottolineiamo che si parla di deformazione reale, ed è proprio questo il motivo per cui i valori di sforzo variano da una curva all'altra.

In secondo luogo, si mostrano due curve $\sigma - \epsilon$ prese con valori reali per capire come il materiale si comporta quando viene sollecitato a trazione. Chiaramente si sono presi solo i valori di deformazione misurati dalla fotocamera, quindi quelli corretti.

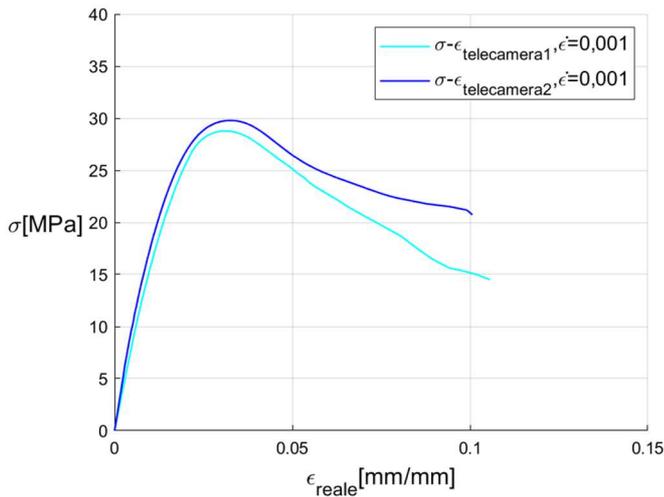


Figura 8.2: Curve relative a due prove di trazione

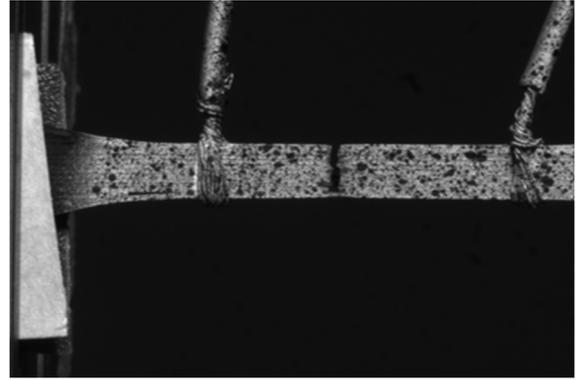


Figura 8.3: Frattura fragile di provini sottoposti a trazione

La prima osservazione che è possibile fare, visto il basso allungamento a rottura, è che il comportamento del materiale in risposta ad una sollecitazione di trazione è di tipo fragile. In effetti è possibile anche verificare che il materiale arriva a rottura senza la comparsa di una strizione, né localizzata né diffusa lungo il tratto utile, come è possibile verificare in Figura 8.3. Sottolineiamo, comunque, che il materiale si deforma un minimo anche in campo plastico, e che anche per le prove di trazione è possibile osservare il fenomeno di rammollimento una volta raggiunta la $\sigma_{snervamento}$.

Infine, in Figura 8.4 è presentato un diagramma $\sigma - \epsilon$ ove ancora le curve sono prese con valori reali dal quale è possibile analizzare un confronto tra le curve sperimentali e il modello solido lineare con configurazione di Maxwell implementato come già descritto. Chiaramente il modello è in grado di descrivere in maniera fedele le curve sperimentali perché in questo caso non abbiamo effettuato prove a diverse velocità di deformazione.

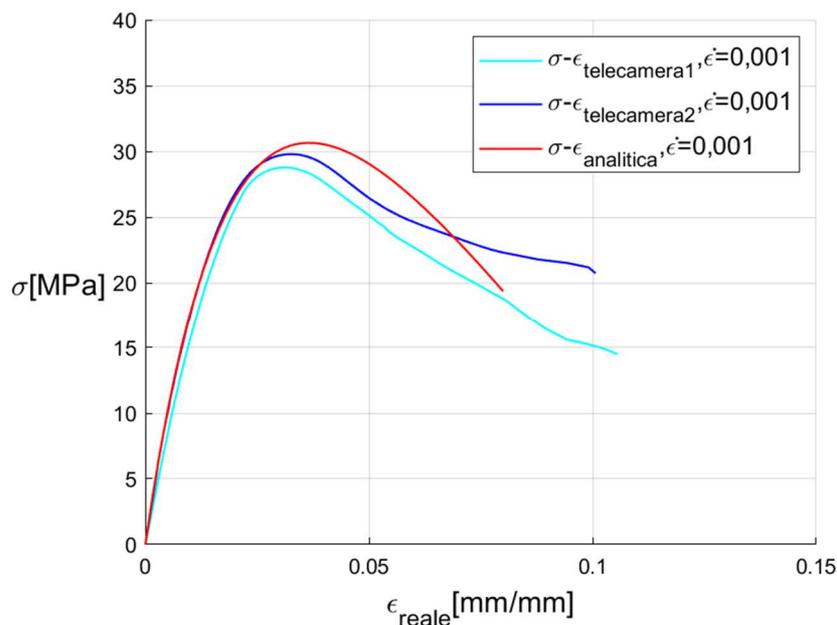


Figura 8.4: Curve $\sigma - \epsilon$ analitiche e sperimentali per prove di trazione

8.2 Analisi dei dati elettrici relativi alle prove di trazione

In questo paragrafo ci occupiamo di descrivere il modo in cui varia la resistenza in funzione della deformazione. Da ora in poi si prendono solo i valori di deformazione acquisiti mediante la fotocamera, quindi, evitiamo di rimarcarlo in ogni legenda per evitare di appesantire le notazioni.

In Figura 8.5 si trova un diagramma che ha in ascissa la deformazione reale, mentre troviamo due assi delle ordinate distinti: uno per la tensione reale, l'altro per la resistenza.

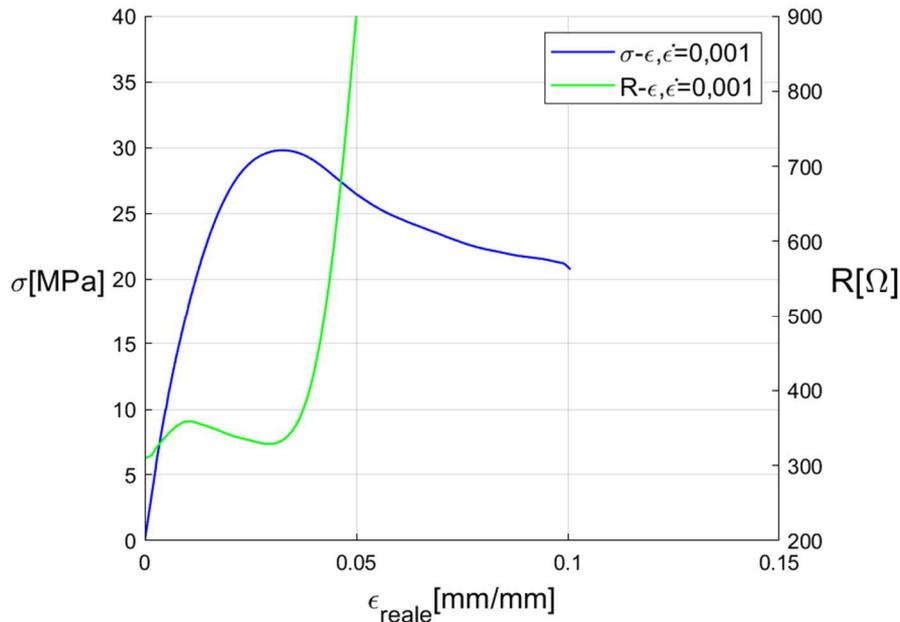


Figura 8.5: Confronto tra curva $\sigma - \epsilon$ e curva $R - \epsilon$ per le prove di trazione

Anche in questo caso, come già discusso per la compressione, è possibile distinguere tre zone. La prima zona è quella in cui si ha un aumento della resistenza del materiale in corrispondenza del tratto lineare elastico, in questo tratto si ha una diminuzione della densità delle particelle di nerofumo, con un conseguente aumento della resistività del materiale. La seconda zona che si nota è sempre quella relativa allo snervamento, infatti, in corrispondenza di tale zona si nota che la resistenza del provino diminuisce in maniera controintuitiva ed inattesa. Infine, è possibile osservare un rapido aumento della resistenza del materiale ad alti valori di deformazione che si verifica nel momento in cui si iniziano a generare dei craze all'interno del materiale.

L'andamento della resistività del materiale in funzione della deformazione sarà analogo a quello della resistenza come mostrato nella Figura 8.6. Anche in questo caso, proprio come fatto nel caso della compressione, sovrapponiamo i risultati sperimentali con i risultati analitici. Ovviamente, il modello non sarà in grado di descrivere il comportamento inatteso dal materiale, ma, descriverà l'aumento iniziale della resistività e il plateau che avrebbe dovuto mostrare.

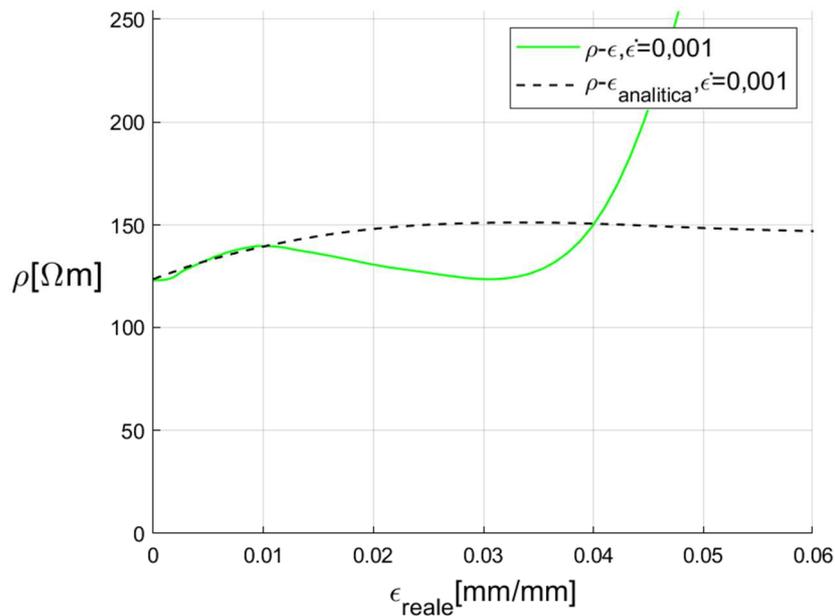


Figura 8.6: Curve $\rho - \epsilon$ e modelli per le prove di trazione

Anche in questo caso, come già fatto per le prove di compressione, si esegue un'analisi sui valori del gauge factor ottenuti sperimentalmente e quelli ottenuti mediante la trattazione analitica che culmina con la formula (4.23). Il grafico mostrato in Figura 8.7 mostra la sovrapposizione di curve sperimentali ed analitiche.

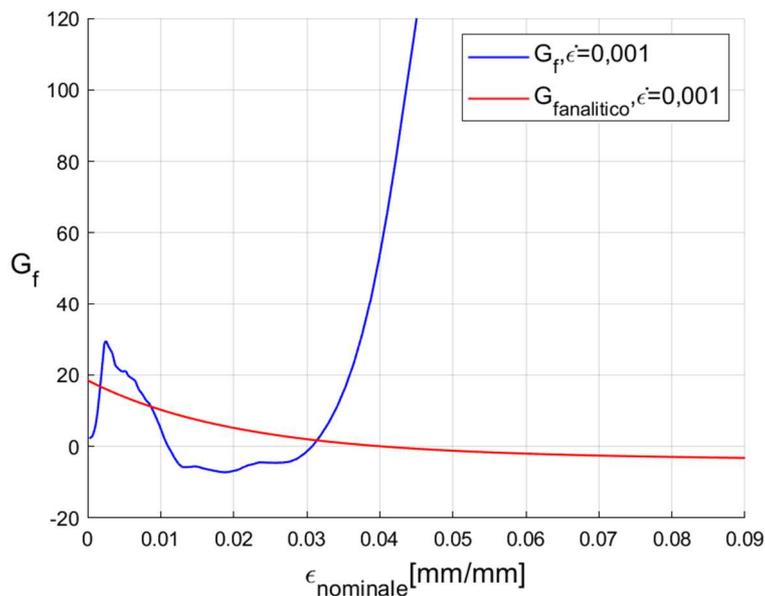


Figura 8.7: Andamento del gauge factor in funzione della deformazione per le prove di trazione

In questo caso, il comportamento del materiale per valori di deformazione molto bassi risulta abbastanza migliore di quello osservato a compressione. Si può dedurre ciò in quanto non si verifica un crollo verticale del gauge factor come osservato in precedenza per le prove di compressione. Infatti, entro un range di deformazione compreso tra 0,002 e 0,008, il G_f non subisce crolli verticali, nonostante un andamento fortemente decrescente. Il valore molto elevato del gauge factor che si riscontra per $\epsilon \geq 0,04$ è dovuto alla fragilità del materiale, che per tali valori presenta già una resistenza elevatissima dovuta ai craze che si sono sviluppati.

9. Conclusioni

La trattazione verte sull'analisi del comportamento del PLA conduttivo e sullo studio e la calibrazione di modelli che simulino opportunamente le proprietà di tale materiale.

Per quanto riguarda il comportamento meccanico del materiale, si notano delle differenze tra il modo in cui esso risponde alle sollecitazioni di compressione e quelle di trazione. In effetti, a compressione il materiale risulta duttile, raggiungendo elevatissimi valori di deformazione. Invece, a trazione il materiale risulta fragile, e infatti arriva a frattura a bassi valori di deformazione. Sottolineiamo, però, che il comportamento meccanico sia a trazione che a compressione è risultato più che soddisfacente rispetto a prove fatte in precedenza sullo stesso materiale, sempre prodotto con tecnologia di stampa FDM. Tale miglioramento delle proprietà meccaniche si riscontra in un aumento della $\sigma_{snervamento}$ e della duttilità per quanto riguarda le prove di compressione. Invece, per quanto riguarda le prove di trazione, il materiale risulta fragile, come ci si aspettava, ma è possibile osservare una certa deformazione in campo plastico. Tutto ciò è stato possibile ottimizzando i parametri di stampa, come già ampiamente discusso. Il modello solido lineare standard si è rivelato uno strumento utile per la simulazione del comportamento del materiale, in quanto, se opportunamente calibrato, riesce a predire con buona approssimazione il valore della $\sigma_{snervamento}$ in risposta ad importanti variazioni dello strain-rate.

Per quanto riguarda il comportamento piezoresistivo del materiale, si può confermare quanto già espresso nella "teoria della percolazione". Infatti, tendenzialmente la resistività del materiale diminuisce per un aumento della densità delle particelle conduttive, quindi in risposta a sollecitazione di compressione. Invece la resistività aumenterà in risposta alle sollecitazioni di trazione, in quanto la densità delle particelle conduttive decresce. I modelli che sono stati utilizzati per la simulazione del comportamento elettrico del materiale descrivono esattamente fenomeni di questo tipo.

Risulta però necessario indagare ulteriormente su alcuni fenomeni tra quelli che si sono verificati, quindi, si può indirizzare la futura ricerca a due particolari obiettivi.

In primis si devono migliorare le proprietà meccaniche a trazione del materiale, in quanto, analizzando il provino a osso di cane, sia nella zona di frattura che da indeformato, è evidente un'elevata porosità. Le sollecitazioni di trazione fanno sì che i vuoti coalescono fino a condurre alla rottura fragile. Per offrire un miglioramento delle proprietà meccaniche si possono adottare e studiare nuove metodologie di stampa, oppure tentare di migliorare l'adesione tra un filamento e l'altro. Inoltre, il miglioramento delle proprietà meccaniche potrebbe passare anche attraverso l'arricchimento del materiale mediante altri elementi che modificherebbero le proprietà del composito.

In secondo luogo, sarà necessario indagare il comportamento piezoresistivo del materiale. Innanzitutto, si dovrà studiare il fenomeno per il quale si ha un comportamento particolare della resistenza dei provini in corrispondenza dello snervamento. Infatti, nei risultati sperimentali discussi per le prove di compressione si verifica un aumento della resistenza in corrispondenza dello snervamento, in contrapposizione all'andamento iniziale. Mentre per la trazione si ha un abbassamento della resistenza in corrispondenza dello snervamento, sempre in contrapposizione

al tratto iniziale che in questo caso è crescente. Niente dal punto di vista fisico suggerirebbe tale comportamento, per cui si deve individuare la causa ed eseguire ulteriori prove. Le possibili cause possono essere gli elementi nuovi introdotti nelle prove discusse, quindi lo smalto conduttivo, oppure il lotto di materiale. Migliorando le proprietà piezoresistive di questo materiale si potranno individuare nuove applicazioni nell'ambito dell'elettronica e della sensoristica, che fa già largo uso di materiali piezoresistivi come questo.

Elenco delle immagini:

- 1.1 Esempi di monomeri: etilene e cloruro di vinile (Pagina 4)
- 1.2 Formazione dei meri (Pagina 4)
- 1.3 Flessibilità di una catena polimerica (Pagina 5)
- 1.4 Rappresentazione schematica degli entanglements (Pagina 5)
- 1.5 Rappresentazione schematica di polimeri amorfi e semicristallini (Pagina 6)
- 1.6 Rappresentazione schematica di tre diverse tipologie di tatticità di un polimero: isotattico, sindiotattico e atattico (Pagina 6)
- 1.7 Andamento qualitativo del volume specifico in funzione della temperatura per un polimero amorfo (Pagina 7)
- 1.8 Andamento qualitativo del volume specifico in funzione della temperatura per un polimero semicristallino (Pagina 7)
- 1.9 Rappresentazione schematica dell'architettura delle catene: lineare, ramificata e reticolata (Pagina 8)
- 1.10 Andamento qualitativo del modulo elastico di un materiale polimerico in funzione della temperatura (Pagina 9)
- 1.11 Andamento qualitativo delle curve sforzo-deformazione per un materiale polimerico in funzione di variazioni della velocità di deformazione e della temperatura: comportamento fragile, intermedio e gommoso (Pagina 10)
- 1.12 Rappresentazione schematica del meccanismo di snervamento per crazing e per scorrimento (Pagina 11)
- 2.1 Andamento qualitativo dello sforzo di diverse tipologie di fluido in funzione di variazioni della velocità di deformazione (Pagina 12)
- 2.2 Andamento qualitativo di cicli carico-scarico per materiali puramente elastici, e viscoelastici (Pagina 13)
- 2.3 Rappresentazione schematica del sistema di molle e smorzatori che rappresenta il Modello di Maxwell (Pagina 14)
- 2.4 Rappresentazione schematica del sistema di molle e smorzatori che rappresenta il Modello di Kelvin-Voigt (Pagina 15)
- 2.5 Rappresentazioni schematiche dei sistemi di molle e smorzatori che rappresentano il Modello solido lineare standard (Pagina 16)
- 3.1 Strutture di Lewis del PLA nelle sue due forme enantiomeriche (Pagina 18)
- 3.2 Filamento PROTO PASTA utilizzato per la stampa dei provini (Pagina 19)
- 3.3 Rappresentazione schematica del funzionamento di una stampante con tecnologia FDM (Pagina 21)
- 3.4 Rappresentazione schematica della struttura di un materiale stampato con FDM, della direzione preferenziale di carico e dell'interfaccia tra filamenti adiacenti (Pagina 21)

- 4.1 Nell'immagine di destra si mostra una fotografia al microscopio ottico dei filamenti di PLA, in quella di sinistra una schematizzazione di filamenti, particelle conduttive, e piste conduttive (Pagina 22)
- 5.1 Original Prusa i3 MK3S (Pagina 27)
- 5.2 Immagine dei provini stampati per la prova di compressione (Pagina 27)
- 5.3 Immagine acquisita dal programma PrusaSlicer che mostra la disposizione dei filamenti per provini cilindrici (Pagina 28)
- 5.4 RS Pro Silver Conductive Paint (Pagina 28)
- 5.5 Strato di smalto conduttivo mostrato su provini deformati (Pagina 28)
- 5.6 Rappresentazione schematica del circuito di misura utilizzato (Pagina 29)
- 5.7 Foglio di carta usato per isolare il provino (Pagina 30)
- 6.1 Provino ad osso di cane (Pagina 34)
- 6.2 Immagine acquisita dal programma PrusaSlicer che mostra la disposizione dei filamenti per provini ad osso di cane (Pagina 34)
- 6.3 Provino con piste conduttive e cavi di rame (Pagina 35)
- 6.4 Pattern a macchie nere su sfondo bianco creato sui provini (Pagina 35)
- 6.5 Allestimento utilizzato durante l'acquisizione (Pagina 35)
- 6.6 Foto del provino durante la prova di trazione all'istante iniziale, a metà prova e a fine prova (Pagina 36)
- 6.7 Provino montato sulla macchina di trazione e isolamento mediante carta vetrata (Pagina 36)
- 7.1 Curve $\sigma - \epsilon$ di provini deformati a compressione (Pagina 38)
- 7.2 Curve $\sigma - \epsilon$ analitiche e sperimentali per prove di compressione (Pagina 39)
- 7.3 Confronto tra curve $\sigma - \epsilon$ e curve $R - \epsilon$ per le prove di compressione recenti (Pagina 40)
- 7.4 Curve $R - \epsilon$ per le prove precedenti (Pagina 41)
- 7.5 Confronto tra le curve $R - \epsilon$ precedenti e quelle recenti (Pagina 42)
- 7.6 Curve $p - \epsilon$ e modelli per le prove di compressione recenti (Pagina 43)
- 7.7 Curve $p - \epsilon$ e modelli per le prove di compressione precedenti (Pagina 43)
- 7.8 Andamento del gauge factor in funzione della deformazione per strain-rate $\dot{\epsilon} = 0,001$ (Pagina 44)
- 7.9 Andamento del gauge factor in funzione della deformazione per strain-rate $\dot{\epsilon} = 1$ (Pagina 45)
- 8.1 Confronto tra le curve $\sigma - \epsilon$ ottenute mediante la macchina di prova e quelle ottenute mediante la fotocamera (Pagina 46)

- 8.2 Curve relative a due prove di trazione (Pagina 47)
- 8.3 Frattura fragile di provini sottoposti a trazione (Pagina 47)
- 8.4 Curve $\sigma - \epsilon$ analitiche e sperimentali per prove di trazione (Pagina 47)
- 8.5 Confronto tra curva $\sigma - \epsilon$ e curva $R - \epsilon$ per le prove di trazione (Pagina 48)
- 8.6 Curve $p - \epsilon$ e modelli per le prove di trazione (Pagina 49)
- 8.7 Andamento del gauge factor in funzione della deformazione per le prove di trazione (Pagina 49)

Elenco delle tabelle:

| | |
|---|----|
| Tabella 3.1: Proprietà del filamento utilizzato. | 20 |
| Tabella 3.2: Parametri di stampa consigliati dal produttore del filamento. | 21 |
| Tabella 5.1: Parametri di stampa utilizzati per prove di compressione. | 28 |

Riferimenti bibliografici:

- [1] Silvia Barella, Andrea Gruttadauria, 2016, Metallurgia e materiali non metallici, Società Editrice Esculapio, pp. 261-272
- [2] S. G. Bardenhagen, M.G. Stout, G.T. Gray, 8 January 1997, Three-dimensional, finite deformation, viscoplastic constitutive models for polymeric materials, pp.235-239
- [3] Viscoelasticity - Wikipedia, it.wikipedia.org, <https://en.wikipedia.org/wiki/Viscoelasticity>, [Accessed 2/02/2024]
- [4] L'acido polilattico: struttura, proprietà e impieghi | Chimica e Materiali, 31 ottobre 2020, <https://chimicaemateriali.altervista.org>, <https://chimicaemateriali.altervista.org/acido-polilattico/>, [Accessed 3/02/2024]
- [5] pla carbonio conduttivo elettronico telecomunicazioni arduino, Filoprint, https://www.filoprint.it/pla-carbonio-conduttivo/210-99676-pla-carbonio-conduttivo.html#/159-dimensioni-500_gr160_mt/173-colori-nero
- [6] TDS__Conductive_PLA_1.0.1, https://www.filoprint.it/pla-carbonio-conduttivo/210-99676-pla-carbonio-conduttivo.html#/159-dimensioni-500_gr160_mt/173-colori-nero
- [7] Guo Liu, Xiaofeng Zhang, Xuliang Chen, Yunhu He, Lizi Cheng, Mengke Huo, Jianan Yin, Fengqian Hao, Siyao Chen, Peiyu Wang, Shenghui Yi, Lei Wan, Zhengyi Mao, Zhou Chen, Xu Wang, Zhaowenbo Cao, Jian Lu, 1 April 2021, Additive manufacturing of structural materials, pp.1-6
- [8] Modellazione a deposizione fusa – Wikipedia, 2022, it.wikipedia.org, https://it.wikipedia.org/w/index.php?title=Modellazione_a_deposizione_fusa&action=history [Accessed 3/02/2024]
- [9] STAMPA 3D FDM A MONZA E IN BRIANZA – EASYMAKE3D, easymake3d.it, <https://www.easymake3d.it/stampa-3d-fdm-deposizione-fusa/>, [Accessed 9/02/2023]
- [10] Zengguang Liu, Yanqing Wang, Beicheng Wu, Chunzhi Cui, Yu Guo, Cheng Yan, A critical review of fused deposition modeling 3D printing technology in manufacturing polylactic acid parts, 2019, pp.1-3
- [11] I. Tirado-Garcia, D. Garcia-Gonzalez, S. Garzon Hernandez, A. Rusinek, G. Robles, J.M. Martinez-Tarifa, A. Arias, Conductive 3D printed PLA composites: On the interplay of mechanical, electrical and thermal behaviours, 1 June 2021
- [12] A.S. Fiorillo, C.D. Critello, S.A. Pullano, Theory, technology and applications of piezoresistive sensors: A review, Science Direct, 1 October 2018
- [13] M.Z. Ansari, B.S. Gangadhara, Piezoresistivity and its Applications in Nanomechanical Sensors, 2014, Science Direct
- [14] https://it.rs-online.com/web/p/vernici-per-elettronica/1239911?cm_mmc=IT-PLA-DS3A-_-google-_-CFS_IT_IT_RS+PRO_PO4700199950-_-Pulizia+e+manutenzione-_-1239911&matchtype=&pla-2206852693153&gad_source=1&gclid=Cj0KCQiAoKeuBhCoARIsAB4WxteS-n_bZdL5aLhxcHU8y9RJkoND_2mOscwl-UFXMxvRoBBJigftD2gaAhUsEALw_wcB&gclsrc=aw.ds, it.rs-online.com, [Accessed 6/02/2024]
- [15] Gauge factor – Wikipedia, it.wikipedia.org, https://en.wikipedia.org/wiki/Gauge_factor, [Accessed 4/02/2024]
- [16] Shixuan Yang, Nanshu Lu, Gauge Factor and Stretchability of Silicon-on-Polymer Strain Gauges, 5 July 2013, MDPI

Ringraziamenti:

Desidero esprimere la mia gratitudine a coloro che hanno reso possibile il conseguimento di questo titolo. Inizio ringraziando il mio correlatore, Mattia Utzeri, e il mio relatore, Marco Sasso, che mi hanno dedicato tempo e pazienza preziosi rendendo possibile la conclusione di questo percorso.

La mia famiglia merita un ringraziamento speciale: i miei genitori, Raffaele e Giuseppina, e i miei fratelli, Federico e Andrea, mi hanno supportato nei momenti difficili e sono stati la mia costante fonte d'ispirazione. Non posso tralasciare i miei parenti distanti, in particolare la mia cara nonna Anna, la cui vicinanza è stata sempre di grande conforto.

Un sentito ringraziamento va anche ai miei amici, a partire da quelli di lunga data con i quali sono cresciuto e che mi hanno accompagnato in questi anni, arricchendoli di belle esperienze. Allo stesso modo, manifesto il mio riconoscimento agli amici incontrati lungo il percorso accademico che sono stati di fondamentale supporto nella seconda fase dei miei studi, quella più intensa e complicata.

Infine, dedico un particolare ringraziamento alla mia fidanzata Lucia per avermi regalato la felicità e la tranquillità necessarie per raggiungere questo traguardo.

Ancona, 23 febbraio 2024

Gargiulo Stefano