



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Meccanica

Effetto della percentuale in peso di cariche di grafite espansa sulle proprietà meccaniche di provini in resina fotopolimerica ottenuti mediante stereolitografia.

Effect of fillers in expanded graphite content on the mechanical properties of specimens in photopolymeric resin obtained by stereolithography.

Relatore:

Prof.ssa Michela Simoncini

Tesi di Laurea di:

Alessio Zagaglia

Correlatori:

Dott. Pietro Forcellese

Dott. Tommaso Mancia

A.A. 2022/2023

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare prima di tutto la Prof.ssa Michela Simoncini, il Dott. Tommaso Mancina ed il Dott. Pietro Forcellese per avermi guidato attraverso il percorso che ha permesso la realizzazione di questo elaborato e anche per la loro capacità di rendere l'ambiente di lavoro estremamente piacevole.

Un ringraziamento va anche alla mia famiglia che ha reso possibile questo percorso di studi e che c'è sempre stata nei momenti di difficoltà incontrati in questo cammino.

Ringrazio vivamente il fantastico e speciale gruppo di amici che ha allietato il tutto attraverso momenti indimenticabili pieni di felicità. Grazie ragazzi, siete unici.

Indice

| | |
|--|----|
| Introduzione | 1 |
| 1. ADDITIVE MANUFACTURING | 3 |
| 1.1 Storia..... | 3 |
| 1.2 Tecnologie di fabbricazione additiva..... | 6 |
| 1.2.1 Vat photopolymerization..... | 7 |
| 1.2.2 Material extrusion | 9 |
| 1.2.3 Material jetting..... | 10 |
| 1.2.4 Binder jetting..... | 11 |
| 1.2.5 Powder bed fusion..... | 11 |
| 1.2.6 Direct energy deposition | 13 |
| 1.2.7 Sheet lamination..... | 13 |
| 1.3 Materiali | 14 |
| 1.3.1 Materiali polimerici | 14 |
| 1.3.2 Resine | 16 |
| 1.3.3 Materiali metallici..... | 19 |
| 1.3.4 Ceramiche..... | 21 |
| 1.4 Processo tipico di fabbricazione additiva | 22 |
| 1.5 Principali applicazioni | 25 |
| 2. NANOCOMPOSITI | 26 |
| 3. MATERIALI E PROCEDURE SPERIMENTALI..... | 28 |
| 3.1 Materiali | 28 |
| 3.1.1 Resina fotopolimerica..... | 28 |
| 3.1.2 Grafite espansa..... | 29 |
| 3.1.3 Stampante 3D | 30 |
| 3.1.4 Stazione di lavaggio e cura | 31 |
| 3.2 Procedure sperimentali | 33 |
| 3.2.1 Realizzazione file di stampa..... | 33 |
| 3.2.2 Preparazione della resina con le cariche | 34 |
| 3.2.3 Stampa 3D | 35 |
| 3.2.4 Post-trattamento | 36 |
| 3.2.5 Prova di trazione..... | 37 |
| 3.2.6 Stereomicroscopio..... | 38 |
| 4. RISULTATI..... | 39 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.1 | Provini in assenza di grafite | 39 |
| 4.2 | Provini ottenuti tramite miscelazione senza acetone | 40 |
| 4.2.1 | Andamento delle proprietà meccaniche | 41 |
| 4.3 | Provini ottenuti tramite miscelazione con acetone | 44 |
| 4.3.1 | Andamento delle proprietà meccaniche | 44 |
| 4.4 | Confronto | 47 |
| 4.5 | Osservazioni stereomicroscopio..... | 48 |
| 5. | CONCLUSIONI | 50 |
| 6. | BIBLIOGRAFIA | 52 |

Introduzione

Sempre più, oggi, si sente parlare di “industria 4.0”, la quale è al centro della trasformazione economica sia nel territorio italiano che nel mondo. La terminologia sopra citata indica il movimento dell’industria verso una produzione industriale sempre più automatizzata, efficiente e in grado di comunicare con tutto ciò che la circonda.

L’Additive Manufacturing (AM) ha un ruolo chiave in questa rivoluzione, infatti, rappresenta la massima espressione di versatilità, automazione e di avanguardia in quanto dà la possibilità di ottenere componenti estremamente complessi con elevata precisione, a partire da un disegno CAD, nella maniera più autonoma possibile ed evitando ogni minimo spreco [1].

L’importanza dell’AM è dimostrata anche dal fatto che a livello globale, il valore aggiunto prodotto utilizzando la produzione additiva è stimato a 667 milioni di dollari, il che equivale allo 0,01% del valore totale della produzione industriale mondiale [1].

L’AM è impiegato principalmente nei settori in cui si richiede una produzione non troppo elevata ma molto varia in cui, quindi, si richiede elevata versatilità delle macchine [3].

Ultimamente è stato investito molto nella ricerca nell’ambito della stampa 3D allo scopo di risolvere alcune criticità come la durata del processo che è molto elevata rispetto alle tecnologie convenzionali e allo scopo di ottenere macchine sempre più economiche [3]. Un’ampia fascia della ricerca riguarda lo studio dei materiali allo scopo di individuarne di sempre più innovativi, ovvero, più resistenti, più facili da stampare che permettano di essere utilizzati nei campi più vari, dalla meccanica al medicale, dall’architettura all’automotive e molti altri. Tuttavia, poco ci si è concentrati sullo studio delle resine utilizzate in un particolare tipo di stampa 3D, la stereolitografia, la quale è molto interessante in quanto permette di ottenere parti con risoluzione molto elevata specialmente se comparata con quelle delle altre tecniche di additive manufacturing. Le resine, inoltre, hanno la peculiarità di poter essere miscelate con altri elementi, tra cui polveri metalliche, ceramiche e polimeriche, al fine di ottenere caratteristiche specifiche. Caratteristiche che permettono di utilizzarle, ad esempio, come matrice negli elementi in fibra di carbonio o come materiale per la realizzazione di modelli di organi sui quali condurre simulazioni di interventi.

Proprio dal poco interesse verso questo materiale e verso questa tecnica di stampa e dalla poca presenza di letteratura a riguardo che prende vita questo studio. L’obiettivo del lavoro è di andare ad analizzare se additivare una resina con delle cariche possa migliorare le proprietà meccaniche.

Per valutare quanto detto è stata utilizzata una resina fotopolimerizzante, ovvero che polimerizza quando è esposta alla luce UV, la quale viene additivata con nano-cariche di grafite espansa, ottenuta sottoponendo a processi fisico-chimici la grafite. Inoltre, al fine di capire l'influenza della concentrazione di grafite espansa nel processo sono state ricavate delle miscele di resina con differenti percentuali in peso di nano-cariche. Una volta ottenuti i vari composti, sono stati stampati i provini che sono poi stati sottoposti a trazione per valutarne le proprietà meccaniche.

1. ADDITIVE MANUFACTURING

1.1 Storia

La stampa 3d è un processo tecnologico che si è largamente diffuso nell'ultimo decennio e quindi si pensa che sia nato in tempi recenti ma, in realtà, la sua nascita risale a molto prima. Qui di seguito si presenta l'effettiva storia dell'additive manufacturing.

- **FASE 1: la nascita della stampa 3D**

- **1980 - Hideo Kodama – Rapid Prototyping System**

Il giapponese Hideo Kodama è il primo che sviluppa un sistema di prototipazione rapida basato sull'esposizione di resina fotosensibile, strato per strato, alla luce UV, ma non lo brevetta.

- **1985 – Chuck Hull – Stereolitografia**

Chuck Hull brevetta la stereolitografia la quale rappresenta un metodo attraverso cui vengono ricavati oggetti stampando strati di materiale induriti dalla luce UV. L'anno seguente fonda la sua società di stampa 3D, la 3D Systems, che gli permette di dare vita al primo esempio commerciale di rapid prototyping e del formato STL attraverso anche la commercializzazione della prima stampante 3D, la SLA-1.

- **1987 – Carl Deckard, Joe Beaman, Paul Forderhase – SLS 3D Printing**

Carl Deckard, Joe Beaman e Paul Forderhase sviluppano un nuovo metodo di stampa, la Selective Laser Sintering (SLS). La tecnica si basa sull'utilizzo di un laser per fondere della polvere di Nylon disposta su un piano. Il processo garantisce numerosi vantaggi come l'assenza di supporti di stampa. L'anno seguente i tre fondano la Desk Top Manufacturing corporation (DTM).

- **1988 – Scott Crump – FDM 3D Printing**

Scott Crump brevetta la Fused Deposition Modeling (FDM), la quale si basa sul disporre strato per strato, in funzione dell'oggetto, una plastica fusa. L'anno seguente fonda, insieme a sua moglie, la Stratasys.

- **1993 – MIT – Three dimensional printing**

L'institute of Technology di Boston dà vita ad una tecnologia di stampa 3D, la Three dimensional printing, che consente di stampare a colori, limitati ad un massimo di 28, oggetti con elevata qualità.

- **1995 – Fraunhofer Institute – Selective laser melting**

I Tedeschi del Fraunhofer Institute danno il via ad un nuovo metodo, conosciuto come selective laser melting, che permette per la prima volta di ottenere oggetti con una densità del 98% fondendo polveri di metallo.

- **2002 – Electron beam melting**

Nasce un'ulteriore tecnologia di stampa basata sulla fusione completa di polveri metalliche per mezzo dell'azione di un fascio di elettroni. Consente di ricavare oggetti con una densità pari al 99.98%.

- **FASE 2: la stampa 3D diventa accessibile**

- **2005 – Adrian Bower – RepRap**

Fino al 2005 la stampa 3D è stata una tecnologia estremamente costosa, riservata principalmente ai laboratori e di conseguenza non accessibile a tutti, proprio da ciò deriva l'idea di Adrian Bower, ovvero trovare un modo per rendere questa tecnica disponibile a chiunque. Nasce, così, il "Replicating Rapid-Prototyper Project" (Figura 1.1), questo progetto punta ad ideare una stampante 3D in grado di stampare sé stessa così che chi ne sia in possesso ne possa stampare una per coloro che non la possiedono. Il dottor Bower crea anche una pagina web alla quale tutti possono accedere e scaricare, in modo completamente open source, il file per poter realizzare la propria RepRap.

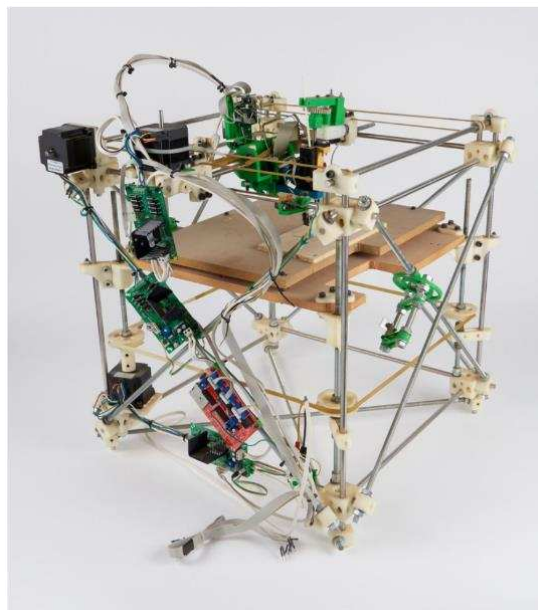


Figura 1.1 La RepRap di Adrian Bower

- **2007 – Shapeways**

Nel 2007 nasce Shapeways, uno spin off della Royal Philips electronics, che consiste in un network di stampanti 3D, a cui tutti i possessori possono affiliarsi, con il quale la società garantisce un servizio di stampa 3D e spedizione in tutto il mondo.

- **2008 – Bre Pettis, Adam Mayer, Zach Smith – MakerBot Industries**

Nel 2008, Bre Pettis, Adam Mayer e Zach Smith, prendendo spunto dal RepRap di Bower, fondano la MakerBot Industries. La loro idea, infatti, è quella di semplificare la stampante già esistente e renderla ancora più accessibile. Danno vita alla CupCake CNC (Figura 1.2), la cui struttura è talmente semplice da essere costituita da pannelli in legno opportunamente sagomati, nasce, in questo modo, la prima stampante acquistabile in scatola di montaggio e ciò rappresenta una vera e propria rivoluzione.

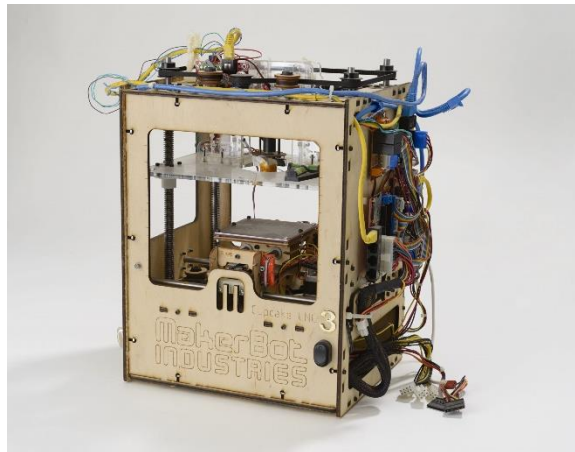


Figura 1.2 CupCake CNC del produttore MakerBot

- **FASE 3: la stampa 3D oggi**

Al giorno d'oggi la stampa 3D è molto diffusa e applicata nei settori più disparati. Le stampanti sono poco costose, facili da usare e accessibili a qualsiasi persona.

1.2 Tecnologie di fabbricazione additiva

Le tecnologie di stampa 3D, come visto, hanno vissuto e stanno vivendo un'ampia diffusione nel settore industriale e non solo. Come conseguenza si ha la nascita di numerose tecniche additive differenti, ognuna con le proprie caratteristiche, che permettono di soddisfare qualsiasi necessità o quasi e sono mostrate nella Tabella 1 .

| Metodi | Materiali | Applicazioni | Vantaggi | Svantaggi |
|----------------------------|--|---|--|---|
| Stereolitografia | Resina fotopolimerica | Modelli biomedicali | Elevata risoluzione e ottenimento di componenti di elevata qualità | Disponibile di pochi materiali e processo lento |
| Fused Deposition Modelling | Filamenti continui di polimeri termoplastici, polimeri con rinforzi in fibra | Prototipazione rapida di parti in compositi avanzati | Costi ridotti, velocità di stampa elevate, facilità d'uso | Basse proprietà meccaniche e non molti materiali a disposizione |
| Powder Bed Fusion | Polvere fine compressa di polimeri, metalli, leghe | Medicale, elettronica, aerospaziale e per realizzazione di strutture ultraleggere | Elevata risoluzione e buona qualità | Stampa lenta, costi elevati, elevata porosità |
| Selective Laser Sintering | Nylon, Nylon ritardante di fiamma, termoplastici | Elettronica | Parti funzionali e durevoli con geometrie complesse | Distorsione termica, superfici ruvide, ritiro dei componenti |
| Binder Jetting | Polveri metalliche o ceramiche unite da legante | Prototipazione e realizzazione di anime e stampi per fusione in terra | Costi bassi, velocità, semplicità | Bassa densità e ritiro dei componenti |
| Direct Energy Deposition | Metalli, leghe, polimeri e ceramici sottoforma di filamento o di polvere | Biomedicale, aerospaziale, per riparazioni e per rivestimenti | Parti con buone proprietà meccaniche, elevata risoluzione e ottima qualità. Possibilità di regolare in modo accurato la composizione | Bassa precisione, bassa finitura superficiale, limitazioni per quanto riguarda la realizzazione di parti complesse. |
| Sheet Lamination | Fogli di polimeri e composti ceramici o nastri contenenti metallo. | Fonderia, creazione di strutture smart | Economico, realizzazioni di parti di grandi dimensioni | Bassa precisione dimensionale e bassa consistenza della superficie |

Tabella 1 Caratteristiche delle tecnologie di stampa 3D

Tuttavia, a seguito della diversità dei processi, se non si facesse un'opportuna distinzione si potrebbe generare confusione il che renderebbe il lavoro del progettista ancora più lungo e difficile.

A tale scopo esistono le normative e quella che regola il mondo dell'additive manufacturing è la ASTM 52900. Grazie allo standard ATSM è stata fatta una classificazione in processi, più precisamente sono state individuate sette tipologie ed è stata standardizzata anche la terminologia con la quale ci si riferisce ad esse. Le tipologie sono state selezionate sia in base al tipo di materiale utilizzato, ad esempio polvere o resina, ed in base al metodo mediante il quale si è ottenuto l'oggetto desiderato.

La distinzione è la seguente:

- Vat photopolymerization
- Material extrusion
- Material jetting
- Binder Jetting
- Powder bed fusion
- Direct energy deposition
- Sheet lamination

Ora, andando più nel dettaglio, si mostrerà l'effettivo funzionamento e le caratteristiche dei vari processi.

1.2.1 Vat photopolymerization

Il processo si basa sulla fotopolimerizzazione selettiva di una resina liquida contenuta in una vasca per mezzo di una sorgente luminosa. I materiali utilizzati sono principalmente resine termoindurenti fotosensibili. La stampante è costituita da una piattaforma orizzontale che supporta l'oggetto da realizzare e che si abbassa o alza, a seconda della tipologia, lungo l'asse z una volta che il singolo strato di resina si è consolidato. Il metodo della fotopolimerizzazione presenta vantaggi come la formazione di parti solide ed impermeabili dovuta alla formazione di legami chimici fra uno strato e l'altro. Altra nota di merito è l'elevata risoluzione. Inoltre, in base al metodo con cui viene innescata la polimerizzazione si distinguono ulteriori tre processi.

- **SLA-Stereolitography**

La stereolitografia è la prima tipologia di stampa 3D a resina inventata. La polimerizzazione viene innescata da un raggio di luce UV, il quale viene direzionato opportunamente per mezzo di un sistema di specchi [1]. Seppur il laser permetta un'elevata precisione dall'altra parte le tempistiche di realizzazione delle parti sono

molto lunghe in quanto il raggio luminoso polimerizza la resina punto per punto, proprio per questo ormai questa tecnica non è molto utilizzata. Lo schema di funzionamento è rappresentato in Figura 1.3.



Figura 1.3 Rappresentazione grafica della meccanica di funzionamento della SLA

- **DLP-Digital Light Processing**

La tecnologia DLP (Figura 1.4) riprende l'idea della SLA ma la porta ad un livello superiore. Infatti, la resina viene polimerizzata per mezzo della luce prodotta da schermi LED o lampade UV che poi viene deviata sulla vasca tramite un dispositivo digitale a microspecchi, quest'ultimo viene chiamato DMD o Digital Micromirror Device. Ogni microspecchio costituisce un pixel. Il vantaggio è quindi quello di innescare la solidificazione della resina strato per strato e non più punto per punto con conseguente riduzione notevole dei tempi di stampa. Una volta polimerizzato un layer il piano di stampa si alza di un valore pari all'altezza dello strato per poi riavviare il processo di polimerizzazione e questo si ripete fino al completamento dell'oggetto desiderato [1].

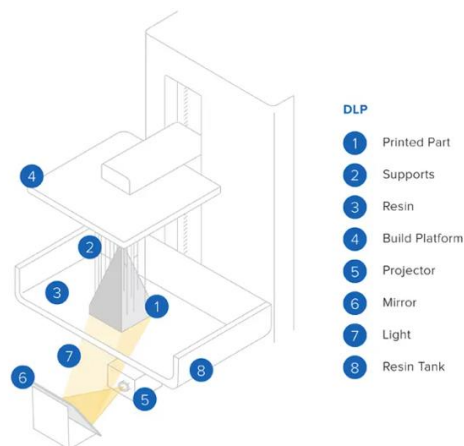


Figura 1.4 Rappresentazione grafica della meccanica di funzionamento della DLP

- **MSLA-Masked Stereolithography Apparatus**

La MSLA rappresenta la massima evoluzione della stereolitografia. Il principio di funzionamento è molto simile a quello della DLP ovvero alla base dell'emissione di luce vi è sempre uno schermo. La fonte luminosa è uno schermo LCD che è direttamente rivolto verso la vasca contenente la resina e questo permette a questa tecnologia di stampa di avere una risoluzione molto maggiore, fino ad 8K.

1.2.2 Material extrusion

La material extrusion come dice il nome stesso è una tecnologia ampiamente diffusa che si basa sull'estrusione di un materiale allo stato semi solido per la realizzazione di strati. Il materiale viene depositato per mezzo di una testa di deposizione che si muove lungo una traiettoria ben definita nel piano X-Y. Una volta realizzato uno strato il piatto di stampa si abbassa lungo l'asse Z.

La principale tecnica è quella della FDM dalla quale andremo ad analizzarne le proprietà.

- **FDM**

La Fused Deposition Modeling (Figura 1.5) basa il suo funzionamento sull'estrusione di termoplastiche, come ABS e PLA, per mezzo di un ugello riscaldato che fonde il materiale e lo deposita, strato dopo strato, sul piatto di stampa. Il materiale polimerico solitamente è sotto forma di unico filamento ed è contenuto in bobine.

La risoluzione dipende molto dalle dimensioni dell'ugello e dalla temperatura dell'ugello e talvolta può non essere ottimale generando una superficie esterna rugosa e porosa. Tuttavia, la peculiarità della tecnologia FDM sta nell'elevato volume di stampa e nella possibilità di utilizzare fibre, come la fibra di carbonio, come rinforzi.

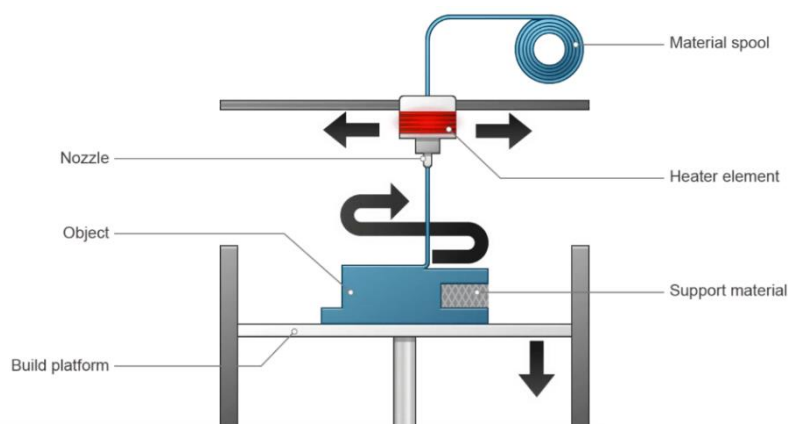


Figura 1.5 Rappresentazione grafica della meccanica di funzionamento della FDM

1.2.3 Material jetting

Il Material Jetting (MJ) sfrutta un processo simile a quello delle comuni stampanti a getto di inchiostro, ovvero vi è una testina di stampa che deposita la resina che poi polimerizza. La tecnologia MJ utilizza come materiale della resina fotopolimerizzante come nel caso della stereolitografia. Il metodo del getto di materiale permette di utilizzare più materiali all'interno della stessa stampa e quindi anche mescolare localmente diversi materiali per ottenere, ad esempio, rigidità diverse. Inoltre, la risoluzione è generalmente molto elevata.

Si possono individuare tre tipologie che andremo ad analizzare che sfruttano lo stesso principio di stampa.

- **Polyjet**

La Polyjet può essere considerata quella base delle tecnologie di material jetting. La tecnica sfrutta una testina di stampa che spruzza migliaia di minuscole goccioline di fotopolimero e le quali vengono quasi istantaneamente polimerizzate per mezzo di luce UV. Una volta completato uno strato il piatto di stampa si abbassa lungo l'asse Z in modo da permettere la realizzazione del nuovo strato. Inoltre, la resina può essere riscaldata al fine di migliorarne la viscosità e facilitare così la stampa.

- **Drop On Demand**

Nella tecnologia DOD (Figura 1.6) si hanno, a differenza della precedente, due getti di stampa: uno per depositare il materiale di costruzione e l'altro per il materiale di supporto dissolvibile. Le macchine che sfruttano la tecnica DOD possono essere dotate anche di una specie di fresa che rasenta la superficie una volta completato uno strato in modo da garantire che la superficie sia perfettamente planare.

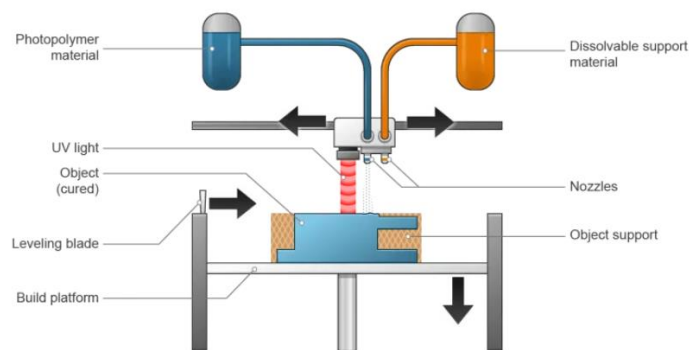


Figura 1.6 Rappresentazione grafica della meccanica di funzionamento della DOD

- **NanoParticle Jetting**

La NPJ ha la caratteristica di utilizzare liquido che contiene nanoparticelle di diverso materiale come ad esempio materiale ceramico. La camera di stampa si trova a temperatura estremamente elevata e questo permette al liquido di evaporare e far rimanere solo le nanoparticelle. Dopodiché la parte ottenuta viene opportunamente trattata in modo da ottenere un componente estremamente resistente.

1.2.4 Binder jetting

La Binder Jetting (Figura 1.7) è una tecnologia a getto di legante. Si basa sulla deposizione di un legante adesivo su strati sottili di materiale in polvere. La polvere può essere sia a base ceramica che a base metallica. Durante il processo la testina di stampa deposita sulla base gocce di binder, ovvero di legante. Quando uno strato è completo, il letto di polvere si sposta verso il basso ed il tutto si ripete fino all'ottenimento del componente. Dopo di ciò gli oggetti che sono in uno stato verde, ovvero estremamente fragili, vengono sottoposti ad ulteriori operazioni. I possibili post-trattamenti sono di due tipologie: sinterizzazione in forno o aggiunta di una sostanza infiltrante che solitamente è un adesivo cianoacrilico nel caso della ceramica e bronzo nel caso dei metalli. Si ottengono, generalmente, componenti molto porosi e non molto resistenti. I vantaggi di questo procedimento sono di non avere la necessità di utilizzare supporti e di essere molto più economico rispetto agli altri.

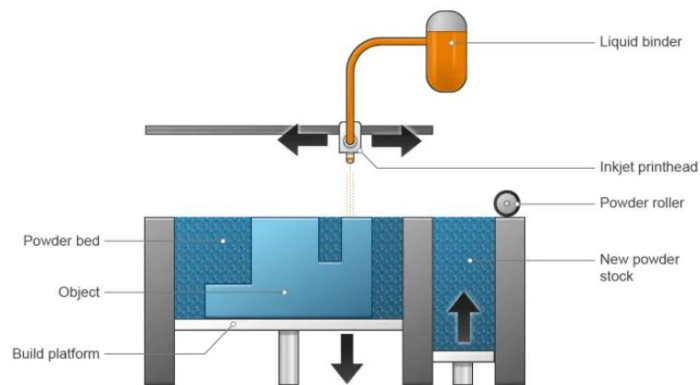


Figura 1.7 Rappresentazione grafica della meccanica di funzionamento della BJ

1.2.5 Powder bed fusion

La tecnica di stampa di fusione a letto di polvere (Figura 1.8) consente di ottenere una vasta gamma di prodotti per mezzo di una fonte di calore, fasci laser o i elettroni, che fonde le particelle di polvere, disposte su un letto nel piano X-Y, strato per strato. Al completamento di uno strato la piattaforma si muove verso il

basso lungo l'asse Z, un elemento mobile deposita della nuova polvere e si ripete il processo di fusione ed il tutto fino all'ottenimento del componente.

Anche in questo caso le tecnologie che sfruttano questo principio sono più di una e vengono riportate qui di seguito.

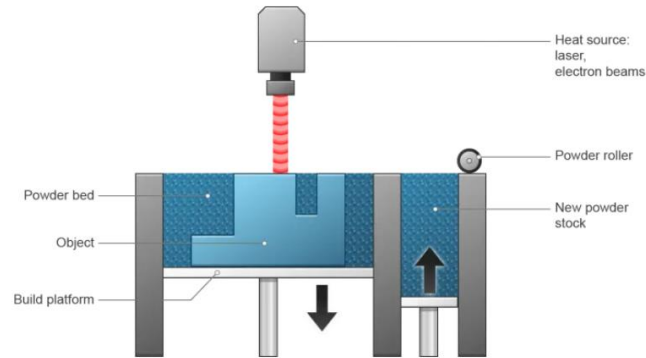


Figura 1.8 Rappresentazione grafica della meccanica di funzionamento generale della PBF

- **Selective Laser Sintering**

Nel caso della SLS si utilizza comunque un laser che fonde le particelle di polvere ma, in questo caso, si parla di polveri di materiale termoplastico. Si ottiene, quindi, un componente in plastica che dovrà essere successivamente pulito con aria pressurizzata e tramite azioni meccaniche. Uno dei vantaggi della tecnologia SLS è l'assenza di supporti e il facile riutilizzo della polvere non utilizzata [2].

- **Selective Laser Melting**

La SLM sfrutta un fascio luminoso di una sorgente laser fissa che viene direzionato tramite un sistema di lenti mobile. Nel processo di Selective laser melting il materiale coinvolto dalla fusione è generalmente polvere di metalli come l'alluminio. Come nella SLS non si richiedono materiali di supporto [2].

- **Direct Metal Laser Sintering**

La DMLS è una tecnica analoga alla SLM. Si utilizza comunque polvere metallica, soprattutto di leghe metalliche, ma, questa volta, non avviene la fusione del materiale bensì la sinterizzazione con conseguente formazione di legami chimici. Nel caso preso in considerazione però sono necessari supporti per contrastare l'elevata tensione residua e limitare distorsioni del componente [2].

- **Electron Beam Melting**

La tecnologia di stampa EBM permette la fusione della polvere tramite l'utilizzo di un fascio sottile di elettroni ad alta energia, in questo modo si produce meno stress residuo e meno distorsione. Inoltre, si utilizza meno

energia e si possono creare strati più velocemente rispetto alla SLS. Tuttavia, risulta un processo molto costoso ed è applicato in settori in cui si richiedono specifiche caratteristiche come quello aerospaziale [2].

1.2.6 Direct energy deposition

La tecnica di Deposizione Diretta di Energia (DED), realizza parti fondendo i materiali e depositandoli direttamente sul pezzo, strato per strato. Il materiale metallico viene portato a fusione mediante una sorgente di calore concentrata e depositato mediante un ugello che segue una traiettoria prestabilita. Si può dire che è come l'FDM ma per materiali metallici. Ci sono, inoltre, diversi metodi per fondere il metallo tra i quali: tramite laser, tramite fascio di elettroni e tramite arco elettrico [2]. Lo schema di funzionamento è rappresentato in Figura 1.9.

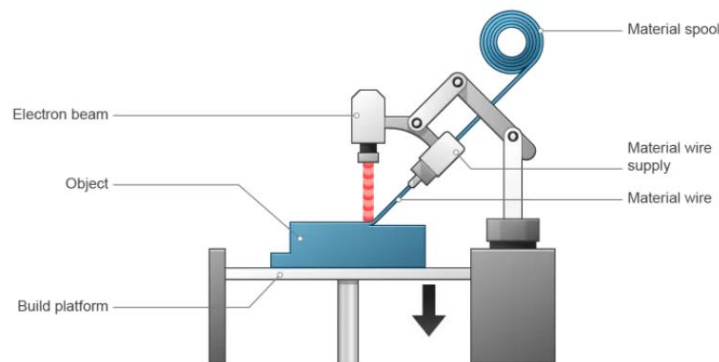


Figura 1.9 Rappresentazione grafica della meccanica di funzionamento della DED

1.2.7 Sheet lamination

La tecnica di produzione additiva a laminazione di fogli, nota anche come produzione di oggetti laminati o LOM, consiste nel sovrapporre diversi strati di materiale composto da fogli al fine di fabbricare un oggetto tridimensionale. Ciascun foglio viene tagliato precedentemente mediante laser ed è dotato di colla termoattivabile. Una volta sovrapposto un foglio un rullo di laminazione riscaldato viene fatto passare sulla piattaforma per unire lo strato. Al completamento di uno strato il piatto di stampa si abbassa e viene introdotto un nuovo foglio. Il procedimento si ripete fino all'ottenimento del componente.

I vantaggi di tale tecnologia sono le ridotte tensioni residue, i ridotti problemi di distorsione e la rapida fabbricazione di parti di grandi dimensioni. I materiali utilizzati sono solitamente polimeri o carta [1].

1.3 Materiali

I materiali sono un aspetto molto importante nell'ambito della stampa 3D. Infatti, ogni tecnologia di additive manufacturing ha delle proprie caratteristiche e di conseguenza richiede materiali appositi. Oltre ciò, i vari processi necessitano di materiali in differenti forme. Le forme, se possiamo così definirle, utilizzate sono tre: filamenti, resine e polveri.

Possiamo dire che come sono numerose le tecniche additive così come sono molti anche i materiali a disposizione.

Dal punto di vista macroscopico possono essere suddivisi in base ai loro elementi costitutivi.

Le macrocategorie sono principalmente quattro e verranno di seguito esposte.

1.3.1 Materiali polimerici

I polimeri sono tra i materiali più utilizzati nella stampa 3D. Sono generalmente divisi in due tipologie, ovvero, termoplastici e termoindurenti.

I termoplastici sono polimeri formati da catene lineari o poco ramificate e non reticolate, questo permette loro di essere modellati per mezzo del riscaldamento e di mantenere le proprie caratteristiche.

I termoindurenti sono polimeri costituiti da una struttura reticolata e ciò non consente loro di resistere alle alte temperature, anzi, in queste condizioni si degradano.

Le plastiche si possono trovare sotto forma di filamenti e anche di polveri in base alla tecnologia da utilizzare.

Andando un po' più nello specifico si possono individuare vari tipi di plastiche.

- **PLA**

Noto anche come acido polilattico è un materiale termoplastico e biodegradabile. Il PLA è realizzato utilizzando materie prime rinnovabili come l'amido di mais. Rappresenta uno dei materiali più facili da stampare e, di conseguenza, anche uno dei più diffusi. Viene stampato ad una temperatura compresa tra i 190° ed i 230° e non richiede un piatto di stampa riscaldato. Ha la tendenza a ritirarsi dopo la stampa. Non presenta ottime proprietà meccaniche ed è per questo che viene spesso utilizzato nel campo della prototipazione dove queste non sono richieste.

- **ABS**

L'acrilonitrile butadiene stirene insieme al PLA rappresenta uno dei materiali più utilizzati. Si tratta di un polimero termoplastico che contiene una base di elastomeri basati sul polibutadiene che lo rende flessibile e resistente agli urti. L'ABS viene stampato ad una temperatura compresa tra i 230°C ed i 260°C. La sua tendenza a contrarsi a contatto con l'aria porta alla necessità di un piatto di stampa riscaldato ed una stampante a camera chiusa. Resiste facilmente a temperature comprese tra i -20°C e gli 80°C. Oltre a ciò è un materiale riutilizzabile e può essere saldato con processi chimici. Non è biodegradabile.

- **ASA**

L'acrilonitrile stirene acrilato è un materiale termoplastico molto simile, per proprietà, all'ABS. Tuttavia, rispetto a quest'ultimo ha maggiore resistenza ai raggi UV e migliori proprietà meccaniche. Anch'esso necessita di stampa in camera chiusa con piatto riscaldato.

- **PETG**

Il polietilene tereftalato glicole è una termoplastica che unisce la facilità di stampa del PLA con la resistenza dell'ABS. Più precisamente si ottiene aggiungendo al PET del glicole. L'aggiunta di quest'ultimo ne riduce i problemi di surriscaldamento e, di conseguenza, ne aumenta la resistenza e la durata. Le sue caratteristiche sono, dunque, durezza, resistenza agli urti e alle sostanze chimiche, trasparenza e duttilità. Il PETG è, inoltre, una plastica amorfa che può essere riciclata al 100%.

- **PC**

Il policarbonato è una termoplastica leggera ma resistente. Non è facile da stampare in quanto richiede elevate temperature di estrusione e del piatto di stampa. Il PC è noto per la sua resistenza e trasparenza ma è anche in grado di resistere a temperature fino ai 150°C.

- **TPU-TPE-TPC**

Questi sono definiti come materiali flessibili in quanto presentano elevati allungamenti a rottura e modulo elastico basso. Sono caratterizzati da una buona adesione tra i layer e ottima resistenza all'abrasione e all'usura.

- **NYLON**

Il nylon è un polimero molto utilizzato nei processi additivi ed è noto per le sue elevate proprietà meccaniche. Si tratta, in particolare, di una plastica sintetica poliammidica. In commercio non vi è un solo tipo di nylon ma ce ne sono tre principali: PA6, PA11 e PA12.

Il PA6 è la prima tipologia di nylon utilizzata nel settore additivo ed è nono per la sua flessibilità

Il PA11 è ottenuto dall'olio di ricino e si può dire che è più ecologico del PA1.

Il PA12 è ricavato dal petrolio cosa che non lo rende ecologico e adatto al contatto con la pelle. Quest'ultimo presenta buone proprietà meccaniche, buona resistenza alla trazione, ottima tenacità e ottima elasticità e duttilità. Inoltre, ha buona resistenza alle temperature anche oltre i 120°C. Infine ha ottima resistenza all'usura

- **PEEK**

Il PEEK è un polimero semicristallino ed è uno dei polimeri più performanti che siano disponibili per la stampa 3D. Possiede, infatti, proprietà meccaniche anche superiori ad alcune leghe metalliche come l'alluminio. Tuttavia, risulta un materiale difficile da gestire in quanto ha tendenza ad assorbire l'umidità e necessita di temperature molto alte di processo.

1.3.2 Resine

Le resine seppur sempre costituite da polimeri e quindi da materiale plastico sono più complesse rispetto ai materiali sopracitati e quindi si è deciso di farne una trattazione specifica.

La stragrande maggioranza di resine utilizzate nella stampa 3D vengono definite fotopolimerizzanti e questo sta ad indicare che la loro polimerizzazione viene innescata da una particolare lunghezza d'onda (luce UV, luce blu).

La luce UV provoca la formazione di radicali liberi, quest'ultimi danno inizio alla formazione catene di oligomeri e monomeri che trasformano la resina liquida in solido in modo irreversibile [1]. Le fasi di polimerizzazione sono rappresentate in Figura 1.10.

Esistono diverse tipologie di fotopolimeri utilizzati nei processi additivi, quelle più comuni sono quelle epossidiche, uretaniche e di acrilato. Le resine di acrilato sono simili al PMMA ovvero al polimetilmetacrilato ma hanno una struttura ancora più complessa. Generalmente la composizione chimica delle resine non è ben conosciuta al di fuori delle aziende produttrici ma si possono individuare dei componenti principali:

- Fotoiniziatore (avvia la polimerizzazione)
- Bloccante UV (limitano la penetrazione dei raggi UV)
- Diluente reattivo (utilizzato per diminuire la viscosità)
- Oligomero (funge da legame tra le catene polimeriche)
- Monomero (elemento che si ripete nella catena polimerica)

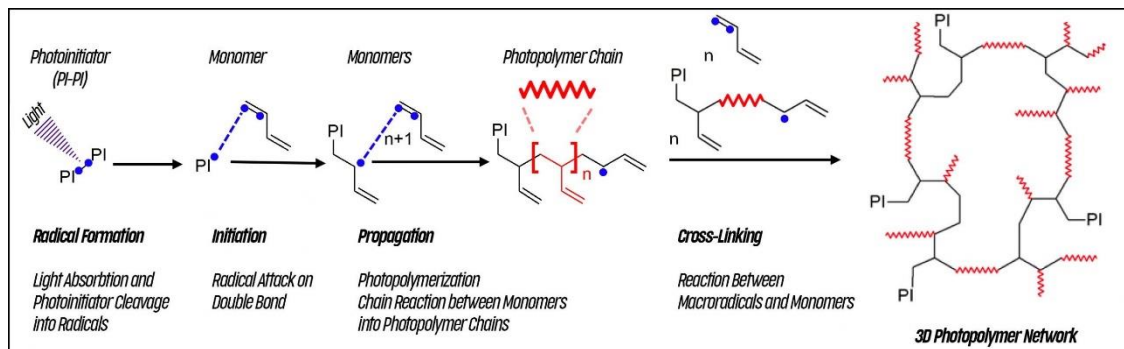


Figura 1.10 Fasi di polimerizzazione della resina

Le resine, inoltre, non presentano tutte la stessa reattività alla luce, reattivi dalla quale dipende il loro comportamento nella stampante. I parametri tramite i quali si misura questa proprietà sono l'energia critica e la profondità di penetrazione. La prima rappresenta l'energia necessaria per formare uno strato solido, mentre la seconda quanto a fondo è avvenuta la polimerizzazione. Si può dire, quindi che una resina più reattiva ha una bassa energia critica ed una elevata profondità di penetrazione.

Oltre alla reattività altre proprietà liquide importanti sono la viscosità e la densità del materiale.

Altre informazioni particolarmente importanti e di interesse a seguito del processo di stampa sono le proprietà del polimero, ovvero della resina polimerizzata. Queste sono, l'allungamento a rottura, la resistenza a trazione, la resistenza a flessione, la durezza e la densità da solido.

Le resine più utilizzate possono essere rappresentate mediante la seguente classificazione.

- **Resine standard**

Sono le più diffuse ed economiche presenti nel mercato. Sono utilizzate per applicazioni semplici che non richiedono ottime proprietà meccaniche come ad esempio la prototipazione. Si trovano in molte colorazioni differenti, ma ce ne sono anche di traslucide, simili al vetro [1]. Sono facilmente verniciabili e carteggiabili.

- **Resine ad elevata velocità**

Le resine ad alta velocità (draft resin) fanno parte della stessa famiglia di quelle standard, ma hanno la caratteristica di polimerizzare 3-4 volte più velocemente. Sono ideali per la prototipazione rapida, l'unico svantaggio è che richiedono un elevato spessore del layer con conseguente bassa risoluzione [1].

- **Resine strutturali**

Le resine strutturali sono resine progettate con lo scopo di avere proprietà meccaniche, come la resistenza a trazione e la rigidità elevate grazie a rinforzi in vetro. Vengono utilizzate in quei settori dove si richiedono componenti ad elevata risoluzione e con ottime proprietà meccaniche [1].

- **Resine ad alta resistenza**

Le resine ad alta resistenza (tough resin) sono molto simili all'ABS e presentano elevata resistenza a trazione ed elevato modulo elastico. Vengono impiegate in quei campi in cui si richiede elevata resistenza e bassa deformazione [1].

- **Resine durevoli**

Le resine durevoli (durable resin) sono costituite da polipropilene o da polietilene, i quali hanno elevata duttilità e deformazione ma anche resistenza agli urti [1].

- **Resine elastiche e flessibili**

Questi tipi di resine hanno proprietà simili alla gomma. Le resine elastiche sono costituite principalmente da poliuretano elastomerico (EPU). L'EPU ha comportamento elastico in un ampio intervallo di temperatura. Le resine flessibili, invece, hanno come costituente il poliuretano flessibile (FPU), il quale garantisce elevata resistenza agli impatti e può essere allungato del 280% senza rompersi. Consentono di creare oggetti che possono essere piegati senza deformarsi e rompersi [1].

- **Resine resistenti al calore**

Sono resine che presentano la capacità di resistere alle alte temperature. Si possono ottenere, infatti, componenti che, se esposti a temperature fino ai 230°C, conservano la loro forma e le loro proprietà. Sono ideali per la produzione di macchine esposte a calore intenso [1].

- **Resine calcinabili**

Sono resine a base di cera che permettono di ottenere elevati livelli di dettaglio e, oltre a questo, hanno la peculiarità di evaporare a contatto con un qualcosa di estremamente caldo. L'applicazione principale è quella della produzione di stampi per processi di fonderia, come sostituta dei modelli in cera [1].

1.3.3 Materiali metallici

La stampa 3D dei metalli rappresenta una delle tecnologie di produzione avanzata in più rapida crescita nell'ambito industriale. La stampa dei metalli, infatti, ha fatto notevoli passi in avanti tanto che, oggi, si possono ottenere componenti con geometrie molto complesse, non ottenibili con normali processi sottrattivi, e dalle proprietà, a volte, addirittura superiori rispetto ai metodi tradizionali.

I metalli utilizzati nel campo dell'additive manufacturing sono diversi e si possono presentare sia come polveri libere, come polveri unite da legante e anche sotto forma di filamenti.

Si vuole ora offrire una trattazione dei principali metalli e leghe metalliche utilizzate nelle tecniche additive.

- **ALLUMINIO e LEGHE DI ALLUMINIO**

L'alluminio è un materiale molto utilizzato in quanto offre un ottimo compromesso tra leggerezza e solidità. Inoltre, è resistente alla corrosione e può essere saldato. D'altro canto, ha proprietà meccaniche inferiori a quelle dell'acciaio ed è anche meno resistente alle alte temperature.

Viene principalmente impiegato in ambiti in cui il peso è fondamentale come, ad esempio, nel settore automotive.

Solitamente non viene molto utilizzato allo stato puro ma sotto forma di leghe con metalli che ne migliorano le proprietà fisiche e meccaniche, come il silicio ed il magnesio [3] [1].

Alcuni esempi di leghe di alluminio sono:

- AlSi10Mg
- AlSi
- AlSi7Mg
- AlSi9Cu3

- **ACCIAIO INOX**

Largamente diffuso è anche l'uso dell'acciaio inox. Questo materiale, infatti, è costituito da una lega metallica di acciaio ad altri elementi come cromo, nichel e molibdeno. Gli elementi in lega conferiscono a questo tipo di acciaio ottime proprietà come: resistenza alla corrosione, resistenza all'usura e buona resistenza meccanica. Viene utilizzato in diversi settori come quello aerospaziale e alimentare [1].

Le tipologie più utilizzate sono:

- 316L
- 17-4 PH
- 15-5 PH

- **ACCIAIO PER UTENSILI**

Chiamato anche acciaio maraging, l'acciaio per utensili è costituito da una superlega di acciaio, nichel, cobalto e piccole quantità di molibdeno, alluminio e titanio.

Questo materiale è noto per la sua durezza, resistenza alla deformazione plastica e buona tenacità.

Viene utilizzato, come dice anche il nome stesso, per la fabbricazione di utensili da taglio, matrici, stampi e parti per impieghi gravosi.

Nella stampa 3D vengono impiegate due tipologie:

- Acciaio maraging privo di carbonio (18Ni1400, 18Ni1700, 18Ni1900, 18Ni2400)
- Acciai per utensili al carbonio (MS 1)

- **TITANIO e LEGHE DI TITANIO**

Il titanio e le sue leghe è un materiale molto utilizzato soprattutto per l'ottima combinazione di peso e resistenza, per l'elevata resistenza alla corrosione e per la sua biocompatibilità.

Viene utilizzato in diversi settori come quello aerospaziale, automobilistico e medicale.

Possono, inoltre, essere aggiunti elementi in lega in modo da migliorarne ulteriormente le proprietà [2] [1].

Ne esistono vari tipi utilizzabili nei processi additivi:

- Ti6Al4V
- Ti64
- TiGr5
- TiGr23
- TiGr1

- **LEGHE DI RAME**

Il rame è un altro metallo utilizzato nella produzione additiva. Ha ottime proprietà come un'elevata conducibilità termica ed elettrica, ottima duttilità e malleabilità.

Le sue caratteristiche lo rendono ideale per applicazioni, tra le quali induttori, conduttori, elettrodi, scambiatori di calore e molto altro [2].

Spesso si trova in lega con altri elementi e le leghe più comuni sono:

- CuNi2SiCr
- CuCrZr
- CuCP

1.3.4 Ceramiche

Nel campo della stampa 3D si utilizzano anche materiali ceramici, soprattutto per quelle applicazioni che richiedono resistenza alle alte temperature e all'usura.

I composti ceramici avanzati impiegati in questo campo sono i ceramici avanzati. Sul mercato ne esistono due tipologie principali: gli ossidi ed i non ossidi. Della prima tipologia fanno parte gli ossidi metallici di allumina, zirconia e silice, mentre la seconda è costituita da materiali come il carburo di silicio ed il nitrato di silicio [1].

I principali settori di impiego sono quello automotive e aerospaziale.

1.4 Processo tipico di fabbricazione additiva

Tutte le numerose tecnologie di additive manufacturing, seppur molto diverse tra loro, seguono un processo tipico dal quale poi si diramano alcune varianti.

Il processo è fondamentale da conoscere per chiunque si avvicini alla stampa 3D ed in particolar modo per coloro, come gli ingegneri, che hanno il compito di portare ulteriore innovazione in questo settore.

La procedura per ottenere i componenti è costituita da alcuni step da seguire che sono schematizzati nella Figura 1.11.

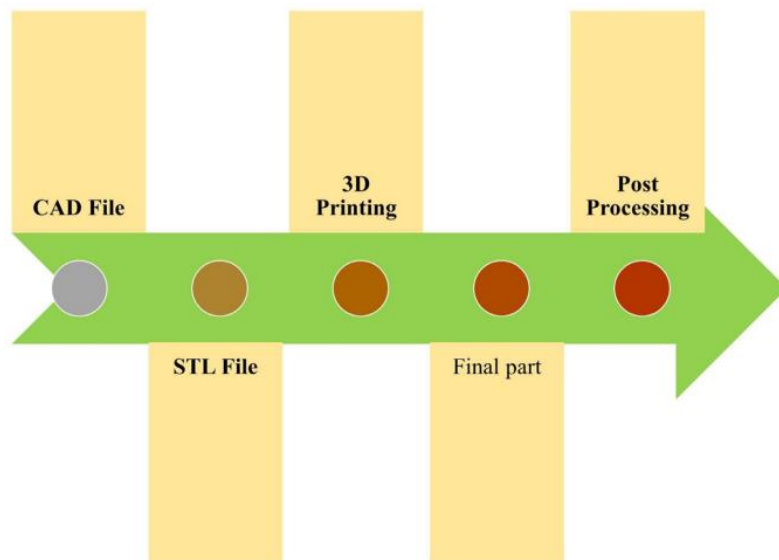


Figura 1.11 Schema del processo di stampa 3D

1.STEP: modellazione dell'oggetto

Il componente da ottenere, prima di essere stampato, deve essere “digitalizzato”, ovvero va rappresentato su un software che permetta di assegnare all’oggetto una forma in digitale. I software che consentono di fare il procedimento di digitalizzazione si dicono CAD e ce ne sono di molti tipi, uno tra questi è SolidWorks, ad esempio. Un componente modellato in 3D è rappresentato in Figura 1.12.

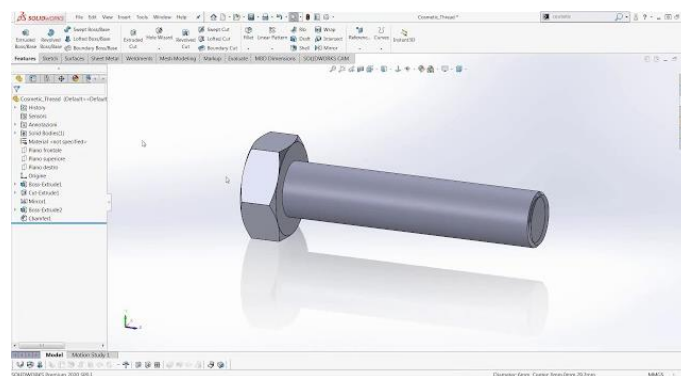


Figura 1.12 Esempio di modello 3D

2.STEP: esportazione e modifica del file

Per prima cosa il file CAD va esportato nel formato più adatto al tipo di tecnologia utilizzata e quello più diffuso è l' STL che è anche stato il primo disponibile. Il formato STL non fa altro che generare un mesh della geometria CAD con una discretizzazione tramite elementi triangolari, inoltre la finezza del mesh dipenderà dal grado di accuratezza che si desidera.

Una volta convertito, il file va aperto in un opportuno software CAM (computer-aided manufacturing) che permette all'operatore di compiere varie operazioni, la prima di queste è la scelta della disposizione ottimale dell'oggetto sul piatto di stampa. Dopodiché vi è la scelta della posizione delle strutture di supporto, se necessarie, e anche la scelta dei parametri di processo più consoni al tipo di componente da realizzare.

3.STEP: slicing

Il file non è ancora pronto per la stampa. Manca un'ultima fase, ovvero rendere il file leggibile dalla stampante, infatti, il linguaggio di quest'ultima è il G-code. Per far ciò, sempre tramite il software CAM, si effettua lo slicing, ovvero, come dice la parola stessa, si scompone il modello 3D in numerose "fette" lungo l'asse Z. L'oggetto viene sostanzialmente diviso in tanti strati che sovrapposti danno l'oggetto stesso. Le "fette" costituiscono le indicazioni che la macchina deve seguire, infatti, la stampante 3D dà vita al componente depositando materiale strato per strato. Un esempio di modello sottoposto a slicing è rappresentato in Figura 1.13.

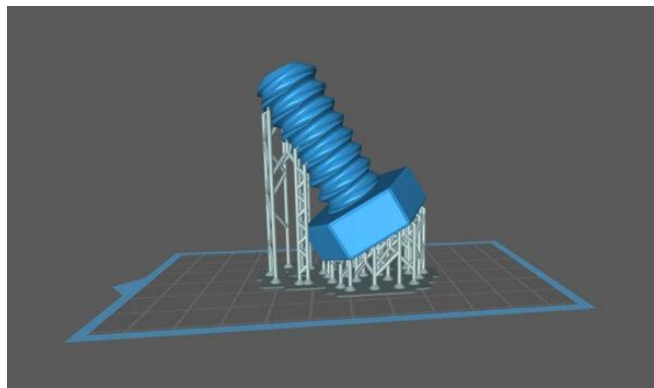


Figura 1.13 Esempio di modello dopo slicing

4.STEP: stampa

Una volta pronto il file viene inviato alla stampante la quale provvede alla realizzazione dell'oggetto. Al completamento del processo si rimuove il componente dal piatto di stampa.

5.STEP: post-processing

Il processo di fabbricazione additiva raramente si ferma una volta completata la stampa. Quasi sempre si deve procedere con ulteriori processi di “finitura” che dipendono dalla tecnologia utilizzata. Tra questi processi troviamo:

- **Pulizia delle parti**

Consiste nella rimozione di materiale in eccesso come supporti o polvere, in questo ultimo caso si parla di de-powdering. Mentre per tecnologie a resina si necessita di un lavaggio.

- **Finitura superficiale**

Tramite il processo di finitura superficiale si ha come obiettivo quello di ottenere la finitura esterna desiderata. Si può fare ciò sia attraverso azioni meccaniche (sabbatura, burattatura) e sia attraverso reazioni chimiche.

- **Bonding**

L’oggetto, talvolta, se molto grande può essere suddiviso in più parti in modo da adattarsi al volume di stampa della macchina. Una volta stampato, quindi, le singole parti vanno assemblate e proprio in ciò consiste questo post-processo.

- **Trattamenti termici**

Nel caso di componenti metallici si possono eseguire trattamenti termici al fine di migliorarne le proprietà. Tra i vari trattamenti troviamo la Pressatura isostatica a caldo che viene utilizzata per eliminare le microporosità interne residue, oppure la ricottura che permette di eliminare le tensioni interne al materiale.

1.5 Principali applicazioni

La stampa 3D, con le sue molte tecnologie, ha una versatilità senza paragone rispetto alle tecniche standard di sottrazione di materiale. I suoi campi di applicazioni sono numerosi e, quindi, si può dire che il termine “additive manufacturing” contiene al suo interno vari concetti fondamentali per quanto riguarda il settore industriale, dove questa tecnica risulta di più ampio utilizzo.

- **Rapid prototyping**

Tra i vari concetti accennati prima c'è quello della prototipazione rapida. Questo processo ha il compito di realizzare fisicamente dei prototipi di oggetti in fase di sviluppo. Tramite le tecnologie additive, infatti, si possono ottenere prototipi complessi in maniera piuttosto veloce, semplice ed economica.

La prototipazione rappresenta lo snodo fondamentale per la produzione, di conseguenza migliorando questo aspetto si hanno numerosi vantaggi soprattutto in termini di efficienza produttiva.

- **Rapid casting**

In precedenza, quando si stavano trattando le resine, erano state introdotte le resine calcinabili ed era stato detto che venivano impiegate nel settore della fonderia come sostitute dei modelli in cera.

Grazie alle tecnologie additive si possono realizzare modelli, a partire da disegni CAD, senza dover utilizzare stampi e con forme più complesse non dovendo considerare i sottosquadri. Inoltre, si hanno vantaggi anche per quanto riguarda il peso del pezzo e la sua rigidità. Con il termine rapid casting ci si riferisce proprio a questo e specialmente si sottolinea la velocità di questo processo tramite stampa 3D.

- **Rapid tooling**

Il rapid tooling, come dice il nome stesso, indica l'ottenimento di utensili tramite processi di stampa tridimensionale. Infatti, la stampa 3D permette, come visto nel paragrafo dedicato, di ottenere componenti in metallo e in particolar modo in acciaio per utensili. Il poter fare ciò ha numerosi vantaggi come, ad esempio, la riduzione del tempo di fabbricazione, la riduzione dei costi, la riduzione del materiale utilizzato, l'assenza di stampi per la produzione di piccoli lotti e la possibilità di personalizzazione

- **Rapid manufacturing**

Per ultimo, ma non per importanza, si parla di Rapid Manufacturing (RM), ovvero della produzione rapida, a partire dal modello CAD, di prodotti personalizzati per il cliente destinati ad essere utilizzati direttamente come componenti o come prodotti finiti.

Un settore dove il processo RM è molto diffuso è quello della produzione di impianti acustici in quanto si richiedono delle forme specifiche per adattarsi ai diversi padiglioni auricolari.

2. NANOCOMPOSITI

I nanocompositi costituiscono una classe relativamente nuova di materiali costituiti da una matrice e da particelle di rinforzo. Ultimamente sono oggetti di studio in quanto l'aggiunta di nano-cariche può portare dei giovamenti alla proprietà dei vari materiali come: maggiore conducibilità elettrica, maggior resistenza a trazione, minore permeabilità ai gas, resistenza al calore e resistenza chimica [4].

Le tipologie di nanocompositi sono molte e ognuna ha delle proprie caratteristiche. I vari tipi si differenziano sia in base al tipo di matrice che in base al tipo di nano-carica.

Per quanto riguarda la matrice si hanno tre categorie principali che sono da analizzare.

- **Ceramic Matrix Nanocomposites**

Abbreviati come CMNC sono costituiti da matrice ceramica. Vengono realizzati per sopperire alle caratteristiche meccaniche dei ceramici tradizionali come la fragilità. Possiedono buona stabilità termica e chimica, buona resistenza all'usura [5].

- **Metal Matrix Nanocomposites**

Noti anche come MMNC, sono materiali costituiti da una matrice metallica duttile nella quale sono dispersi rinforzi nanodimensionali. Generalmente i metalli utilizzati sono Al, Mg e Cu. L'obiettivo, infatti, dei nanocompositi è quello di migliorare le proprietà meccaniche come la resistenza, il modulo elastico, la resistenza all'usura e anche maggior durezza.

Le tipologie di nano-cariche utilizzate sono di due tipi: nano-cariche ceramiche e nano-cariche metalliche [5].

- **Polymer Matrix Nanocomposites**

Nei composti PMNC, la matrice è formata da materiale polimerico. I polimeri sono apprezzati per la loro facilità di produzione, per la loro duttilità e per la loro bassa densità, ma hanno il problema di avere un basso modulo di Young e poca resistenza. L'aggiunta, quindi, di nano-cariche ceramiche o metalliche contribuisce notevolmente al miglioramento dei punti carenti [5].

Facendo riferimento, invece alla geometria delle nano-cariche si possono individuare tre classi (Figura 2.1).

- **Zero-dimensionale**

Vengono dette anche particelle isodimensionali e hanno tutte e tre le dimensioni che rientrano nel nanometrico e più precisamente hanno raggio <100 nm. Possono essere metalliche, ceramiche o polimeriche [5].

- **Mono-dimensionale**

Note anche come fibre o nanotubi hanno forma allungata con diametro < 100 nm e rapporto lunghezza/diametro maggiore di 100 nm. Le nanofibre rispetto ai nanotubi hanno prestazioni leggermente inferiori, ma hanno costi decisamente più bassi. Vengono spesso utilizzate nel campo biomedicale come carrier di farmaci [5].

- **Bi-dimensionale**

Ci si riferisce ad esse anche con il termine piattelli o fogli. Sono caratterizzati da una sola dimensione nel range nanometrico, solitamente lo spessore e da qui deriva il termine “sheets” [5].

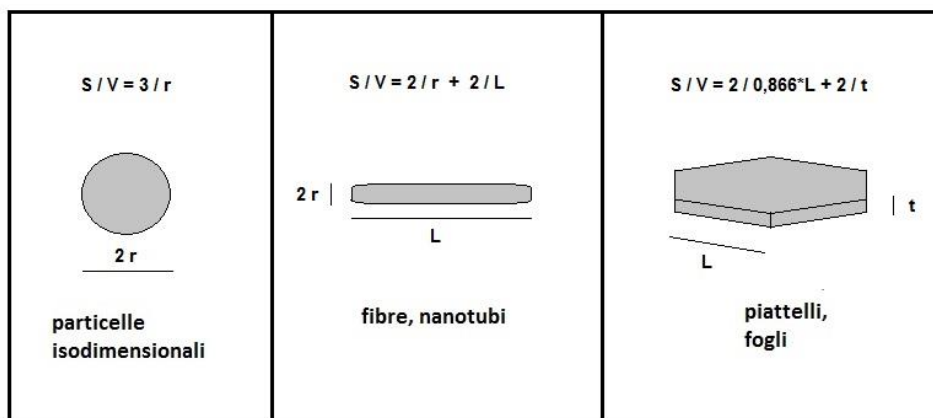


Figura 2.1 Rappresentazione grafica delle varie tipologie di nano-cariche

3. MATERIALI E PROCEDURE SPERIMENTALI

Lo scopo del lavoro è di valutare il comportamento di provini polimerici nano-caricati con differenti percentuali in peso di grafite, concentrandosi, soprattutto, sulle proprietà meccaniche.

All'interno di questo capitolo, quindi, prima si andranno a mostrare in dettaglio quelli che sono stati i materiali utilizzati e poi, in secondo luogo, quelle che sono state le procedure, seguite step per step, che hanno permesso di ottenere i vari risultati, mostrati nella sezione dedicata.

3.1 Materiali

3.1.1 Resina fotopolimerica

Le resine fotopolimeriche sono essenziali nei processi SLA di stampa 3D, in quanto si basano sulla polimerizzazione della resina per mezzo di una fonte di luce.

Lo studio intrapreso non riguarda la variazione delle proprietà in funzione della tipologia di resina, ma in funzione della grafite. Quindi, per semplicità, è stata utilizzata una resina fotopolimerizzante standard traslucida specifica per la tecnologia utilizzata.

Le proprietà fisiche riportate dal produttore, ELEGOO, sono rappresentate nella Tabella 2 .

| PROPRIETA FISICHE | |
|-------------------------------|-------------------------|
| Durezza | 84 D |
| Ritiro | 7.10% |
| Viscosità (25°C) | 150-200 mPa·s |
| Densità da liquida | 1.100 g/cm ³ |
| Densità da solida | 1.195 g/cm ³ |
| Resistenza a flessione | 59-70 Mpa |
| Resistenza a trazione | 36-53 Mpa |
| Allungamento a rottura | 14.2 |

Tabella 2 Proprietà fisiche resina standard ELEGOO

Inoltre, come specifica la marca stessa nel Data Sheet, per utilizzare la resina si devono adottare opportune precauzioni, come l'utilizzo di dispositivi di protezione individuali, mascherina e guanti, per evitare il diretto contatto con la pelle ed evitare l'esposizione diretta alla luce solare.

3.1.2 Grafite espansa

La Grafite Espansa (EG) è una carica che si ricava dalla grafite naturale tramite opportuni processi.

L'EG utilizzata, nello specifico, è la SIGRATHERM GFG. Si tratta di una grafite altamente conduttiva, specialmente dal punto di vista termico, ma anche elettrico, che viene impiegata in un'ampia varietà di applicazioni in cui la conducibilità è essenziale.

Si può trovare in varie granulometrie, ovvero in varie dimensioni dei grani che la compongono. Ogni granulometria ha delle sue proprietà che possono essere riassunte nella Tabella 3.

| PROPRIETA | GFG 5 | GFG 20 | GFG 75 | GFG 130 |
|----------------------------|-------|--------|--------|---------|
| Diametro (μm) | 5 | 20 | 75 | 130 |
| Densità (g/l) | 150 | 120 | 120 | 100 |
| Contenuto di carbonio (%) | >95 | >95 | >95 | >95 |
| Umidità (%) | <2 | <2 | <2 | <2 |

Tabella 3 Proprietà dell'EG al variare della granulometria

Il valore del diametro per ogni granulometria viene determinato mediante granulometria laser seguendo la normativa ISO 13320. Tramite la diffrazione laser si ottiene un valore del diametro che è determinato facendo riferimento alla curva di distribuzione dimensionale (Figura 3.1), la quale indica la percentuale di particelle di una certa dimensione. Il diametro considerato dalla normativa è il D50, ovvero il valore medio.

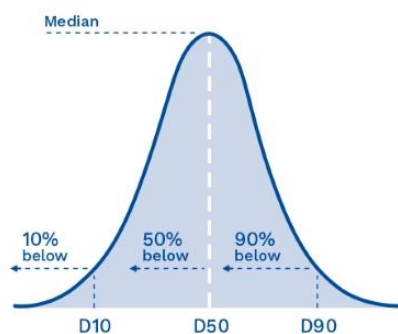


Figura 3.1 Curva di distribuzione dimensionale

La densità è determinata seguendo la normativa DIN 51705, mentre il contenuto di carbonio tramite la DIN 51903 e, infine l'umidità viene stabilita in linea con la DIN 51901.

Tra le varie granulometrie disponibili quella impiegata nel lavoro è la GFG 75. La scelta di questa tipologia di carica è dovuta al fatto che, almeno in un primo approccio, si voleva adottare una granulometria intermedia tra quelle rese disponibili dal produttore e, poi, in studi futuri, magari, provare anche con le altre.

L'utilizzo dell'EG, come anche nel caso delle resine, deve rispettare dei criteri di sicurezza contenuti all'interno del Data Sheet fornito dall'azienda produttrice. Tra le precauzioni vi è l'utilizzo di guanti, di mascherine FFP2 per evitarne l'inalazione e di occhiali per impedirne il contatto con gli occhi.

3.1.3 Stampante 3D

La stampante 3D (Figura 3.2) che ci ha permesso di ottenere i provini si basa sulla tecnologia MSLA. Utilizza, quindi, uno schermo LCD a luce UV posto al di sotto di una opportuna copertura trasparente. Al di sopra è posizionata la vasca contenente la resina, questa ha il fondo composto da un materiale plastico che permette il passaggio della luce UV. Oltre a queste due componenti è presente anche il piatto di stampa, in materiale metallico ruvido, che può muoversi liberamente lungo l'asse Z. Infine, per evitare che l'operatore venga esposto alla luce ultravioletta, la macchina ha una copertura che scherma le lunghezze d'onda corrispondenti all'UV.

La stampante quella utilizzata è la Saturn 2 della ELEGOO, stesso produttore della resina e presenta le caratteristiche rappresentate nella Tabella 4 Tabella 4.

| CARATTERISTICHE | |
|------------------------------|--|
| Risoluzione piano XY | 7680x4320 |
| Precisione asse Z | 12,5 µm |
| Spessore dello strato | 0.01-0.2 mm |
| Velocità di stampa | 30-70 mm/h |
| Volume di stampa | 218,88 mm (L) x 123,12 mm (L) x 250 mm (A) |
| Fonte luminosa | LED UV 405 nm |

Tabella 4 Caratteristiche ELEGOO Saturn 2



Figura 3.2 Stampante ELEGOO Saturn 2

3.1.4 Stazione di lavaggio e cura

I provini stampati devono essere sottoposti ad ulteriori processi post stampa e per fare ciò si rendono necessari due dispositivi: macchinario di lavaggio e macchinario di post cura.

Il macchinario di lavaggio (Figura 3.3) ha lo scopo di eliminare la resina in eccesso, è costituito da un recipiente, all'interno del quale viene posto il pezzo, alla cui base è presente un dispositivo rotante che permette di agitare il solvente, ovvero l'alcool isopropilico.

Il macchinario di post cura (Figura 3.4), invece, ha l'obiettivo di completare la polimerizzazione della resina e per far ciò è dotato di lampade UV, posizionate sia sulla base che sui lati in direzione verticale e di una piattaforma ruotante a 360°. Il dispositivo di post-trattamento, così come la stampante 3D, è rivestito da un materiale apposito per schermare la luce ultravioletta.

Il macchinario di lavaggio e di post-cura sono dotati di un timer che permette di gestire i tempi di post trattamento ed entrambi i dispositivi sono realizzati dalla ELEGOO.



Figura 3.4 Macchinario di post cura ELEGOO

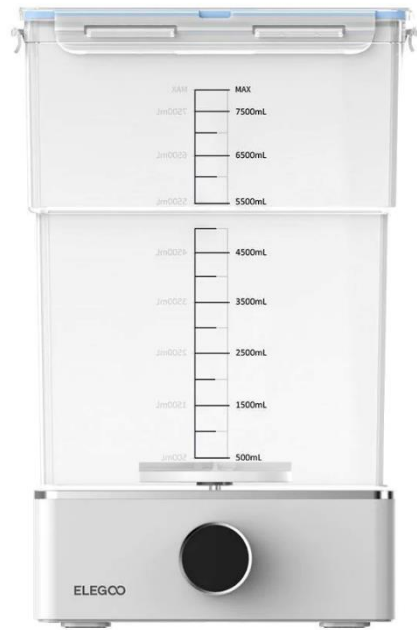


Figura 3.3 Macchinario di lavaggio ELEGOO

3.2 Procedure sperimentali

3.2.1 Realizzazione file di stampa

Per poter essere stampati, i provini vanno rappresentati sotto forma di disegno CAD e per fare ciò si è utilizzato un software di modellazione 3D chiamato Rhinoceros. I provini da sottoporre a prova di trazione devono avere delle dimensioni specifiche, descritte dalla normativa ASTM D638-22, in modo da rendere confrontabili i dati ottenuti.

In particolare, i provini realizzati sono di tipo IV e hanno dimensioni come rappresentato nella Tabella 5.

| DIMENSIONI PROVINI DI TIPO IV (ASTM D638-22) | |
|---|---------|
| Spessore: | 3.2 mm |
| Lunghezza totale: | 115 mm |
| Larghezza totale: | 19.1 mm |
| Lunghezza tratto utile: | 33 mm |
| Larghezza tratto utile: | 6 mm |

Tabella 5 Dimensioni provini di trazione di tipo IV secondo normativa ASTM D638-22

Una volta realizzato il modello 3D questo, per renderlo comprensibile alla stampante, va esportato come file STL e poi importato in un software di slicing.

Lo slicer utilizzato è Chitobox ed è quello consigliato dal produttore della stampante. Tramite il programma sono stati disposti i provini sul piano di stampa in modo ottimale ed è stato scelto di posizionarne quattro in modo da poter avere dati sufficienti per poter giungere a delle conclusioni una volta stampati e sottoposti a prova di trazione.

Sono, inoltre, stati definiti i parametri di stampa ed infine è stato effettuato lo slicing.

Completate tutte queste operazioni, il file, pronto per essere letto dalla stampante, è stato caricato su una chiavetta USB.

3.2.2 Preparazione della resina con le cariche

All'interno del lavoro si vogliono studiare le proprietà meccaniche dei provini a diverse concentrazioni di grafite. In particolare, le percentuali in peso di grafite nella matrice polimerica oggetto di studio sono le seguenti: 0.5 wt%, 1 wt%, 1.5 wt%, 2 wt%, 2.5 wt%, 5 wt%, 7.5 wt% e 10 wt%.

Al fine di ottenere il composto da poter essere versato all'interno della vasca di stampa ed essere poi stampato, si deve procedere con il processo di miscelazione.

L'utilizzo di un file Excel i cui riportare i vari dati ha reso più semplice le operazioni di miscelazione.

All'interno dello studio sono state utilizzate due tecniche differenti, la prima è stata impiegata sulla base di esperienze pregresse, mentre la seconda è il risultato di una ricerca bibliografica nella quale è stato visto che ci sono vari articoli che trattano la miscelazione di particelle con delle resine polimeriche [9] [10] [11]. Dagli articoli presi in analisi è stato osservato come alcune metodiche sono presenti in più procedure come l'utilizzo di un solvente per disperdere le particelle, l'utilizzo del riscaldamento per eliminare il solvente e l'utilizzo del sonicatore per avere una miscela omogenea. A partire dai processi comuni alle varie procedure è stata ideata una procedura che li contiene e che li adatta al caso specifico.

- **MISCELAZIONE**

Il primo metodo di miscelazione è stato definito con lo scopo di ottenere una miscela omogenea di EG e resina fotopolimerica attraverso un metodo semplice e rapido.

La metodica segue una procedura che si sviluppa attraverso vari step.

Per prima cosa si devono pesare i quantitativi di resina e grafite da miscelare per ottenere il composto alla concentrazione desiderata. Una volta individuate le quantità, si versa per prima la resina nel contenitore dove avverrà la miscelazione e poi viene aggiunta EG. Successivamente, si procede alla miscelazione dei due materiali per mezzo di un agitatore meccanico. Al fine di rendere il processo ripetibile è stato fissato il tempo di utilizzo dell'agitatore a 3 minuti.

- **MISCELAZIONE CON ACETONE**

La seconda tecnica di miscelazione è stata ideata con l'obiettivo di trovare un metodo di miscelazione ancora più efficiente che consenta di ottenere un composto più omogeneo della prima procedura.

La tecnica di miscelazione con acetone è costituita da diversi step.

Per prima cosa è stata pesata la quantità di grafite necessaria per ottenere la miscela alla concentrazione di EG desiderata.

Poi è stata dispersa la grafite in una quantità di acetone già stabilita al fine di ottenere una soluzione alla concentrazione di 20 g/L.

Successivamente viene effettuata la miscelazione della soluzione mediante un agitatore meccanico per un tempo di 15 minuti.

In seguito, la miscela in agitazione è sottoposta alla sonicazione per ulteriori 15 minuti in modo da ottenere una dispersione ottimale della grafite nell'acetone ed evitare la precipitazione della grafite sul fondo del contenitore.

Dopo la fase di sonicazione in agitazione, si aggiunge la resina alla soluzione e si lascia agitare e sonicare per altri 30 minuti.

Infine, l'acetone viene rimosso dalla miscela per evaporazione mediante riscaldamento della soluzione, così da ottenere una miscela di grafite omogeneamente dispersa nella resina. Il sonicatore, infatti, ha la possibilità di riscaldare la soluzione e portarla fino ad una temperatura di circa 50°C.

3.2.3 Stampa 3D

Una volta ottenuta la miscela di resina fotopolimerica e di grafite si deve procedere con il processo di stampa. La stampante necessita di un file contenente tutte le istruzioni che deve seguire durante tutto il processo. Le istruzioni vengono indicate come parametri di processo e possono essere modificati, a seconda delle esigenze dell'operatore, tramite il programma di slicing. I parametri utilizzati per la realizzazione dei provi sono stati scelti sulla base di esperienze pregresse al fine di ottenere una polimerizzazione completa. La loro modifica può avere effetti importanti nella stampa in sé e conseguentemente anche nelle proprietà del provino. Ad esempio, tramite la variazione del tempo di esposizione dello strato si avrà una polimerizzazione più o meno profonda all'interno del bulk.

I parametri utilizzati sono descritti nella Figura 3.5.

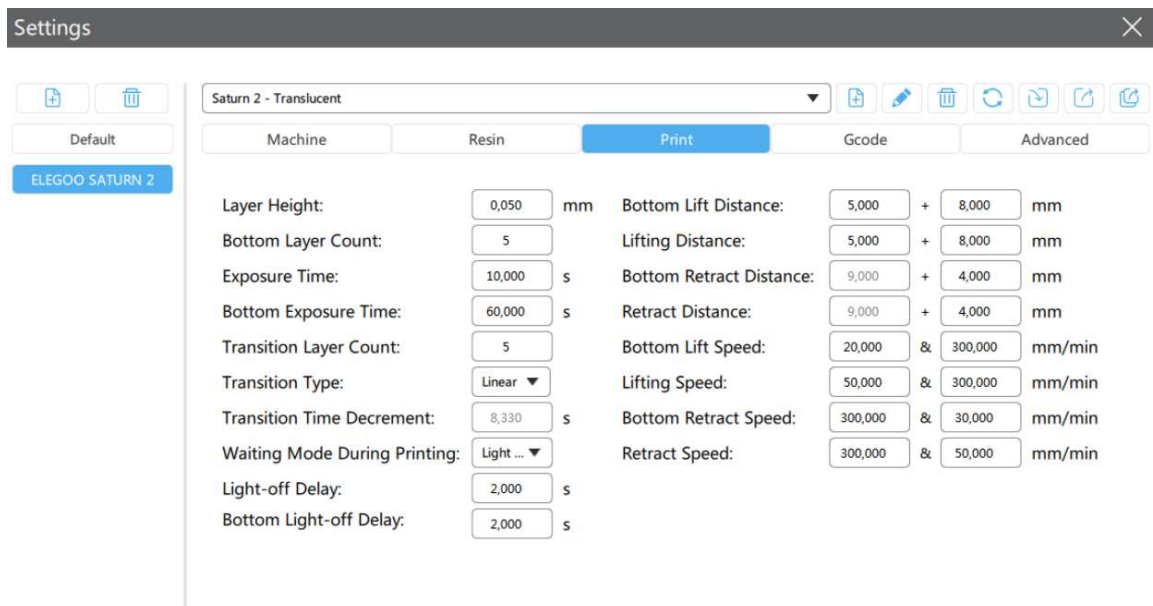


Figura 3.5 Parametri di processo stampante 3D

Dopo aver realizzato il file di stampa questo va caricato nel software della stampante mediante una chiavetta USB.

Per poter stampare si deve caricare il composto di EG in matrice fotopolimerica nella stampante e viene fatto versando il materiale direttamente dal becher dove è avvenuta la miscelazione nella vasca di stampa.

Infine, al completamento dei processi di preparazione la stampa viene avviata.

3.2.4 Post-trattamento

Al termine della realizzazione del processo di stampa vanno eseguite delle operazioni successive.

La prima operazione consiste nella rimozione del residuo di resina additivata con EG presente sui provini e sul piatto di stampa. Il processo è svolto immergendo il piatto di stampa ed i provini nella stazione di lavaggio costituita da una vasca contenete alcool isopropilico agitato mediante dispositivo rotante. Il tempo di lavaggio è stato fissato a 5 minuti.

Successivamente si devono separare i campioni dal piatto di stampa mediante una spatola.

I provini ottenuti non sono completamente polimerizzati e vanno inseriti all'interno del dispositivo di post-cura.

Il dispositivo completa la polimerizzazione della resina mediante l'utilizzo di luce UV. Il tempo di esposizione dei provini alla luce ultravioletta è fissata a 10 minuti.

3.2.5 Prova di trazione

La prova di trazione mono-assiale viene utilizzata per determinare il comportamento dei materiali sottoposti a trazione.

I provini sono stati sottoposti a prova di trazione secondo la normativa *ASTM D638-22* tramite l'utilizzo della macchina di trazione MTS 810 dotata di una cella di carico da 25kN (Figura 3.6). Gli afferraggi tra la macchina e il provino sono stati fatti con clamping ad aria compressa in modo da evitare il danneggiamento dei provini nella zona di afferraggio (Figura 3.7). La velocità di traslazione della testa inferiore è stata impostata a 0.033 mm/s seguendo le direttive della normativa. Per rilevare la deformazione e ricavare il modulo di elasticità è stato utilizzato un estensometro monoassiale *MTS* posizionato in corrispondenza del tratto utile.

I dati registrati sono stati elaborati tramite Excel.

Per tutte le prove di trazione sono stati calcolati la tensione massima a rottura, il modulo di elasticità e lo snervamento secondo la normativa *ASTM D3039M*.

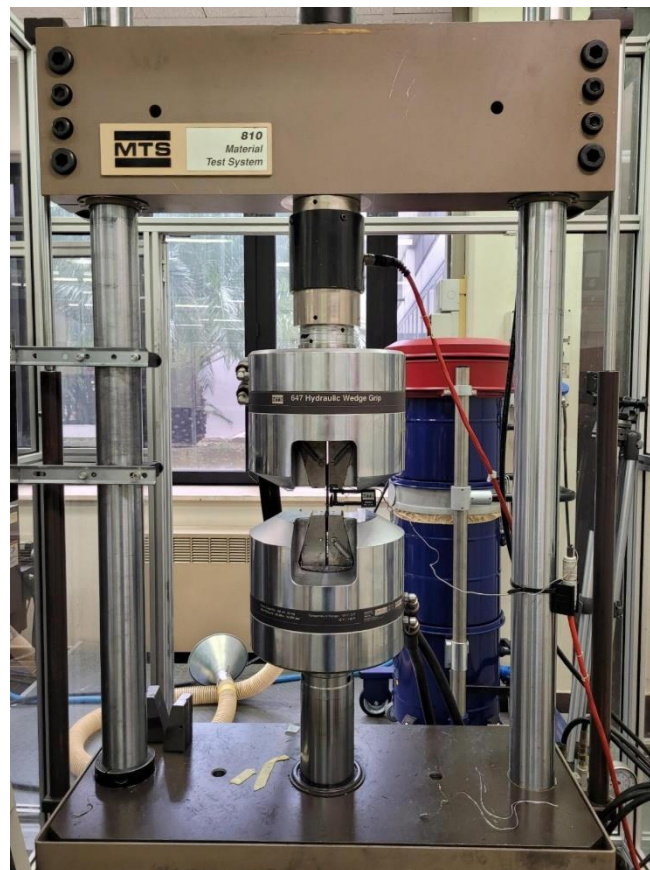


Figura 3.6 Macchina di trazione MTS 810

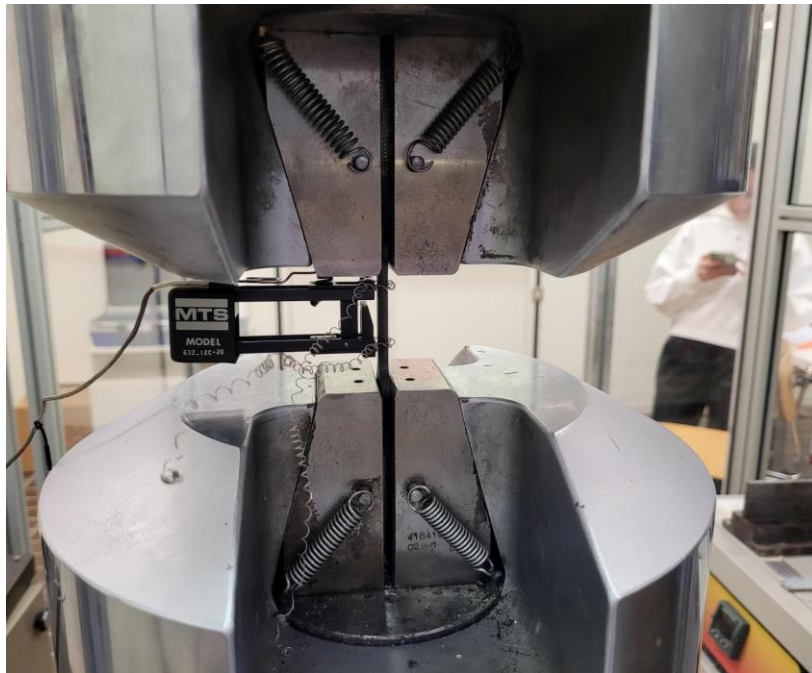


Figura 3.7 Afferraggi ad aria MTS 810

3.2.6 Stereomicroscopio

I provini sono stati sottoposti ad osservazioni tramite l'utilizzo di un microscopio ottico. Il microscopio in questione è il Leica EZ4 D ed è stato utilizzato tramite Leica LAS EZ, un opportuno software che ha permesso di visualizzare i provini in vari punti del tratto utile alla ricerca di eventuali difetti.

4. RISULTATI

4.1 Provini in assenza di grafite

Per prima cosa sono stati sottoposti a prove di trazione i provini in resina con assenza di EG. La Figura 4.1 rappresenta una tipica curva tensione-deformazione dove si può evidenziare un comportamento elasto-plastico. Infatti, la curva risulta lineare nella prima parte, fino ad una deformazione di circa l'1%, per poi crescere in modo graduale fino ad un massimo che rappresenta il valore della tensione massima, dal quale poi la curva tende a diminuire fino alla rottura del provino. Le proprietà meccaniche sono descritte nella Tabella 6.

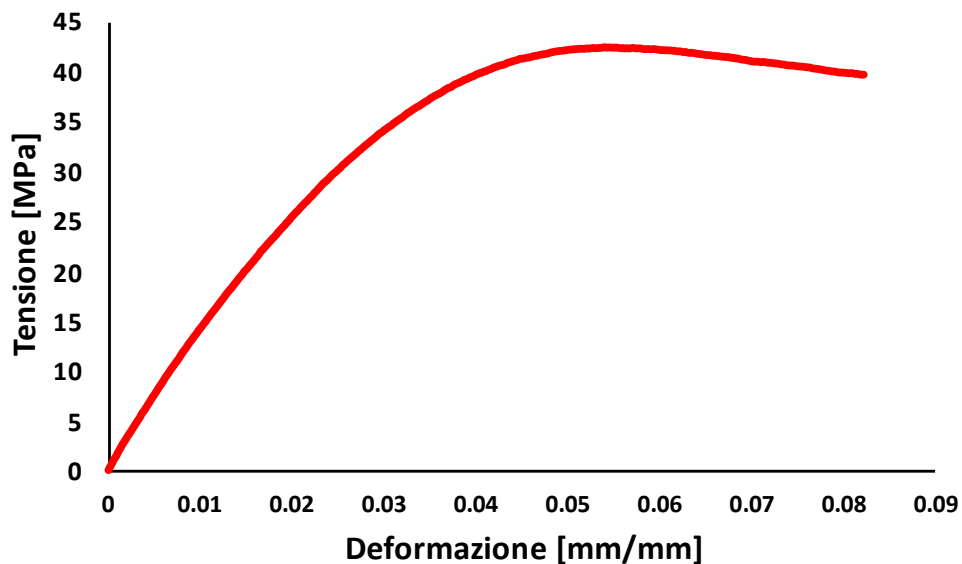


Figura 4.1 Diagramma tensione-deformazione provini allo 0% di EG

| Tensione massima [MPa] | Modulo di Young [GPa] | Tensione di snervamento [MPa] |
|------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| 56.3 | 2.9982 | 35.8 |

Tabella 6 Proprietà meccaniche dei provini allo 0% di EG

4.2 Provini ottenuti tramite miscelazione senza acetone

La miscela di resine ed EG utilizzata per la realizzazione dei provini è stata realizzata senza ricorrere alla dispersione in acetone tramite agitatore meccanico. Sono stati ricavati provini per ogni percentuale in peso di EG utilizzata, ovvero 0.5 wt%, 1 wt%, 1.5 wt%, 2 wt%, 2.5 wt% e 5 wt%.

I provini sono stati trazionati e i dati ottenuti elaborati tramite Excel al fine di ottenere l'andamento delle proprietà meccaniche in funzione della concentrazione di EG. Le proprietà meccaniche alle quali è stato fatto riferimento sono la tensione massima, la tensione di snervamento ed il modulo di elasticità che sono rappresentate nei diagrammi tensione-deformazione in Figura 4.2.

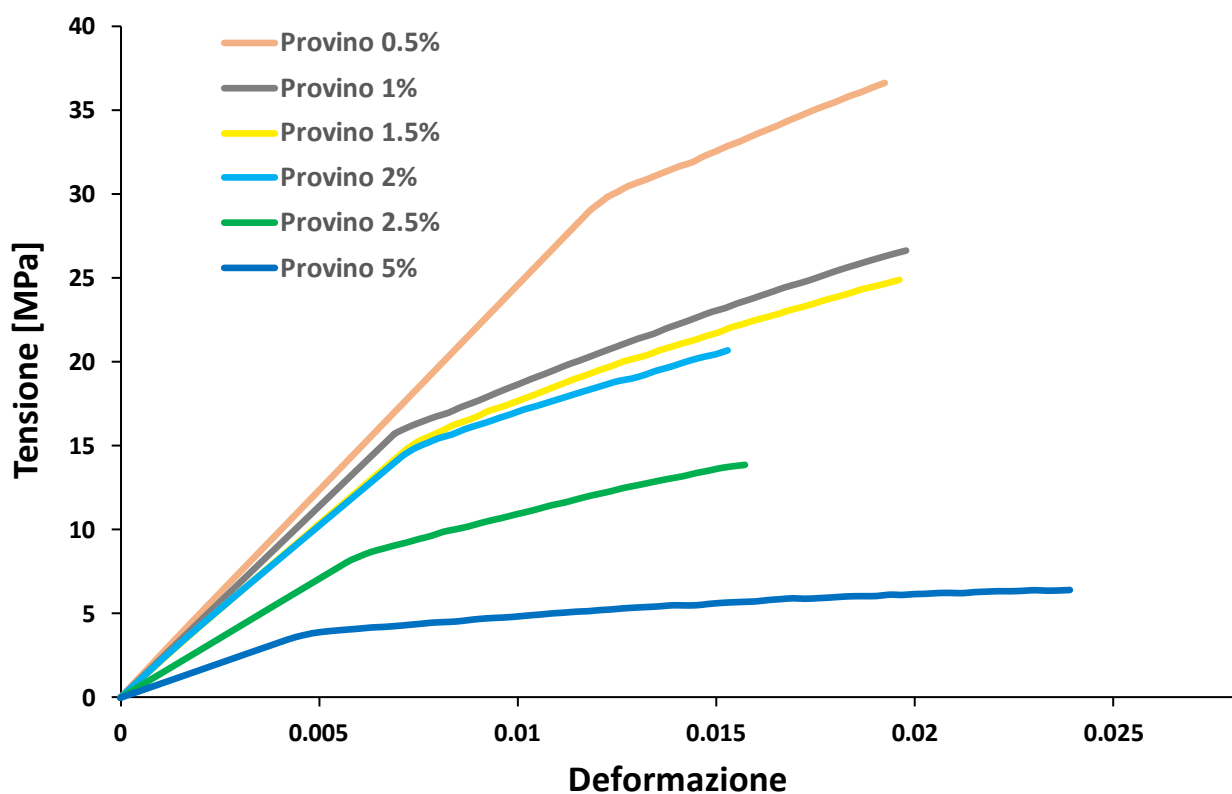


Figura 4.2 Diagramma tensione-deformazione di provini ottenuti con miscelazione senza acetone

4.2.1 Andamento delle proprietà meccaniche

Le proprietà meccaniche dei provini non sono le stesse alle diverse percentuali, ma hanno un certo andamento in funzione della percentuale in peso di EG. L'andamento della tensione massima, della tensione di snervamento e del modulo di Young sono rappresentati rispettivamente nella Figura 4.3, nella Figura 4.4 e nella Figura 4.5.

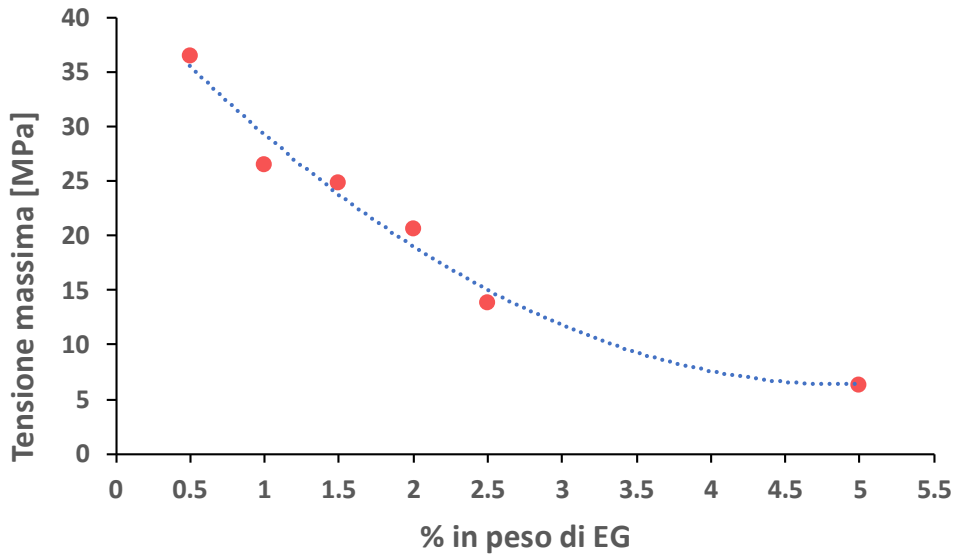


Figura 4.3 Tensione massima in funzione della % di EG

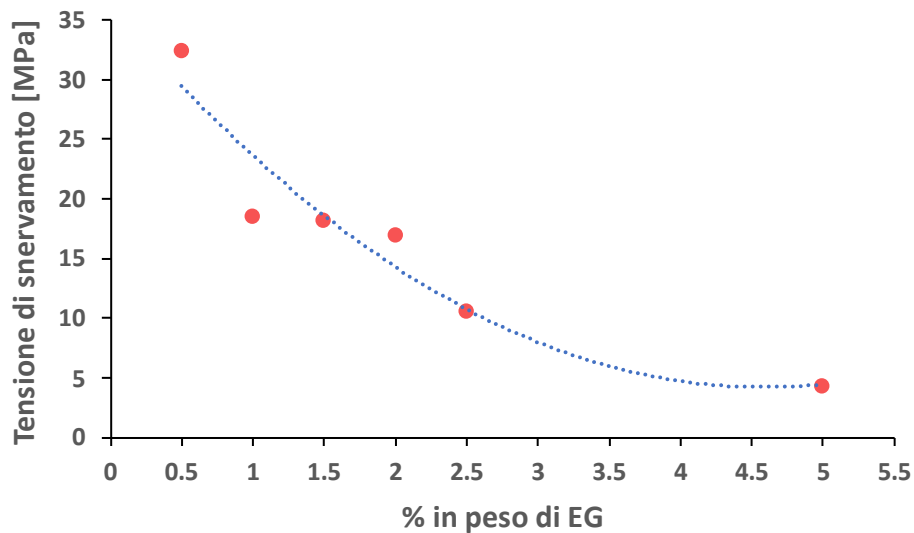


Figura 4.4 Tensione di snervamento in funzione della % di EG

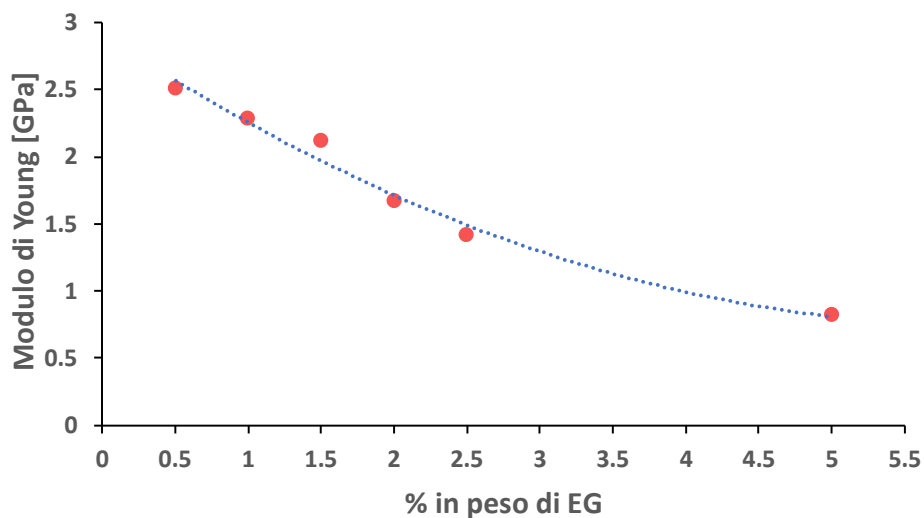


Figura 4.5 Modulo di Young in funzione della % di EG

| Percentuale di EG | 0.5% | 1% | 1.5% | 2% | 2.5% | 5% |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| Tensione massima [MPa] | 36.63 | 26.64 | 24.86 | 20.71 | 13.88 | 6.41 |
| Tensione di snervamento [MPa] | 32.5 | 18.6 | 18.2 | 17 | 10.6 | 4.3 |
| Modulo di Young [GPa] | 2.51 | 2.28 | 2.12 | 1.67 | 1.42 | 0.82 |

Tabella 7 Proprietà meccaniche in funzione della % di EG

Il grafico della tensione massima mostra come all'aumentare della concentrazione di EG si ha un notevole peggioramento del valore della tensione massima applicata al provino prima della rottura. Il peggioramento del valore di tensione massima si osserva in maniera notevole già a partire da basse concentrazioni, si passa dai 36.6 MPa alla concentrazione di 0.5% di EG ai 26.64 MPa alla concentrazione di 1% di EG come mostrato nella Tabella 7. Alle concentrazioni fino al 2,5% si ha sempre un peggioramento ma in modo minore rispetto a quanto osservato tra lo 0.5% e l'1%. Al 5%, invece, si ha nuovamente un netto peggioramento della tensione massima. Questo effetto è dovuto all'aumento della concentrazione di polvere di EG dispersa nella resina che presenta zone non completamente polimerizzate con conseguente minore resistenza del materiale. La dispersione della polvere, infatti, ostacola la diffusione della luce UV che non colpisce in modo omogeneo tutta la zona da polimerizzare riducendo infatti la profondità raggiunta dal raggio luminoso.

Il grafico della tensione di snervamento mostra come per il caso precedente che all'aumentare della concentrazione di grafite si ha una diminuzione del valore della tensione in cui inizia lo snervamento del provino. Il peggioramento più evidente è quello tra lo 0.5% e l'1% in cui si passa da 32.5 MPa a 18.6 MPa e quello tra il 2.5% ed il 5% in cui si passa da 10.6 MPa a 4.3 MPa come mostrato nella tabella. Il peggioramento al 5% lo si ha principalmente per la presenza di resina non polimerizzata all'interno del campione come visto anche nel caso della tensione massima.

Per concentrazioni intermedie di grafite non si ha una variazione notevole della tensione massima.

Il grafico del modulo di Young mostra come i casi precedenti una diminuzione del suo valore all'aumentare della percentuale in peso di grafite. Tuttavia, non si hanno concentrazioni in cui si ha un netto peggioramento del valore del modulo di elasticità e lo si osserva anche facendo riferimento ai valori nella tabella.

4.3 Provini ottenuti tramite miscelazione con acetone

I provini ottenuti tramite miscelazione con acetone non sono stati testati a tutte le concentrazioni viste nel caso di quelli con l'altro tipo di miscelazione e questo è dovuto al fatto che a percentuali di grafite superiori all'1% la stampante 3D non è stata in grado di completare la stampa. Infatti, dopo i primi 5-6 layer i provini si sono staccati dal piano di stampa. I campioni che sono stati sottoposti a trazione sono quelli allo 0.5% e quelli all'1% di grafite.

Le proprietà analizzate sono la tensione massima, la tensione di snervamento ed il modulo di Young e sono rappresentate attraverso le curve tensione-deformazione mostrate in Figura 4.6.

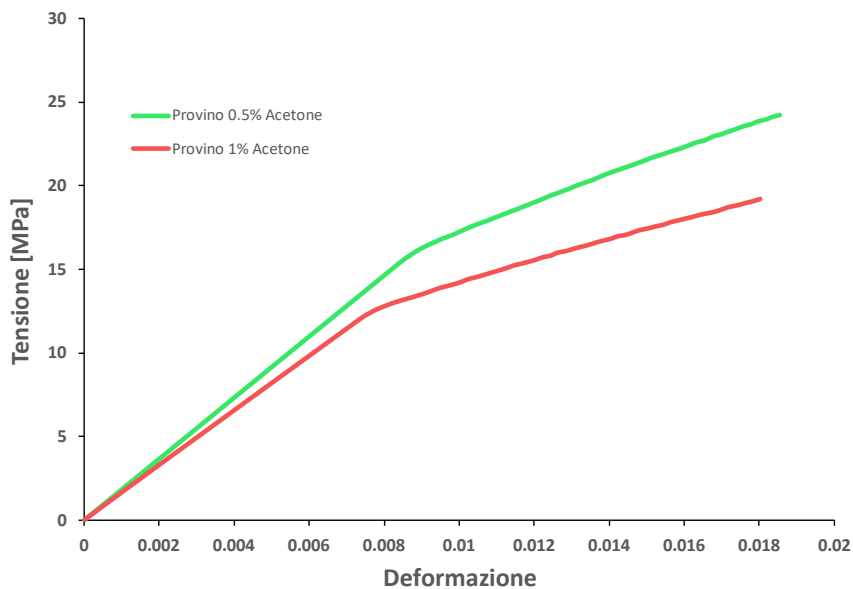


Figura 4.6 Diagramma tensione-deformazione dei provini ottenuti con miscelazione con acetone

4.3.1 Andamento delle proprietà meccaniche

Le proprietà meccaniche dei provini non sono le stesse alle diverse percentuali, ma hanno un certo andamento in funzione della percentuale in peso di EG. L'andamento della tensione massima, della tensione di snervamento e del modulo di Young sono rappresentati rispettivamente nella L'andamento della tensione massima è rappresentato nella Figura 4.8.

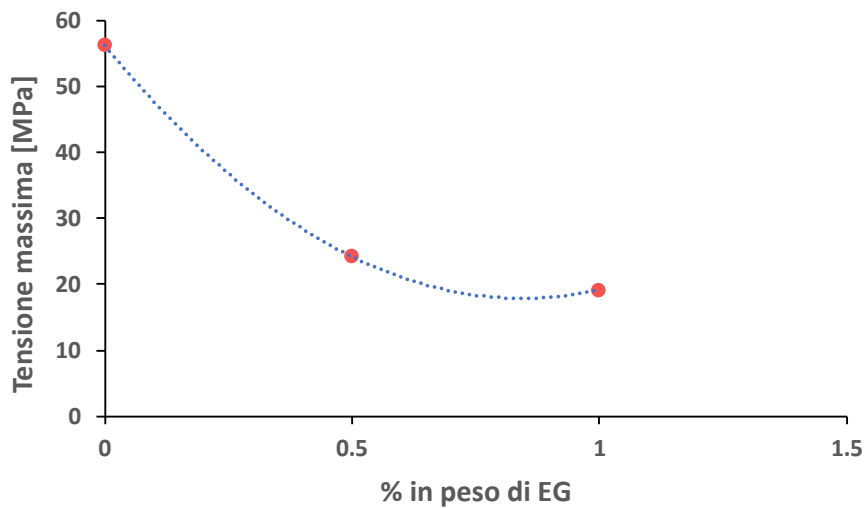


Figura 4.7 Tensione massima in funzione della % di EG

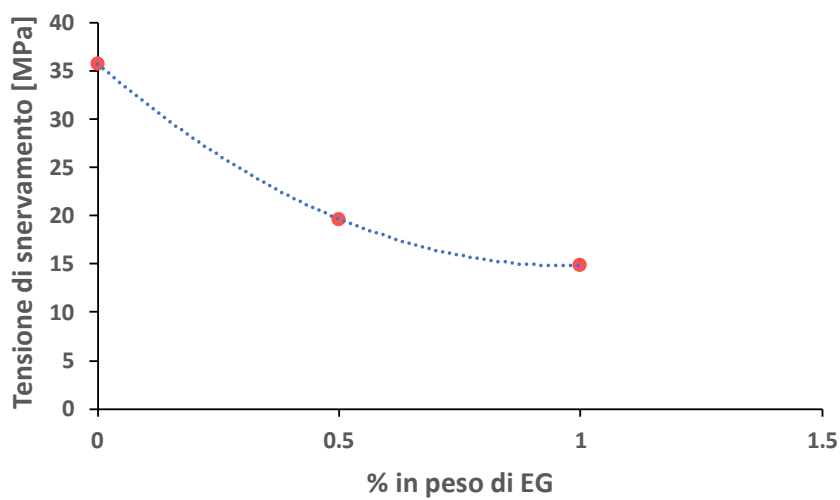


Figura 4.8 Tensione di snervamento in funzione della % di EG

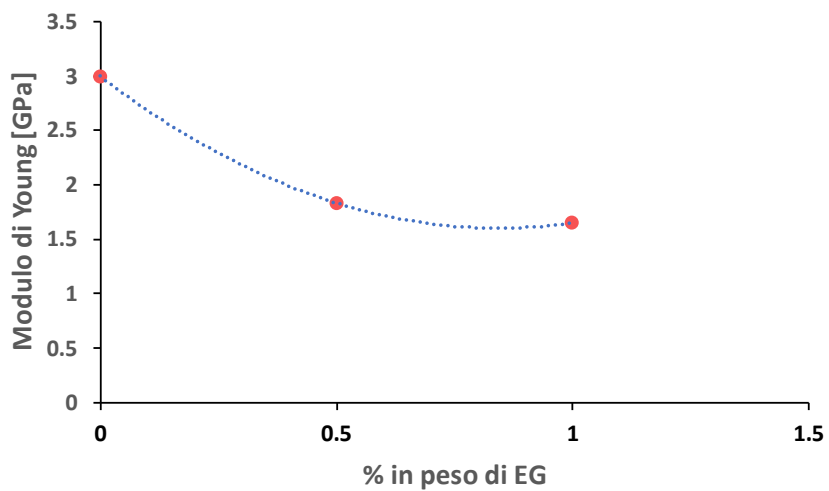


Figura 4.9 Modulo di Young in funzione della % di EG

| | | | |
|--------------------------------------|------|-------|-------|
| Percentuale di EG | 0 % | 0.5% | 1% |
| Tensione massima [MPa] | 56.3 | 24.24 | 19.20 |
| Tensione di snervamento [MPa] | 35.8 | 19.7 | 14.9 |
| Modulo di Young [GPa] | 2.99 | 1.83 | 1.65 |

Tabella 8 Proprietà meccaniche in funzione della % di EG

Il grafico della tensione massima mostra come all'aumentare della percentuale in peso di grafite si ha una diminuzione del valore di tensione massima, soprattutto se confrontata con quella ottenuta nel caso di resina non additivata. La differenza di tensione tra lo 0.5% e l'1% non è molto marcata come anche mostrato nella Tabella 8. Si osserva come la tensione di snervamento tende a diminuire all'aumentare della concentrazione di EG. La diminuzione di tensione la si nota soprattutto tra la resina pura e la resina additivata con lo 0.5% di grafite. Infatti, allo 0% la tensione è pari a 35.8 MPa mentre allo 0.5% è pari a 19.7 MPa e lo si nota anche dai dati riportati in tabella. Anche nel caso del modulo di Young si ha una diminuzione del suo valore all'aumentare della concentrazione di grafite. In particolare, si ha valore massimo in corrispondenza della resina pura e valore minimo alla massima percentuale in peso di EG raggiunta.

4.4 Confronto

I risultati ottenuti tramite le due tipologie di miscelazione possono essere confrontati. Lo scopo del confronto è quello di capire l'effetto del tipo di miscelazione sulle proprietà dei provini a parità di concentrazione di EG. I diagrammi tensione-deformazione sono rappresentati nella **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**

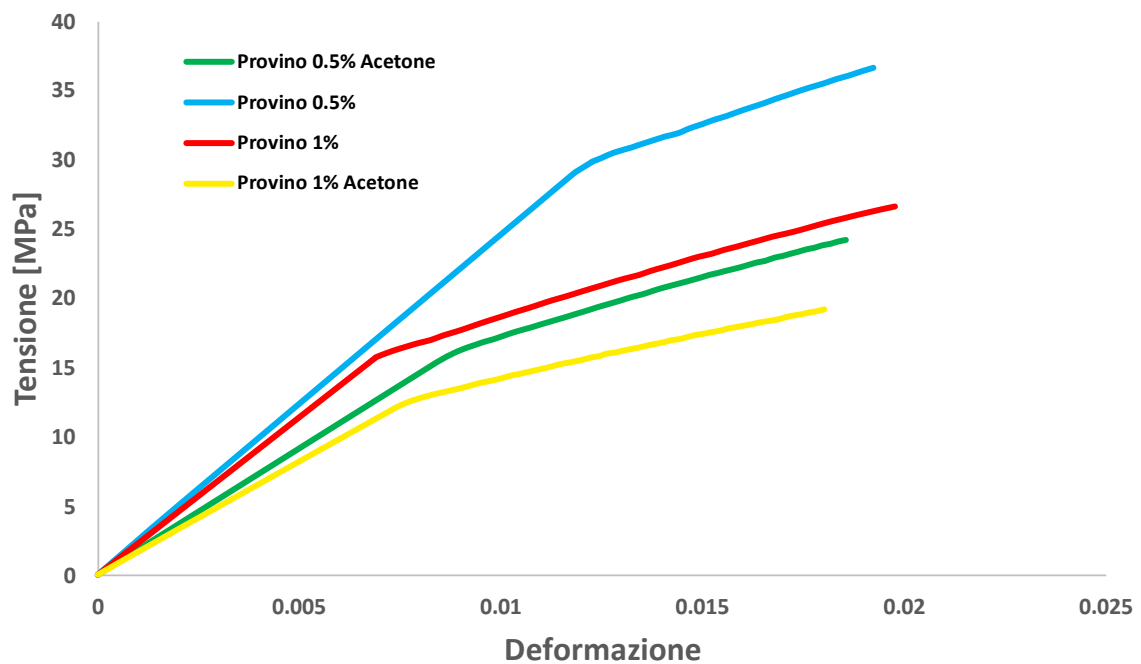


Figura 4.11 Diagramma tensione-deformazione provini allo 0.5% ottenuti con miscele diverse

Dal confronto tra le due tipologie di miscelazione si ricava come i provini ottenuti con dispersione della grafite in acetone abbiano valori di modulo Young, di tensione massima e di tensione di snervamento più bassi di quelli ottenuti con la miscelazione senza acetone e questo vale per entrambe le percentuali prese in considerazione.

4.5 Osservazioni stereomicroscopio

I provini sono stati sottoposti ad osservazioni al microscopio ottico tramite dell'utilizzo di luce LED posta sotto il provino al fine di cercare di individuare la distribuzione della grafite.



Figura 4.11 Provino allo 0.5% con miscelazione senza acetone

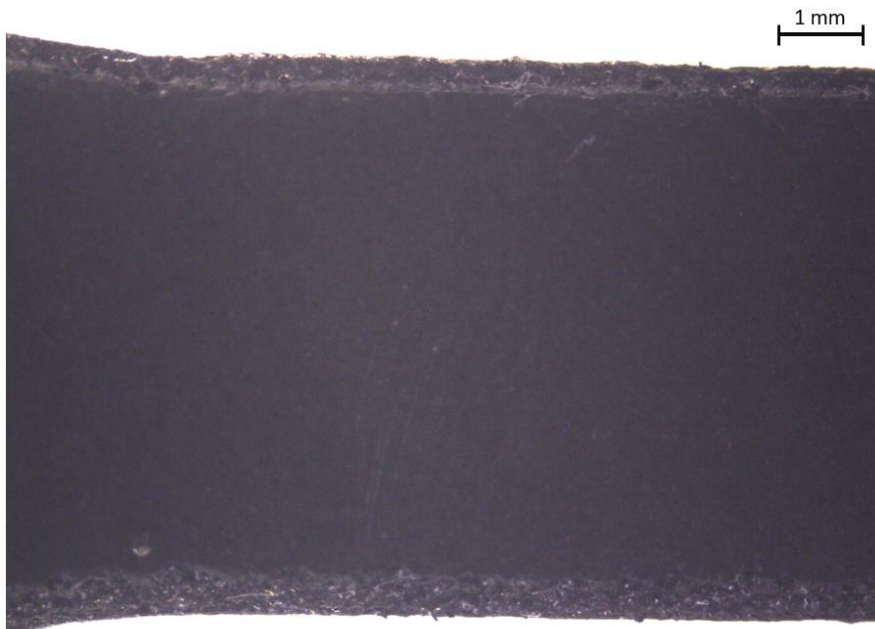


Figura 4.10 Provino allo 0.5% con miscelazione con acetone

Nella Figura 4.11 è rappresentato il tratto utile del provino allo 0.5% in peso di EG ottenuto mediante miscelazione senza acetone, mentre nella Figura 4.10 è rappresentato il tratto utile del provino allo 0.5% in peso di EG ottenuto mediante miscelazione con acetone. Nella prima immagine non sono visibili zone più

chiare o più scure, si ha una distribuzione omogenea della grafite all'interno della matrice polimerica. Nella seconda immagine sono visibili delle zone più scure che sono quelle ad alta concentrazione di grafite e zone più chiare che sono quelle a minore concentrazione di EG. La distribuzione di grafite nel provino non risulta omogenea e questo influenza le proprietà meccaniche. Infatti, ci sono zone in cui è presente solo resina la quale presenta elevate proprietà meccaniche e la presenza di queste zone porta complessivamente il materiale ad avere migliori proprietà meccaniche se confrontate con quelle dei provini ottenuti con l'altra tipologia di miscelazione e ciò lo si nota anche nella curva tensione-deformazione.

Una ulteriore spiegazione della differenza di prestazioni meccaniche può risiedere nel fatto che a seguito del primo metodo di miscelazione si ottiene una miscela non omogenea, questa disomogeneità può portare alla formazione di depositi di grafite nel becher e nella vasca di stampa con conseguente ottenimento di provini a concentrazione più bassa di quella desiderata.

Non sono state fatte osservazioni a percentuali maggiori perché non è apprezzabile la distribuzione della grafite in quanto la concentrazione è maggiore e non permette una corretta visualizzazione.

5. CONCLUSIONI

Lo studio affrontato all'intero del lavoro è stato di capire l'andamento delle proprietà meccaniche di provini realizzati in resina a diverse percentuali in peso di grafite ottenuti mediante stereolitografia. Le concentrazioni prese in esame sono: 0.5 wt%, 1 wt%, 1.5 wt%, 2 wt%, 2.5 wt% e 5 wt%.

I provini sono stati ottenuti tramite due miscele diverse a parità di concentrazione al fine di capire se la tecnica di miscelazione possa influenzare la distribuzione di EG e quindi le proprietà meccaniche. La prima procedura prevede una miscelazione mediante agitatore meccanico, mentre la seconda prevede l'utilizzo di un solvente per disperdere la grafite tramite un agitatore e un sonicatore.

I provini sono stati sottoposti a prova di trazione al fine di valutare le proprietà meccaniche e poi sono stati sottoposti ad osservazioni al microscopio ottico per osservare la distribuzione della grafite all'interno della matrice polimerica.

Attraverso i risultati ottenuti si possono fare alcune considerazioni.

- L'aumento della percentuale in peso di grafite espansa porta ad un peggioramento delle proprietà meccaniche in entrambe le tipologie di provini ottenuti con le due tecniche di miscelazione.
- L'utilizzo della tecnica di miscelazione con solvente permette di ottenere provini con una composizione più omogenea rispetto a quelli ottenuti tramite miscelazione senza l'utilizzo del solvente.
- Le proprietà meccaniche dei provini con composizione più omogenea risultano inferiori a quelle di provini a composizione meno omogenea. La diminuzione delle proprietà meccaniche può essere dovuta al fatto che nella miscelazione senza solvente la grafite non è omogeneamente dispersa e quindi può formare dei depositi sia sul fondo del becher dove è avvenuta la procedura di miscelazione e sia nella vasca di stampa. I depositi di grafite sottraggono EG alla miscela dalla quale si ottengono i provini con conseguente ottenimenti di provini a concentrazione di EG inferiore a quella desiderata.

Tuttavia, i dati che sono stati messi a confronto tra le due tipologie di miscelazione sono quelli relativi a solo due concentrazioni di EG, ovvero 0.5% e 1%, e questo è dovuto alle difficoltà di stampa. Per proseguire lo studio dell'effetto delle cariche di grafite in una matrice polimerica ed ottenere più dati ci si potrebbe concentrare sul processo di stampa. Infatti, si potrebbero variare i parametri di stampa, come

il tempo di esposizione di ogni strato alla luce UV, l'altezza di ogni layer in modo da avere una polimerizzazione completa anche all'interno del materiale.

Oltre alla variazione dei parametri di stampa ci si potrebbe concentrare anche sulla tipologia di polvere di EG, in questo caso, infatti, è stata utilizzata una granulometria di 75 μm , ma il produttore può mettere a disposizione granulometrie inferiori, fino a 5 μm . Una dimensione inferiore delle particelle di polvere di grafite potrebbe permettere una migliore dispersione all'interno della resina evitando la formazione di depositi di EG sul fondo.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Thomas, «Costs, benefits, and adoption of additive manufacturing: a supply chain perspective,» *Springer-Verlag London*.
- [2] I. C. I. W. A. R. M. I. U. H. Anketa Jandyal, «3D printing – A review of processes, materials and applications in industry 4.0,» *Sustainable Operations and Computers*.
- [3] J. H. & M. J. Chris Griffin, «A framework for assessing investment costs of additive manufacturing,» *Progress in Additive Manufacturing*.
- [4] J. H. Q.-P. M. L. J. J. J. P. S. J. M. Marek Pagac, «A Review of Vat Photopolymerization Technology: Materials ,Applications, Challenges, and Future Trends of 3D Printing,» *Plymers*.
- [5] D. L. B. S. B. Suman Das, «Metallic materials for 3D printing,» *MRS BULLETIN*.
- [6] B. D. Y. J. M. H. J. A. M. T. A. S. & T. M. P. John H. Martin, «3D printing of high-strength aluminium alloys,» *Nature*.
- [7] C. C. Okpala, «Nanocomposites,» *International Journal of Engineering Research and Development*.
- [8] N. N. H. W. A. K. Waseem. S. Khan, «Polymer nanocomposites – synthesis techniques, classification and properties,» *Science and applications of Tailored Nanostructures*.
- [9] S.-J. P. Seong-Hwang Kim, «Effect of graphene oxide/graphitic nanofiber nanohybrids on interfacial properties and fracture toughness of carbon fibers-reinforced epoxy matrix composites,» *Composites Part B*.
- [10] S.-J. P. S.-Y. L. S.-J. P. Seong-Hwang Kim, «Amine functionalization on thermal and mechanical behaviors of graphite nanofibers-loaded epoxy composites,» *Journal of Materials Science & Technology*, 2023.
- [11] M. R. S. I. E. S. M. I. L. S. A. d. B. R. B. A. M. Fabrizio Roncaglia, «Graphite-epoxy composites for fuel-cell bipolar plates: Wet vs dry mixing and role of the design of experiment in the optimization of molding parameters,» *ScienceDirect*, 2020.

