



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Meccanica

**Analisi delle proprietà meccaniche e dell'impatto ambientale di
componenti stampati 3D in materiale bio-composito ibrido**

**Analysis of the mechanical properties and environmental impact of 3D
printed components in hybrid bio-composite material**

Relatore:

Chiar.mo Prof. Archimede Forcellese

Tesi di Laurea di:

Maria Caterina Fioretti

Correlatori:

Prof.ssa Michela Simoncini

Dott. Tommaso Mancia

A.A. 2021/2022

Ringraziamenti

Desidero ringraziare il mio relatore Prof. Archimede Forcellese e i miei correlatori Prof.ssa Michela Simoncini e Dott. Tommaso Mancia, unitamente al Dott. Iacopo Bianchi per avermi costantemente seguita durante il tirocinio e stimolata ad affrontare questi argomenti e per aver revisionato questo elaborato.

Un ringraziamento speciale va a tutta la mia famiglia, in particolare a mia sorella che mi è sempre vicina e che mi dà consigli preziosi e a mia madre e mio padre per il supporto che mostrano in ogni cosa che faccio e per avermi permesso di intraprendere questo percorso.

Infine, ringrazio Vincenzo per avermi sempre sostenuta, Martina che mi sopporta e incoraggia da quando frequentavamo il liceo, Ilaria che è al mio fianco dall'infanzia nonostante la lontananza e Marco per aver reso più leggere le sessioni di studio per gli esami.

Indice

1. INTRODUZIONE	7
2. PLASTICHE E PLA	9
2.1 PLA.....	11
2.2 Proprietà del PLA.....	12
3.1 BIOCOSPOSITI	14
3.1.1 Tipologie di fibre	15
3.1.2 Struttura delle fibre vegetali	16
3.2 Fattori che influenzano le proprietà meccaniche di un materiale biocomposito.....	17
4. STAMPA 3D	20
4.1 FUSED DEPOSITION MODELING (FDM).....	22
4.1.1 Parametri di processo e possibili difetti della tecnica FDM.....	23
4.2 FDM DI MATERIALI BIOCOSPOSITI A FIBRA CORTA IN MATRICE DI PLA	30
4.3 FDM DI COSPOSITI IBRIDI	32
5. LIFE CYCLE ASSESSMENT (LCA).....	33
6. MATERIALI E PROCEDURE SPERIMENTALI	35
5.1 Stampante e dimensionamento dei provini.....	35
6.2 Filamenti.....	37
6.2.1 Filamento di PLA.....	37
6.2.2 Filamento di Carbon-PLA.....	38
6.2.3 Filamento di Hemp-PLA.....	39
6.2.4 Filamento di Wood-PLA	41
6.3 Prova di trazione	41
6.4 Prova di flessione	42
7. RISULTATI	43
7.1 Prove di trazione	43
7.1.1 PLA.....	43
7.1.2 Carbon-PLA.....	46
7.1.3 Hemp-PLA.....	52
7.1.4 Wood-PLA.....	58
7.1.5 Provini ibridi	61
7.2 Prova di flessione	66
7.2.1 PLA.....	66
7.2.2 Hemp-PLA.....	68
7.2.3 Carbon-PLA.....	69
7.3 RISULTATI DELL'LCA	71

8.CONCLUSIONI.....	75
9. BIBLIOGRAFIA.....	77

1. INTRODUZIONE

L'inquinamento ambientale e i cambiamenti climatici stanno assumendo un'importanza sempre più rilevante al giorno d'oggi.

Si sente discutere di quanto si è ormai sommersi dalla plastica, materiale versatile ed economico che ha di molto facilitato la vita quotidiana, ma estremamente inquinante in quanto non degradabile nell'ambiente esterno. È noto che l'uso eccessivo di questo materiale, smaltito per anni in modo scorretto, ha portato alla formazione negli oceani di enormi isole costituite interamente da rifiuti plastici, provocando gravi danni all'habitat naturale degli esseri viventi presenti in quelle zone.

Oggetto di ampia trattazione sono, inoltre, le esagerate emissioni di Diossido di Carbonio (CO₂). Da una ricerca del World Resources Institute [1] si evince che, globalmente, il 75,6% delle emissioni è dovuto al consumo di energia, l'11,6% è dovuto all'agricoltura, il 6,1% ai processi industriali e chimici, il 3,3% agli sprechi, e il restante 3,3% allo sfruttamento del terreno. Nell'ambito del consumo di energia, la maggior parte delle emissioni è dovuta a elettricità e riscaldamento, seguita da trasporti e infine da produzione industriale e dall'edilizia. Noti sono gli effetti che questi gas serra hanno sull'ambiente circostante, come l'innalzamento delle temperature, lo scioglimento dei ghiacciai e i più frequenti ed estesi periodi di siccità, oltre a molti altri fenomeni.

La scienza e la ricerca si stanno interfacciando sempre di più con queste problematiche, cercando nuovi metodi e fonti innovative per tentare di ridurre quanto più possibile l'impatto ambientale nei vari settori. Per esempio, nell'ambito dei trasporti, oltre allo sviluppo dei motori elettrici, si cerca di alleggerire quanto più possibile il peso del mezzo, in modo da avere una consistente riduzione del carburante usato a parità di tutti gli altri parametri da considerare, come lo spazio percorso o la velocità.

Dal punto di vista produttivo, particolare interesse sta suscitando la stampa 3D, in quanto permette di sviluppare componenti con tempi di lavorazione nettamente più brevi rispetto a quelli delle tecniche più comuni. Questo risparmio di tempo comporta parecchi vantaggi, tra cui la riduzione dei costi di produzione e soprattutto la riduzione della quantità di energia sfruttata, con una conseguente diminuzione dei gas emessi.

Sulla base delle precedenti considerazioni, questo lavoro si concentra sullo sviluppo, tramite una specifica tecnica di stampa 3D, di provini di materiali diversi:

- l'acido polilattico (PLA), che è una plastica totalmente biodegradabile;
- un materiale composito con matrice in PLA rinforzata da polvere di fibre di carbonio (Carbon-PLA), resistente ma non biodegradabile;
- due materiali biocompositi, sempre con matrice di PLA, uno rinforzato da fibre di canapa (Hemp-PLA) e l'altro da polvere di legno (Wood-PLA), entrambi biodegradabili e più leggeri ma meno resistenti rispetto al precedente.

Una volta realizzati i provini, questi sono stati sottoposti a prove di trazione e di flessione per caratterizzare i materiali e determinare le loro prestazioni meccaniche.

Valutando le proprietà meccaniche ottenute, sono stati selezionati due materiali con cui sviluppare con la stessa tecnica di stampa 3D un biocomposito ibrido, che successivamente è stato analizzato.

L'obiettivo ultimo di questo elaborato è determinare le prestazioni meccaniche del materiale ibrido per capire se questo possiede delle buone proprietà intermedie tra quelle dei due materiali costituenti presi singolarmente. In questo modo si evidenzerebbe la possibilità di ottenere delle buone prestazioni riducendo la quantità di carbonio che agisce da rinforzo, avendo quindi a disposizione materiali sempre più biodegradabili e leggeri.

Si vuole infine analizzare la differenza di consumo energetico, e quindi dell'impatto ambientale, dell'utilizzo tramite stampa 3D di questi diversi materiali: PLA, Carbon-PLA, Hemp-PLA e Wood-PLA.

2. PLASTICHE E PLA

Il primo polimero sintetico risale ai primi anni del 1900 quando il chimico belga Baekeland formulò la Bachelite. Dagli anni '50 la plastica ha subito una rapida ascesa nell'industria manifatturiera in quanto economica, leggera, durevole ed estremamente versatile. Ai giorni d'oggi la plastica si può ritrovare in ogni aspetto della vita quotidiana, passando dagli imballaggi per il cibo, ai componenti elettronici, fino al settore tessile, automobilistico e dei trasporti.

Esistono diversi modi per classificare le plastiche, che si basano sulla loro struttura chimica, le risorse e le proprietà. Principalmente si distinguono due classi: polimeri termoplastici e polimeri termoindurenti. Le plastiche termoindurenti si presentano come fluidi viscosi che si induriscono grazie all'azione del calore. Una volta solidificate sono caratterizzate da buone proprietà meccaniche. Tuttavia, queste plastiche non possono essere nuovamente fuse in quanto presenterebbero una drastica perdita delle proprie caratteristiche a causa dei forti legami tra le catene. Al contrario, le termoplastiche, aventi legami deboli (forze di Van der Waals) tra le catene polimeriche, sono in grado di compiere la transizione tra stato liquido e solido per più cicli senza alterare le proprietà meccaniche, che risultano però inferiori rispetto a quelle della categoria precedente [2].

Essendo principalmente ottenute da risorse fossili, il grande difetto che caratterizza le materie plastiche è l'impatto estremamente negativo sull'ambiente, in quanto sono dotate di una vita utile molto breve in confronto al tempo di degradazione necessario e dunque non si riesce a smaltirle totalmente.

Questa caratteristica è dovuta ad una velocità di degradazione molto bassa a causa della composizione chimica, della struttura e degli antiossidanti e stabilizzatori aggiunti per aumentare la vita della plastica. L'articolo "*Circular Economy in Biocomposite Development: State-of-art, Challenges and Emerging Trends*" [3] riporta i risultati ottenuti da uno studio riguardante le velocità di degradazione dei più comuni tipi di plastica come il polietilene (PE), il polistirene (PS), il polivinilcloruro (PVC), il polipropilene (PP), il polietilene tereftalato (PET) e l'acido polilattico (PLA). È stata introdotta la *velocità di degradazione superficiale specifica* come variabile per la misurazione della velocità di

perdita di massa dei rifiuti plastici. In Figura 1 vengono riassunti i risultati considerando anche il tempo necessario per raggiungere la degradazione di metà del materiale.

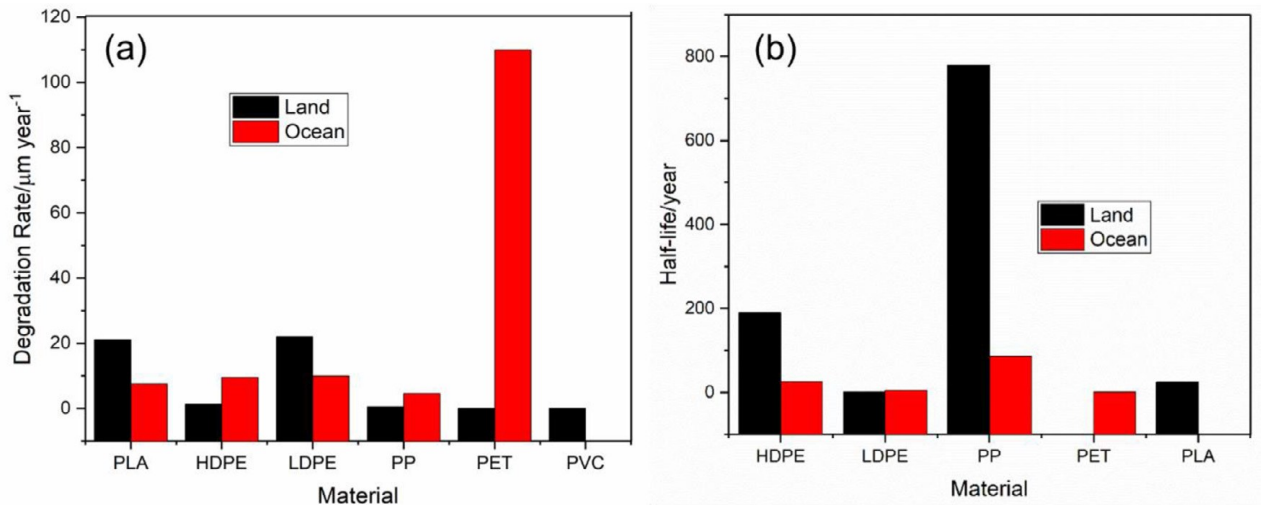


Figura 1: Velocità di degradazione delle plastiche più comuni

Come si può notare, la velocità di degradazione è fortemente dipendente dall'ambiente in cui il materiale viene smaltito. Ad esempio, alcune plastiche, come il PLA o il polietilene a bassa densità (LDPE), si degradano più velocemente in terra, mentre altre plastiche, come il polietilene ad alta densità (HDPE) e il polipropilene, hanno un'accelerazione maggiore in acqua salata.

Inoltre, la ricerca presa in considerazione riporta la pericolosità dell'esposizione della plastica ai raggi ultravioletti o al calore, che nonostante acceleri la velocità di degradazione, comporta emissioni di sostanze chimiche nocive che possono essere un potenziale rischio per l'ambiente ed estremamente dannose per la salute umana.

Dalla Figura 1 si può infine osservare che il raggiungimento di metà vita del polimero avviene per alcuni materiali anche a distanza di centinaia di anni.

È dunque evidente come non sia possibile continuare a produrre esclusivamente materiali polimerici derivanti da risorse fossili.

A questo proposito la ricerca si sta sempre più orientando verso lo studio di plastiche derivanti da fonti rinnovabili come la biomassa (plastiche bioderivate) o, ancor meglio, verso la sintesi di plastiche biodegradabili, ovvero in grado di essere decomposte da microorganismi biologici in ambienti naturali, in tempi decisamente più accettabili.

È necessario sottolineare che i polimeri bioderivati non sono necessariamente biodegradabili e viceversa. Per esempio, il polietilene (PE) può essere sintetizzato da risorse rinnovabili attraverso nuove tecnologie, diventando così bioderivato PE (bio-PE), ma non è biodegradabile; al contrario, il policaprolattone (PCL) è derivato da fonti fossili, ma è completamente biodegradabile.

Ovviamente, le plastiche che sono sia bioderivate sia biodegradabili risultano essere quelle a minor impatto ambientale.

2.1 PLA

Un polimero di particolare interesse è l'acido polilattico (PLA), che è sia bioderivato sia biodegradabile. Il PLA è infatti un polimero termoplastico che viene principalmente sintetizzato dalla fermentazione microbica degli scarti del mais e quindi da fonti sostenibili e rinnovabili. A seconda dell'ambiente in cui si trova e delle caratteristiche del materiale, può essere degradato tramite idrolisi in un periodo di tempo compreso tra pochi mesi e pochi anni.

L'ingresso dei microorganismi è facilitato dalla permeabilità del PLA che consente loro di rompere più rapidamente le catene del polimero.

Esistono modi diversi per la sintesi di PLA [4]: la polimerizzazione per condensazione, la polimerizzazione per condensazione azeotropica e la polimerizzazione con apertura dell'anello (Figura 2). Quest'ultimo metodo è il più utilizzato in quanto fornisce PLA ad alto peso molecolare e richiede basse temperature e tempi di reazione brevi. Gli anelli si possono presentare in tre forme differenti (Figura 2): D,D-lattide (D-lattide), L,L-lattide (L-lattide), L,D-lattide o D,L-lattide (meso lattide).

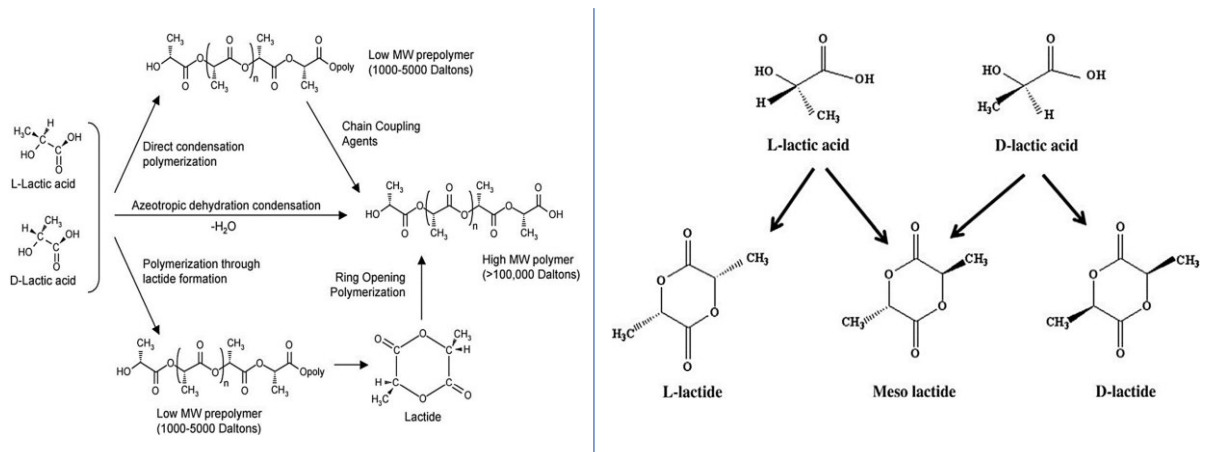


Figura 2: Metodi di sintesi del PLA dall'acido lattico e stereoisomeri del lattide [4]

La struttura chimica del PLA può essere controllata dalla quantità degli isomeri L- o D-, ottenendo diverse proporzioni di cristallinità e fasi amorfie; ciò risulta di elevata importanza in quanto da essa dipendono le proprietà termiche, meccaniche e di biodegradabilità del materiale. Infatti, i polimeri dell'L-lattide derivante dall'acido poli-L-lattico (PLLA), e quelli del D-lattide derivante dall'acido poli-D-lattico (PDLA), sono semi-cristallini, ovvero sono presenti unità regolarmente ripetute che obbligano le catene a piegarsi in strutture cristalline. Invece, i polimeri del racemico (50% D- e 50% L-) derivante dall'acido poli-DL-lattico (PDLLA) sono amorfi. Commercialmente si ha una maggior quantità di PLLA in quanto viene sintetizzato naturalmente dai microorganismi.

2.2 Proprietà del PLA

L'elevata biocompatibilità e la completa biodegradabilità rendono il PLA un ottimo candidato nel campo dell'imballaggio, soprattutto nel settore alimentare, e sempre più presente nel campo della medicina in quanto non produce effetti tossici o cancerogeni.

Nonostante si presti a diversi tipi di produzione, questo materiale è caratterizzato da una bassa temperatura di distorsione al calore (*Heat Deflection Temperature* HDT), pari a 55°C-65°C, che comporta un significativo risparmio di energia e dei costi di produzione rispetto ad altri polimeri derivanti dal petrolio, ma limita il range di applicazione alle alte temperature.

L'HDT viene definita come la temperatura alla quale un materiale perde la capacità di sopportare un carico. Insieme a questo parametro, la resistenza al calore è caratterizzata anche dalla temperatura di transizione vetrosa (Tg) e dalla temperatura di rammollimento Vicat (VST) alla quale il materiale perde la forma stabile. Sotto Tg il materiale è vetroso, con una limitata resistenza meccanica e ad impatto, durezza e rigidità. Sopra Tg il materiale diventa più elastico con una elevata deformazione, ma bassa resistenza e modulo.

La ragione principale della bassa resistenza del PLA al calore è la bassa velocità di cristallizzazione che porta ad una scarsa cristallinità. Studi precedenti [5] riportano che la HDT è influenzata dalla cristallinità e in particolare che quando quest'ultima è maggiore del 35% la HDT aumenta con essa quasi linearmente. A questo proposito, sono stati analizzati diversi metodi per aumentare la cristallinità, come l'aggiunta di agenti nucleanti, processi di ricottura post-produzione o miglioramenti della struttura della catena molecolare.

Per quest'ultimo caso, alcuni studi [6] evidenziano che maggiore è la presenza di PLLA, maggiore è la cristallinità del PLA che dunque aumenta la temperatura di fusione e la temperatura di transizione vetrosa. La Tabella 1 riassume la dipendenza delle temperature di fusione e transizione vetrosa dalla struttura molecolare del polimero.

Copolymer Ratio	Glass Transition Temperature (°C)	Melting Temperature (°C)
100/0 (L/D, L)-PLA	63	178
95/5 (L/D, L)-PLA	59	164
90/10 (L/D, L)-PLA	56	150
85/15 (L/D, L)-PLA	56	140
80/20 (L/D, L)-PLA	56	125

Tabella 1: Dipendenza delle temperature caratteristiche dalla struttura molecolare del PLA [6]

Per quanto riguarda le caratteristiche meccaniche, queste dipendono da diversi fattori, quali la struttura polimerica, la cristallinità e il peso molecolare. Si può tuttavia affermare che il PLA è dotato di soddisfacenti proprietà: risulta molto leggero, in quanto dotato di una densità pari a 1,24 g/cm³ ed è caratterizzato da una resistenza a trazione di circa 50-70 MPa, ma può superare anche i 100 MPa, modulo di elasticità variabile tra i 3000 MPa e i 4000 MPa, una resistenza a flessione di 90-100 MPa [6].

3. MATERIALI COMPOSITI

Per migliorare le proprietà meccaniche del PLA, che sono inferiori rispetto a quelle di altri polimeri sintetici, si può aggiungere ad esso un ulteriore materiale formando in questo modo un materiale composito.

I compositi sono costituiti solitamente da due materiali diversi che vengono accoppiati in modo da ottenere proprietà meccaniche e fisiche risultanti migliori di quelle possedute dai singoli costituenti.

Sono costituiti da una fase continua chiamata matrice, la quale avvolge, proteggendola e trasferendole il carico esterno, l'altra fase che funge da rinforzo. Quest'ultima può essere presente sotto forma di fibre lunghe, fibre corte o particelle.

Le proprietà finali del composito dipendono dalle proprietà delle fasi costituenti, dalla loro interazione e dalla quantità e geometria della fase di rinforzo.

Il materiale di rinforzo serve ad aumentare le prestazioni della matrice, che può essere di natura metallica, ceramica o polimerica. In particolare, con le matrici polimeriche si cerca di aumentare la resistenza meccanica, con le matrici metalliche si tenta di aumentare il modulo elastico e con quelle ceramiche di incrementare la tenacità.

Se il materiale di rinforzo è costituito da fibre, uno dei parametri fondamentali da controllare è la loro orientazione in quanto da essa dipendono la resistenza e la rigidità del composito finale.

3.1 BIOCOMPOSITI

Con la crescente attenzione all'impatto ambientale e all'ecosostenibilità, la ricerca si sta avviando verso la creazione e lo studio di compositi rinforzati da fibre di origine naturale che riescano ad avere proprietà meccaniche comparabili a quelle dei compositi in fibra sintetica.

Diversi sono i vantaggi che caratterizzano i compositi rinforzati con fibre naturali (NFRC) [7]:

- hanno una minore densità e dunque sono più leggeri;
- hanno resistenza e rigidità specifiche più elevate;

- emettono una minor quantità di fumi tossici quando riscaldati;
- contengono fibre naturali che hanno una maggior disponibilità e sono risorse biodegradabili e rinnovabili, la cui produzione richiede poca energia e dunque minori emissioni di CO₂ e minori costi rispetto a quelle sintetiche;
- hanno un'eccellente resistenza elettrica;
- hanno buone proprietà termomeccaniche;
- hanno capacità di isolamento acustico relativamente alte.

Tuttavia, a causa dell'elevato indice di assorbimento di umidità che tende a deformare il pezzo finale e a causa della minor resistenza rispetto a quelli in fibra sintetica, sono ancora scarsamente utilizzati nel mercato.

Le proprietà meccaniche delle fibre naturali come rigidità e resistenza sono anisotrope e dipendono dalla loro microstruttura e composizione biochimica.

La Tabella 2 riporta le proprietà meccaniche delle fibre vegetali maggiormente usate, in confronto a quelle di carbonio e materiali polimerici come l'E-glass e il Kevlar.

Fiber	Density (g/cm ³)	Specific Modulus	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (GPa)	Elongation at Break (%)
Flax	1.5	50	345-1100	27.6	2.7-3.2
Pineapple	1.53	40	170	1.44	14.5
Hemp	1.4	50	550-900	70	1.6
Jute	1.3-1.45	38	393-773	13-26.5	1.16-1.5
Ramie	1.0	-	400-938	61.4-128	1.2-3.8
Sisal	1.45	22	468-640	9.4-22	3-7
Abaca	1.5	-	857	41	1.10
Cotton	1.5-1.6	-	287-800	5.5-12.6	7-8
Coir	1.15	-	131-175	4-6	15-40
E-glass	2.6	-	1800-2700	73	2.5
Kevlar	1.4	-	2758	62	2.5-3.7
Carbon	1.8	-	3500-5000	260	1.4-1.8

Tabella 2: proprietà meccaniche di alcune fibre vegetali [6]

3.1.1 Tipologie di fibre

Le fibre possono essere classificate in fibre lunghe o corte a seconda della loro forma e dimensione (*rapporto d'aspetto*). In base alla provenienza si dividono in fibre di origine

animale, che contengono cheratina, fibre di origine vegetale, che contengono cellulosa, e di origine minerale.

Le più comuni sono quelle di origine vegetale, che si dividono ulteriormente a seconda della parte della pianta da cui vengono estratte:

- le fibre provenienti dal seme (cotone, frumento, buccia di riso, pelle del seme della mandorla) sono costituite prevalentemente da cellulosa e molecole di carboidrati a catena lunga, ma non mostrano un significativo allungamento a rottura;
- le fibre provenienti dalle foglie (sisal, abaca) sono biocompatibili, ma hanno una scarsa capacità di legarsi con la matrice e dunque hanno ridotte proprietà meccaniche;
- le fibre provenienti dallo stelo (lino, juta, canapa), sono ottenute dai tessuti più interni della pianta, tra la corteccia e il nucleo centrale e sono costituite dal 70% di cellulosa. Sono le più investigate in quanto dispongono di un'elevata resistenza a trazione e modulo di Young specifico.

3.1.2 Struttura delle fibre vegetali

Tutte le fibre vegetali sono costituite principalmente da tre polimeri: la cellulosa, l'emicellulosa e la lignina. Nello specifico, sono formate da una parete cellulare primaria più esterna, tre pareti secondarie interne e un lumen al centro. La parete cellulare esterna consiste in reti di microfibrille cristalline di cellulosa disposte in maniera disordinata; nelle pareti secondarie le microfibrille cristalline di cellulosa sono disposte in modo elicoidale parallele alla direzione principale della fibra, immerse in regioni amorfe di lignina ed emicellulosa. La Figura 3 riporta la struttura appena descritta.

La cellulosa è il componente strutturale fondamentale. I legami idrogeno nelle catene di cellulosa determinano la cristallinità della fibra, che a sua volta controlla le proprietà fisiche. È il componente primario che dà loro stabilità e rigidità.

L'emicellulosa aiuta a incorporare la cellulosa nella matrice.

Infine, la lignina dona rigidità alla pianta e serve come adesivo chimico all'interno della singola fibra e tra le fibre, dotando le pareti cellulari di resistenza meccanica.

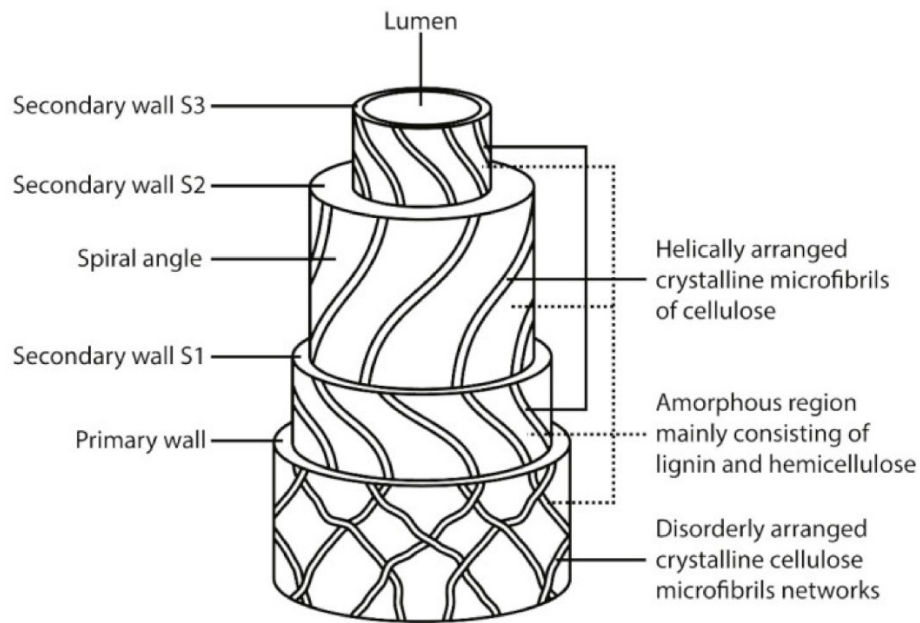


Figura 3: Struttura di una fibra vegetale

3.2 Fattori che influenzano le proprietà meccaniche di un materiale biocomposito

Come riportano gli autori dell'articolo [7], sono diversi i fattori che influenzano le proprietà meccaniche del biocomposito finale.

Selezione della fibra

Le proprietà e la qualità delle fibre naturali variano in modo considerevole in base alla struttura e alla composizione chimica, alla pianta dalla quale vengono estratte, alle condizioni e al luogo di crescita, al periodo di raccolta, al metodo di estrazione e ai trattamenti a cui vengono sottoposte.

Da diverse ricerche si è evinto che le prestazioni migliori si hanno con fibre ad alto contenuto di cellulosa, le cui microfibrille sono allineate nella direzione della fibra.

La lunghezza della fibra è un fattore importante che influenza le proprietà meccaniche. Generalmente l'aumento della lunghezza della fibra incrementa l'efficienza con cui essa riesce a sopportare il carico. Esiste infatti una lunghezza critica al di sotto della quale il carico non può essere trasferito dalla matrice alle fibre in modo appropriato. Tuttavia, se

la fibra fosse troppo lunga si potrebbe intrecciare con le altre andando a determinare una riduzione della capacità di rinforzo.

Selezione della matrice

La matrice in un composito funge da barriera contro gli agenti ambientali avversi, proteggendo la superficie della fibra dall'abrasione meccanica e trasferendole il carico. Nei compositi rinforzati con fibre naturali si preferiscono le matrici di materiale polimerico che risulta più leggero e in grado di essere processato a basse temperature.

Infatti, la selezione della matrice è limitata dalla temperatura alla quale la fibra naturale si degrada, che solitamente non supera i 200°C.

Resistenza all'interfaccia

Dato che il carico viene trasferito dalla matrice alle fibre attraverso l'interfaccia, è necessario che ci sia un buon legame interfacciale per avere prestazioni meccaniche soddisfacenti. Tuttavia, la natura idrofila della fibra e quella generalmente idrofoba della matrice non favoriscono questo fenomeno.

Per migliorare la compatibilità tra i due costituenti del biocomposito, vengono applicati trattamenti chimici e fisici.

Tra i trattamenti fisici c'è l'applicazione di calore che riscalda la fibra fino a temperature prossime a quelle di degradazione. In questo modo si incrementa la cristallinità delle fibre e si rimuovono le impurità.

Tra i trattamenti chimici più usati sono presenti trattamenti con alcali, silani e l'uso di agenti di accoppiamento innestati con Anidride Maleica (MA).

I trattamenti alcalini rimuovono alcuni costituenti della fibra, quali emicellulosa, lignina, e pectina, esponendo la cellulosa e incrementando così la rugosità superficiale, migliorando quindi il legame interfacciale. Modificano anche la struttura della cellulosa e migliorano la resistenza della fibra.

I silani riescono ad incrementare l'idrofobicità delle fibre naturali che riescono quindi a legarsi più saldamente alla matrice, con un conseguente aumento della resistenza del biocomposito.

Tuttavia, il trattamento chimico di miglior successo è l'uso di agenti accoppianti di polimeri innestati con Anidride Maleica. Solitamente l'Anidride Maleica viene innestata allo stesso polimero della matrice per assicurare la compatibilità tra l'agente accoppiante e la matrice. La MA innestata al PLA incrementa le proprietà della matrice di PLA dei biocompositi e aumenta la stabilità termica.

Dispersione delle fibre

È uno dei maggiori fattori che influenzano le proprietà meccaniche dei compositi a fibra corta. Una buona dispersione delle fibre favorisce una buona adesione interfacciale. Infatti, se le fibre sono completamente circondate dalla matrice, si riduce la presenza di eventuali vuoti. Questo fattore è influenzato da parametri di processo come temperatura e pressione.

Orientazione delle fibre

Le proprietà meccaniche migliori sono generalmente ottenute quando le fibre sono allineate parallelamente alla direzione del carico applicato. Le fibre naturali, contrariamente a quelle lunghe sintetiche, sono di difficile allineamento. Nonostante ciò, esistono alcuni processi di lavorazione, come l'estrusione, al seguito dei quali queste risultano allineate.

Processo di produzione

Tra i fattori che influenzano le proprietà ci sono la temperatura, la pressione e la velocità di processo. Mentre una temperatura troppo alta potrebbe causare la degradazione della fibra, una pressione sufficientemente elevata potrebbe contribuire alla diminuzione delle porosità.

Porosità

Anche questo fattore è uno dei più influenti sulle proprietà meccaniche. Aumenta a causa dell'intrappolamento dell'aria durante i processi di lavorazione, della presenza del lumen della fibra o ad altri vuoti presenti all'interno delle fibre o fasci di fibre. La porosità cresce con l'aumentare del contenuto di fibre, in modo dipendente dal tipo di fibra e dalla sua orientazione, ma può essere ridotta con lavorazioni ad alta pressione.

4. STAMPA 3D

La stampa 3D, chiamata anche *Additive Manufacturing*, è una tecnica di produzione che si è sviluppata recentemente, ma che sta prendendo sempre più spazio nel settore manifatturiero in quanto comporta una notevole riduzione di scarti di materiale e dei tempi di lavorazione rispetto alle convenzionali tecnologie di produzione.

Seguendo un modello digitalizzato, la stampa 3D permette di ottenere componenti tridimensionali costituiti da strati successivi di materiale.

I materiali più comuni usati in questo tipo di tecnologia sono i metalli e i polimeri. I metalli si trovano sottoforma di polveri, mentre i polimeri si possono presentare come polveri, resine o filamenti. I polimeri usati sono sia termoindurenti che termoplastici. Per minori impatti ambientali si preferisce usare le termoplastiche che possono essere rifuse più volte e dunque essere anche riciclate una volta raggiunta la fine vita utile del prodotto.

La normativa *ISO/ASTM 52900:2021* definisce sette categorie per la tecnologia additiva [4]:

1) **Stampa a getto di legante** (*Binder Jetting*)

In questo processo un liquido dall'azione legante viene depositato in modo selettivo per far aderire le polveri adagiate sul letto di stampa. Permette di ottenere oggetti in sabbia (*sand binder jetting*), metallici (*metal binder jetting*) o di plastica (*plastic binder jetting*). Dato che non si usa calore per legare i materiali, questa tecnica è vantaggiosa dal punto di vista energetico e rende possibile riciclare tutta la polvere in eccesso in quanto non è stata scaldata.

2) **Stampa a energia diretta** (*Direct Energy Deposition - DED*)

In questo processo viene sfruttata una fonte di energia termica concentrata che fonde il materiale mentre viene depositato. La fonte di energia può essere un laser che agisce su polveri (*Laser Engineered Net Shaping – LENS*), un plasma, o un raggio di elettroni (*Electron Beam Additive Manufacturing – EBAM*), che può agire sia su polveri sia su filamenti.

3) **Stampa a getto di materiale** (*Material Jetting*)

Goccioline di materiale vengono depositate in modo controllato su un piano di stampa. Il materiale può essere una resina fotopolimerica o una cera che polimerizza se esposta alla

luce. Questa tecnica deposita e solidifica il materiale in modo omogeneo su tutto lo strato. Una volta che si è formato il primo strato, la piattaforma di costruzione viene abbassata per favorire il deposito del successivo strato di materiale.

4) **Stampa a fusione di polveri** (*Powder Bed Fusion*)

Una fonte di energia termica ad elevata potenza fonde selettivamente delle regioni del letto su cui è depositata della polvere, andando così a formare l'oggetto solido in un susseguirsi di strati. Esistono diverse tipologie di questa tecnica:

- *Selective Laser Sintering* (SLS): sfrutta una luce laser che colpisce lo strato di polvere polimerica raccolta dentro una vasca e la sinterizza;
- *Direct Metal Laser Sintering* (DMLS): utilizza lo stesso principio della SLS realizzando però pezzi in lega metallica grazie alla fusione a livello molecolare della polvere metallica;
- *Selective Laser Melting* (SLM): utilizza lo stesso principio della SLS realizzando pezzi in metallo puro grazie alla fusione effettiva della polvere metallica;
- *Electron Beam Melting* (EBM): sfrutta un fascio di elettroni per indurre la fusione tra le particelle di polvere metallica;
- *Multi Jet Fusion* (MJF): deposita sullo strato di polvere sul piano di stampa sia un agente di fusione che un agente di dettaglio. Al passaggio dei raggi infrarossi, gli agenti di fusione reagiscono e inducono la fusione di due strati consecutivi, mentre nelle aree con l'agente di dettaglio rimane la polvere.

5) **Stampa a laminazione** (*Sheet Lamination*)

Fogli molto sottili di materiale metallico o polimerico, tagliati con estrema precisione, vengono legati per formare un'unica parte. Si suddivide in *Laminated Object Manufacturing* (LOM) e *Ultrasonic Consolidation* (UC). Quest'ultima utilizza vibrazioni e pressioni ultrasoniche per fondere i sottili fogli di metallo a bassa temperatura e le lamine restano legate a causa della rottura degli ossidi sulla superficie dei metalli.

6) **Fotopolimerizzazione in vasca** (*Vat Photopolymerization*)

Una sorgente di luce polimerizza in modo selettivo una resina fotopolimerica raccolta in una vasca. La fonte luminosa indurisce il sottile strato di plastica liquida su cui viene indirizzata, ripetendo strato dopo strato. Le tecnologie più comuni sono:

- *Stereolithography (SLA)*: un raggio laser riflesso da una lente solidifica in ogni strato punto per punto la resina epossidica fotosensibile contenuta nella vasca allo stato liquido;
- *Digital Light Processing (DLP)*: solidifica un intero strato alla volta, proiettando un fascio di luce su tutta la superficie da lavorare. Il fascio di luce può essere proiettato sulla resina tramite schermi a LED o tramite una sorgente di luce UV diretta verso la superficie da un dispositivo a microspecchi digitali (DMD), il quale permette di coprire un'ampia area di luce.

7) **Stampa a estrusione** (*Material Extrusion*)

In questo processo il materiale sottoforma di filamento viene estruso attraverso un ugello o orifizio. Di questa categoria fa parte la tecnologia additiva più comune ed utilizzata, ovvero la *Fused Deposition Modeling (FDM)* che permette di ottenere un largo volume di produzione a basso costo.

4.1 FUSED DEPOSITION MODELING (FDM)

In questa tecnologia un filamento di materiale generalmente termoplastico viene riscaldato ed estruso attraverso un ugello, che lo deposita a strati sul letto di stampa seguendo il modello digitalizzato fino ad ottenere la parte desiderata (Figura 4).

L'estrusore è costituito dal motore che richiama il filamento, da un elemento riscaldante e da una termocoppia che controlla la temperatura, ed è in grado di muoversi nel piano XY. Una volta che uno strato è stato completato, la piattaforma di stampa si abbassa in direzione Z per consentire l'esecuzione dello strato successivo.

Nel momento in cui uno strato viene depositato, si verifica una rifusione locale dello strato inferiore che favorisce un'unione più solida con quello nuovo ancora caldo, portando a legami interfacciali più forti e quindi a un pezzo finale più coeso.

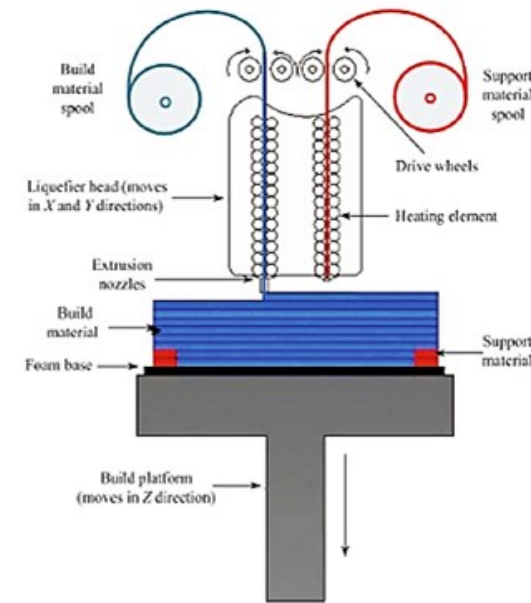


Figura 4: Fused Deposition Modeling

4.1.1 Parametri di processo e possibili difetti della tecnica FDM

Diversi sono i parametri di processo a cui bisogna prestare attenzione [8]:

1) Larghezza del filamento (*raster width*)

La larghezza del filamento dipende dal diametro del foro attraverso il quale il materiale viene estruso e dal numero di passate necessarie per completare il processo. Questo parametro influenza la qualità estetica del pezzo finale e il tempo di processo. Infatti, filamenti più sottili portano ad una migliore qualità superficiale dell'oggetto e tempi di costruzione più lunghi perché, a parità di superficie coperta, l'ugello dovrà compiere più passate.

2) Orientazione del filamento (*raster angle*)

Rappresenta l'angolo che il filamento depositato forma rispetto ad un asse di riferimento e può assumere valori tra 0° e 90° . Nella FDM le prime zone in cui viene depositato materiale sono quelle che costituiscono il bordo dell'oggetto in modo da limitare il più possibile la fuoriuscita di materiale. Una volta completato il bordo, si prosegue con il riempimento della zona interna, con l'orientazione del filamento precedentemente fissata, e si procede con la realizzazione dello strato successivo. Solitamente il pezzo è prodotto con un'architettura regolare e le principali orientazioni utilizzate per la deposizione del filamento sono 0° , 90° , 45° e $+45^\circ/-45^\circ$, riportate in Figura 5.

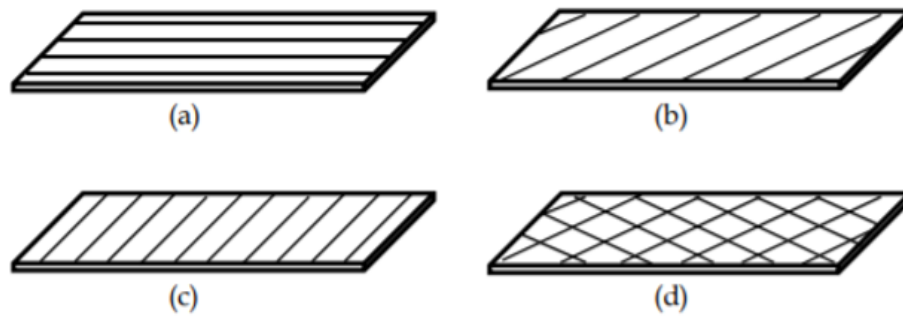


Figura 5: Illustrazione del parametro raster angle: a) orientazione di 0°; b) orientazione di 45°; c) orientazione di 90°; d) orientazione di +45°/-45°.

Questo parametro influenza fortemente la resistenza a trazione del pezzo finale a causa dell'anisotropia nelle proprietà meccaniche dello stampato determinata dalla direzionalità del processo di deposizione e crescita. Si è notato come la direzione del carico esterno rispetto alla direzione di stampaggio influenza in modo particolare la resistenza del materiale in quella direzione. Quando il filamento viene depositato nella stessa direzione di quella del carico esterno che verrà applicato, ovvero con un angolo di 0°, si sono registrati valori di resistenza meccanica più alti. Prendendo come esempio una prova di trazione, le fibre del filamento sono sottoposte ad un'azione longitudinale che non va a modificare i legami interni tra gli strati. Al contrario, con una orientazione di 90° rispetto al carico esterno si ha la rottura dei legami tra i singoli strati, generando quindi la peggior condizione possibile. In Figura 6 si riportano le considerazioni appena fatte.

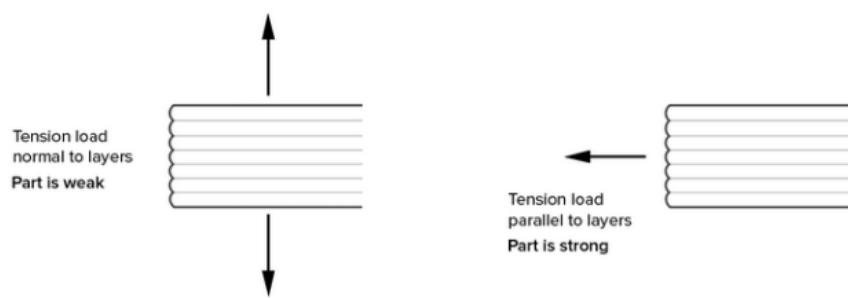


Figura 6: Direzioni del carico esterno rispetto all'orientazione degli strati.

Per rendere il materiale più isotropo possibile si tende spesso a realizzare pezzi con riempimento a +45°/-45°.

Infine, la scelta del raster angle influenza anche la tipologia della superficie di frattura del componente che si verifica lungo l'interfaccia tra una sezione e l'altra del pezzo o per

rottura dei filamenti stessi. In Figura 7 si riportano le tipologie di frattura che è possibile trovare con i diversi riempimenti.

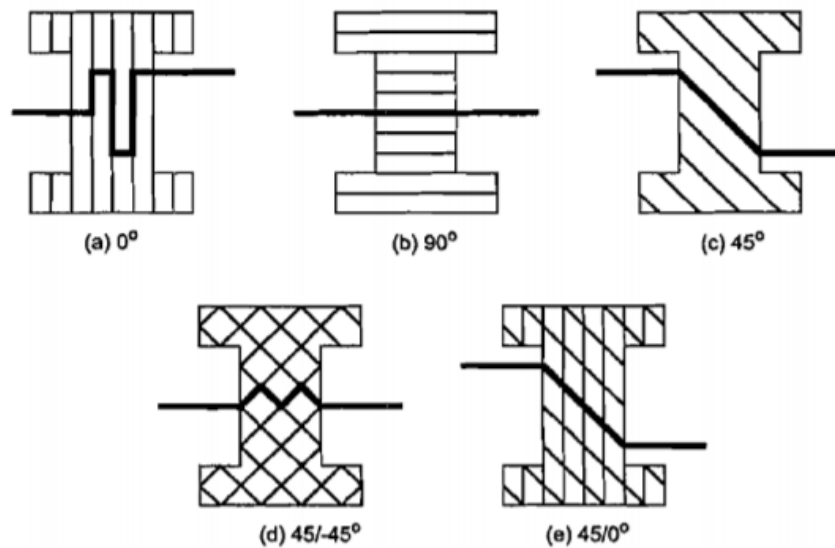


Figura 7: Tipologie di frattura in base all' architettura di riempimento ed ai valori di raster angle.

3) Direzione di crescita dei provini nel piano (*Building orientation*)

Per building orientation si intende come il pezzo è posizionato sulla piattaforma durante il processo di stampa e quindi la modalità con la quale viene costruito in riferimento ai tre assi X, Y, Z, come mostrato in Figura 8. Solitamente, per distinguere le diverse combinazioni con le quali uno stesso pezzo può essere costruito, si utilizza una coppia di lettere tra X, Y, Z. Osservando il riferimento mostrato in Figura 8 per la fabbricazione di provini per test di trazione, la prima lettera identifica la direzione parallela all'asse del provino. Al secondo posto si pone, invece, l'asse del riferimento cartesiano che, insieme al primo carattere, formano il piano in cui è contenuto il provino.

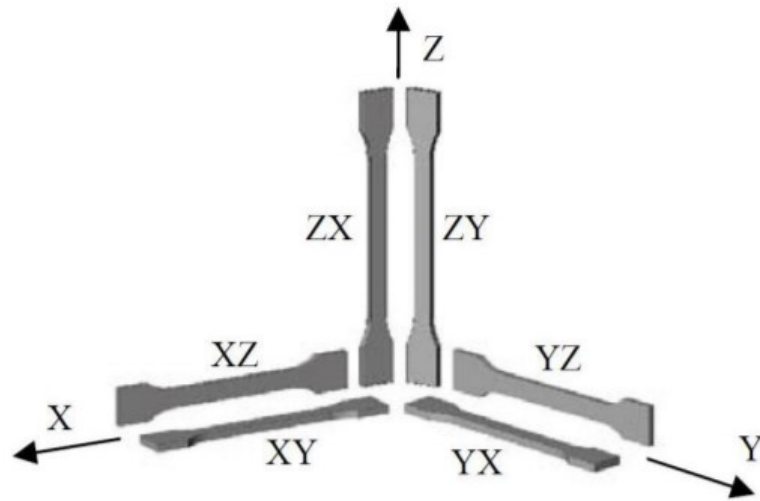


Figura 8: Disposizione dei provini nello spazio in funzione dell'orientazione dell'asse del provino rispetto alla direzione di crescita.

Come si nota dalla Figura 8, le modalità con cui è possibile costruire lo stesso pezzo sono molteplici e questo incide sulle proprietà meccaniche, sulla qualità superficiale e altre caratteristiche che possono risultare molto diverse tra loro. Questo fatto rende la direzione di crescita un parametro fondamentale da tenere in considerazione, in aggiunta all'orientazione del filamento.

In Figura 9 vengono riportate tutte le possibili combinazioni tenendo conto del raster angle e della building orientation.

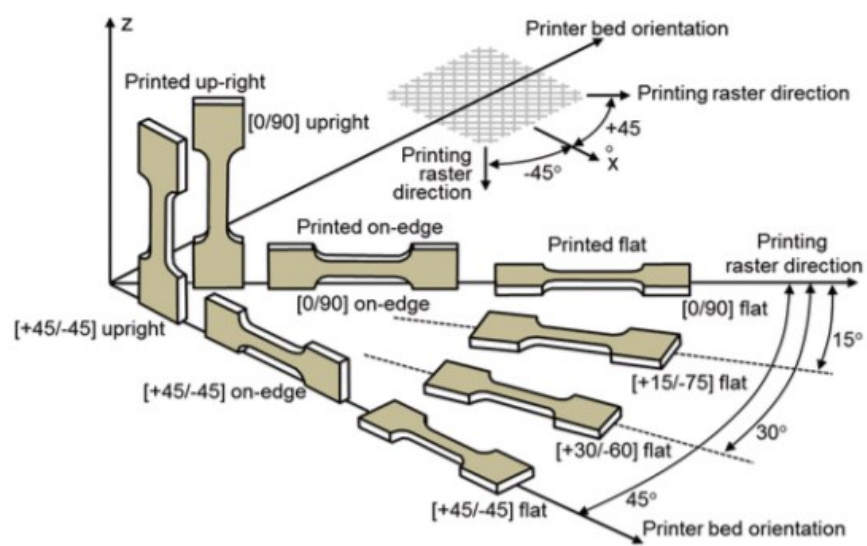


Figura 9: Rappresentazione delle orientazioni di crescita (flat, on edge, up-right).

4) Spessore degli strati (*Layer Thickness*)

Lo spessore dei layer rappresenta il principale responsabile della qualità estetica e della rugosità superficiale del pezzo. Esso dipende dalle dimensioni della testa dell'estrusore ed in parte dal tipo di materiale, ma può essere parzialmente controllato impostando lo spostamento in direzione Z del letto di deposizione.

Tanto minore è lo spessore del singolo layer e tanto più omogenea risulta la superficie laterale del pezzo. Per altezze del layer minori, la superficie è in grado di riprodurre meglio il disegno CAD, mentre per altezze maggiori la superficie risulta discontinua e a gradini (*staircase effect*, Figura 10). D'altra parte, uno spessore minore comporta un incremento nei tempi di costruzione (*building time*), che risultano quindi proporzionalmente più elevati.

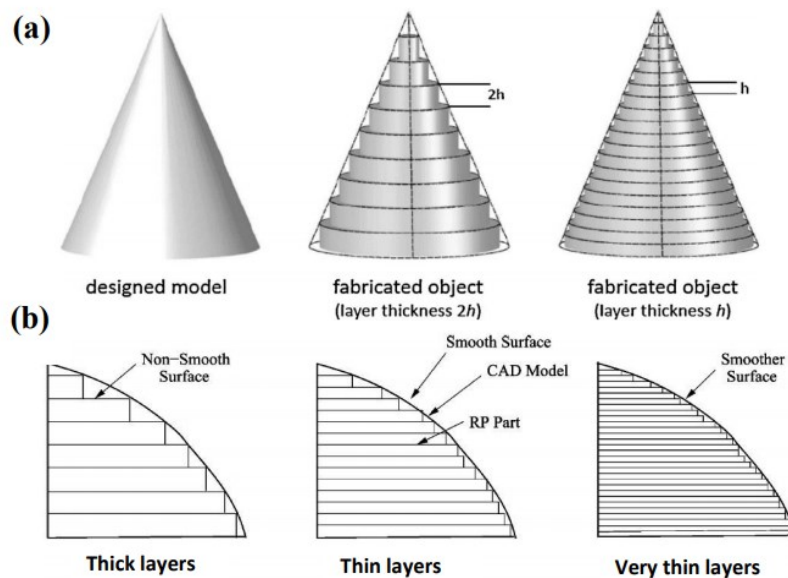


Figura 10: Effetto del numero di strati depositati e del layer thickness sulla riproducibilità di superfici piane (b) e curve (a).

Nel caso di geometrie più complesse, per evitare questi difetti ed avere un tempo di costruzione accettabile, si giunge ad un compromesso con l'*adaptive slicing*. Questo approccio consiste nell'utilizzo di spessori variabili con la curvatura: strati più sottili nelle zone più curve e strati più spessi nelle zone più planari.

Se l'effetto dello *staircase* si verifica a causa di un impreciso processo di conversione del file CAD in STL, bisogna compensarlo attraverso un'opportuna scelta del layer thickness e orientando l'oggetto in maniera ottimale durante la fabbricazione.

La qualità superficiale e la rugosità influenzano direttamente le proprietà ad usura dell'oggetto. L'aumento dello spessore dello strato riduce la resistenza ad usura in quanto un minor numero di strati comporta un numero minore di step di rifusione, accentuando maggiormente i fenomeni di distorsione termica con una tendenza maggiore alla presenza di vuoti, a legami interfacciali deboli e quindi a una minor resistenza all'usura.

La formazione di vuoti, che si vengono a creare tra gli strati di materiale durante la stampa, è il difetto più comune che si può presentare con questa tecnologia. Questo fenomeno comporta proprietà meccaniche più basse e un aumento dell'anisotropia del materiale. Il comportamento anisotropo, ovvero quello per cui le proprietà fisiche e meccaniche non sono uguali in tutte le direzioni, è determinato dalla diversa microstruttura del materiale in ogni strato.

5) Air Gap

L'air gap è la distanza tra due filamenti adiacenti di uno stesso strato ed è quello che più incide sulle porosità interne e sulle proprietà meccaniche dello stampato. Minore è il valore di questo parametro, più densa risulta la struttura e quindi più elevata la resistenza meccanica. Questo a discapito dei tempi di produzione che sono più lunghi, in quanto è richiesta una maggior percentuale di riempimento.

Da ciò si evince quindi che l'air gap è un parametro che dipende in maniera diretta da altri aspetti come il modello e la densità di riempimento.

La Figura 11 riporta alcuni modelli di provini di trazione con differente percentuale di riempimento.

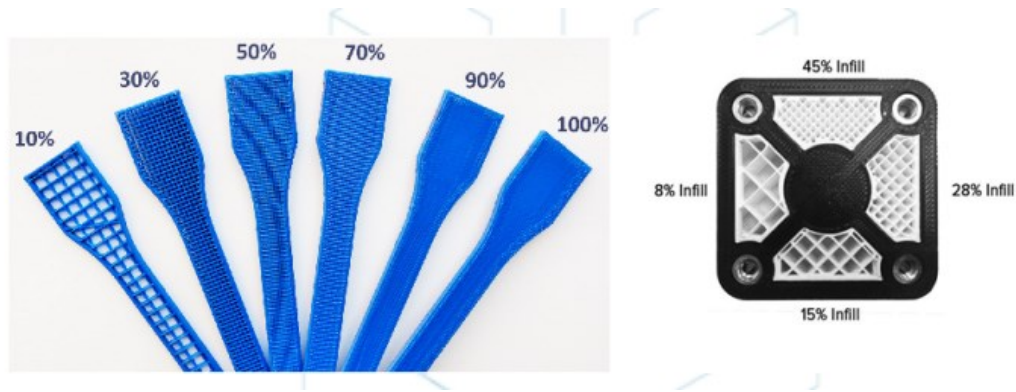


Figura 11: Differenti percentuali di riempimento

6) Temperatura di estrusione e del letto di stampa (*Extrusion and Bed Temperature*)

La temperatura di estrusione e quella del letto di stampa hanno particolare influenza sull'adesione tra gli strati. Infatti, aumentando la temperatura di estrusione, che deve essere maggiore della temperatura di fusione del materiale termoplastico, si rende più facile la fuoriuscita del filamento dall'ugello estrusore. La maggior fluidità del polimero aumenta l'area di interfaccia tra gli strati portando ad una notevole diminuzione dei vuoti e quindi ad un incremento delle proprietà meccaniche. Se la temperatura dell'estrusore è troppo bassa il flusso e la velocità di stampa diminuiscono e il legame tra gli strati risulta debole. Una temperatura troppo alta, invece, danneggia l'accuratezza delle dimensioni dello stampato in quanto si rende più facile il flusso del polimero che risulta fuso.

È importante scaldare anche la piattaforma di stampa per creare un gradiente termico opportuno che riesca a garantire una buona forza di adesione tra il primo strato e la superficie del letto di stampa [2]. La differenza di temperatura tra il filamento appena estruso e il letto non deve essere troppo ampia per evitare di avere una velocità di raffreddamento troppo elevata che potrebbe causare danni all'adesione interfacciale. Al contrario, un raffreddamento troppo lento potrebbe causare una diffusione eccessiva del fuso e quindi una riduzione della qualità superficiale.

7) Velocità di estrusione (*Extrusion Rate*)

La velocità di estrusione ottimale dipende dal tipo di materiale che si sta trattando. Si è osservato, tuttavia che con l'aumento della velocità di stampa il legame tra i filamenti si riduce, a causa della mancanza di tempo per la plastificazione del polimero [4].

4.2 FDM DI MATERIALI BIOCOSPOSITI A FIBRA CORTA IN MATRICE DI PLA

Come riporta l'articolo *"A review of 3D and 4D printing of natural fibre biocomposites"* [9], le proprietà ottenute con la FDM di materiali biocompositi sono molto minori rispetto a quelle di altre lavorazioni a causa di diversi fattori:

- Il basso contenuto di fibra (generalmente minore del 30% in peso) per mantenere bassa la viscosità. I filamenti con un contenuto di fibra più elevato hanno difficoltà a fluire uniformemente attraverso l'ugello e generano parti stampate che non sono riempite in modo uguale con il materiale. Al contrario, una viscosità troppo bassa favorisce problemi di deformazione e contrazione durante la stampa 3D.
- Il basso rapporto d'aspetto delle fibre ($L/d < 10$) crea una superficie interfacciale piccola. Un rapporto d'aspetto del rinforzo più basso del valore critico implica che il trasferimento del carico all'interfaccia fibra/matrice non è efficiente.
- Le moderate proprietà meccaniche delle fibre selezionate come rinforzo. Come menzionato precedentemente, le fibre naturali hanno proprietà meccaniche differenti a seconda della loro microstruttura e composizione biochimica. Le fibre che hanno un potenziale più elevato come rinforzo per compositi sono quelle di canapa e lino.
- L'elevata porosità del prodotto stampato. Questo difetto è attribuito all'effetto combinato della bassa pressione esercitata tra gli strati durante il processo di stampa e della temperatura eterogenea nelle differenti regioni della parte stampata. La porosità del biocomposito stampato è più alta di quella del filamento usato e aumenta con il contenuto della fibra. Per diminuire la porosità si può essiccare la fibra a vuoto prima della stampa o controllare il grado di umidità e la temperatura durante il processo di stampa.

Gli autori di *"A Review of 3D/4D Printing of Poly-Lactic Acid Composites with Bio-Derived Reinforcements"* [4] hanno riportato diversi metodi che si possono adottare per migliorare le proprietà degli NFRC con matrice di PLA, analizzando le diverse modifiche che si possono apportare prima, durante o dopo la stampa.

Prima della stampa vengono introdotte modifiche a livello dei materiali per migliorare il legame di interfaccia tra la matrice di PLA e i rinforzi bioderivati. La simmetria imperfetta

delle catene molecolari del polimero influenza l'abilità di diffusione e la sua cristallinità portando ad un debole legame tra gli strati stampati e quindi a basse proprietà meccaniche. A questo proposito si possono aggiungere plastificanti per migliorare la cristallinità e le proprietà meccaniche del PLA, diminuendo il grado di porosità. In alternativa si possono aggiungere componenti di PLA sintetici a basso peso molecolare che diffondono più velocemente nell'interfaccia tra i filamenti durante la deposizione degli strati, migliorando così il legame tra gli strati.

Durante la stampa i fattori che influenzano le proprietà meccaniche del prodotto stampato 3D sono l'orientazione di costruzione, la temperatura di estrusione e il raster angle. Un'elevata temperatura di estrusione migliora l'adesione tra matrice e fibra. Non deve essere troppo alta perché si potrebbe degradare la fibra a causa della riduzione di stabilità termica dell'emicellulosa e della lignina. L'adesione tra gli strati è debole perché il PLA non mantiene per molto tempo la temperatura di fusione impedendo così la completa diffusione delle molecole d'interfaccia e la completa fusione tra due filamenti adiacenti. Importantissima quindi è la velocità di raffreddamento: se troppo bassa il prodotto ha una povera qualità superficiale, se troppo alta si ha la diminuzione della diffusione superficiale e legami interfacciali deboli.

Dopo la stampa, per ridurre le eventuali tensioni residue, causate dai cambiamenti della struttura cristallina del PLA, e per incrementare la cristallinità del componente stampato, si ricorre alla ricottura: il materiale viene posto nuovamente a riscaldamento e mantenuto sopra o vicino alla temperatura T_g e poi fatto raffreddare lentamente. In questo modo si ridistribuiscono le tensioni e si incrementa la cristallinità, con conseguente miglioramento di resistenza e rigidità. Tuttavia, se non controllata, la ricottura può causare la deformazione della parte finita, variandone le dimensioni ed è quindi un fattore significativo da tenere in considerazione.

4.3 FDM DI COMPOSITI IBRIDI

La stampa 3D permette di creare in breve tempo e in maniera più semplice ed efficace, dunque meno costosa, nuove tipologie di materiali costituite dall'unione di materiali diversi tra loro, chiamati *compositi ibridi*. I materiali che li compongono possono essere a loro volta dei compositi, oppure dei polimeri puri, come PLA o ABS.

Essi possono essere sviluppati con strutture diverse, ma quella che è interessata da più ricerche è la cosiddetta "*struttura Sandwich*", caratterizzata da due basi esterne (*Skins*) e, compresa tra queste, da una parte interna (*Core*) che può assumere diverse geometrie. I Sandwich di maggior interesse sono quelli in cui la parte interna è formata da celle vuote.

Si intende comprendere se con questa nuova configurazione si riesce ad ottenere una netta riduzione di peso, senza peggioramenti significativi delle proprietà meccaniche.

Le proprietà meccaniche di un sandwich non dipendono solo dai materiali da cui è costituito, ma anche dalla forma delle celle del nucleo. Gli autori dell'articolo "*3D printing of composite sandwich structures using carbon fiber and fiber tension*" [10], hanno evidenziato come sandwich con celle a rombo siano in grado di ottenere proprietà meccaniche superiori.

Tuttavia, la forma delle celle comunemente usata è quella esagonale che dà origine a strutture a nido d'ape (*Honeycomb*). Questa scelta è dovuta alla minor densità del nucleo e quindi a una leggerezza più elevata in confronto a tutti gli altri tipi di riempimento.

Un ulteriore fattore che influenza le proprietà finali dell'ibrido è la capacità dei costituenti di aderire tra loro all'interfaccia tra basi e nucleo. Gli autori dell'articolo "*3D FDM production and mechanical behavior of polymeric sandwich specimens embedding classical and honeycomb cores*" [11] hanno analizzato il differente comportamento a flessione di Sandwich costituiti da un unico materiale (PLA) e da sandwich ibridi, costituiti da due materiali diversi per nucleo (PLA) e basi (ABS). I ricercatori hanno riscontrato delle proprietà inferiori per i provini ibridi, a causa della scarsa aderenza tra i due materiali.

5. LIFE CYCLE ASSESSMENT (LCA)

Il Life Cycle Assessment è un metodo che permette di valutare gli impatti ambientali determinati dallo sviluppo di un prodotto.

Questa tecnica si concentra sulla determinazione del consumo di energia e della quantità di materiale necessari per la realizzazione di un prodotto.

Esistono diversi approcci per sviluppare quest'analisi:

- “dalla culla alla tomba” (cradle-to-grave) è l'approccio più completo e considera tutte le fasi della vita del prodotto, a partire dall'acquisizione delle materie prime fino ai processi di smaltimento;
- “dalla culla al cancello” (cradle-to-gate) prende in considerazione tutte le fasi fino all'ottenimento del prodotto, escludendo quindi il fine vita di quest'ultimo;
- “dal cancello al cancello” (gate-to-gate) si riferisce unicamente al processo produttivo dell'oggetto.

In generale, l'analisi LCA si basa su quattro fasi:

1. Definizione dell'obiettivo: si definisce la motivazione per cui viene fatta l'analisi e si individuano i “confini del sistema”, ovvero si elencano le fasi e i processi che vengono inclusi nell'analisi.
2. Inventario (Life Cycle Inventory): si raccolgono i dati di input e di output per tutte le fasi nei confini del sistema.
3. Valutazione degli impatti (Life Cycle Impact Assessment, LCIA): si valutano gli impatti ambientali sulla base delle informazioni ottenute dall'analisi dell'inventario.
4. Risultati e interpretazione.

Esistono diverse categorie d'impatto, ma le più usate sono:

- *Global Warming Potential* (GWP): è espressa in kg CO₂ eq. e quantifica le emissioni di gas serra nell'atmosfera.

- *Cumulative Energy Demand (CED)*: è espressa in MJ e quantifica il complessivo utilizzo di energia da risorse rinnovabili e non rinnovabili durante le fasi di produzione nei confini di sistema.

6. MATERIALI E PROCEDURE SPERIMENTALI

Con la FDM sono stati realizzati sia i provini tradizionali che quelli ibridi e a *Sandwich*.

I provini di trazione sono stati sviluppati con tutti i materiali di interesse per questa trattazione. Quelli in materiale ibrido sono stati sviluppati unendo il Carbon-PLA e l'Hemp-PLA.

I provini di flessione sono stati realizzati solo in PLA, Carbon-PLA e Hemp-PLA.

I provini con struttura a *Sandwich*, da testare a piegatura, sono stati creati unicamente in Carbon-PLA.

Una volta sottoposti alle rispettive prove, si sono elaborati i dati e analizzate al microscopio le sezioni di rottura.

5.1 Stampante e dimensionamento dei provini

I provini sono stati progettati tramite il programma CAD *Rhinoceros*, salvati in formato *.stl* e stampati con due macchine differenti, entrambe con ugelli dal diametro di 0,4 mm:

- *MakerBot Replicator 2X* a doppio estrusore
- *Roboze*.

Provini di trazione

Tutti i provini di trazione sono stati stampati con i singoli strati di spessore pari a 0,2 mm e sono stati dimensionati secondo il Tipo IV della normativa *ASTM D638-22* per i materiali plastici:

- Spessore: 3,2 mm
- Lunghezza della parte interessata: 33 mm
- Larghezza della parte interessata: 6 mm
- Lunghezza totale: 115 mm
- Larghezza totale: 19,1 mm

Il PLA e il Carbon-PLA sono stati stampati sia con riempimento a 0°, sia con uno a +/-45°. Al contrario, i biocompositi sono stati stampati unicamente con riempimento longitudinale.

I provini di materiale ibrido sono stati realizzati con un riempimento unicamente a $\pm 45^\circ$ alternando gli strati di materiale a due a due.

Provini di flessione

Per le prove di piegatura sono stati considerati il PLA, il Carbon-PLA e l'Hemp-PLA.

Anche in questo caso, i provini dei primi due materiali sono stati stampati con entrambe le tipologie di riempimento, mentre quelli in Hemp-PLA solo a 0° .

Tutti i provini per la prova di piegatura sono stati realizzati con i singoli strati di spessore pari a 0,2 mm e sono stati dimensionati seguendo la normativa *ASTM D790-17* per le plastiche rinforzate:

- Spessore: 2 mm
- Lunghezza: 80 mm
- Larghezza: 12,7 mm

Provini Sandwich

Le strutture *Sandwich*, unicamente in Carbon-PLA, sono state sviluppate con basi riempite totalmente a $\pm 45^\circ$ e un nucleo costituito da celle esagonali. Come nei casi precedenti, lo spessore dei singoli strati è stato fissato a 0,2 mm. Per il dimensionamento è stata presa di riferimento la normativa *ASTM C393-20*:

- Spessore totale (t): 5 mm (1 mm per le basi e 3 mm per il nucleo a honeycomb)
- Lunghezza dello span di supporto (s): 68 mm
- Lunghezza totale(l): 122,17 mm
- Larghezza (w): 26,4 mm
- Spessore dei lati delle celle: 0,8 mm

Queste dimensioni sono state attribuite in modo da avere $2t < w < 6t$, $w < s/2$, $l = s + 50\text{mm}$.

In Figura 12 si può osservare la struttura esagonale del nucleo.

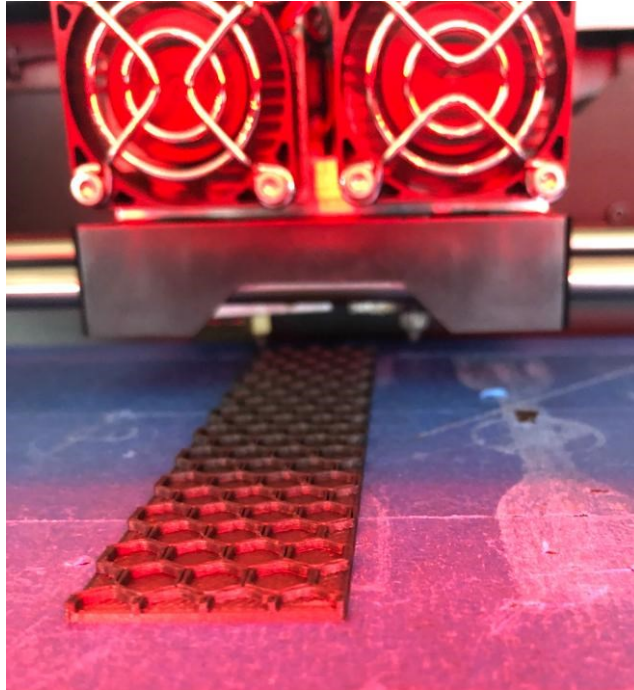


Figura 12: Struttura esagonale del nucleo del Sandwich

6.2 Filamenti

6.2.1 Filamento di PLA

Parametri consigliati dal fornitore (*Filoprint*):

- Temperatura di stampa: 205°C-225°C
- Temperatura del letto di stampa: 0°C-70°C
- Velocità di stampa: 30 mm/s – 80 mm/s

Sono stati sviluppati tre provini di trazione con raster angle di 0°:

	Temperatura di estrusione	Velocità di estrusione	Temperatura del letto
PLA 1	210°C	50 mm/s	60°C
PLA 2	225°C	40 mm/s	60°C
PLA 3	225°C	40 mm/s	60°C

Visti i soddisfacenti risultati ottenuti con la stampa dei provini di trazione, si è deciso di mantenere costanti i parametri di stampa. Dunque, tutti i provini di piegatura sono stati stampati con:

- Temperatura di estrusione: 225°C
- Temperatura del letto: 60°C
- Velocità di stampa: 40 mm/s

I tre provini di trazione e di flessione con riempimento a +/-45° sono stati realizzati con:

- Temperatura di estrusione: 200°C
- Temperatura del letto: 60°C
- Velocità di stampa: 50 mm/s

6.2.2 Filamento di Carbon-PLA

Formato da una matrice di PLA e il 15% di polvere di carbonio riciclato che funge da rinforzo (PLA HTPLA CARBONIO). Il fornitore (*Filoprint*) consiglia i seguenti parametri:

- Temperatura di stampa: 220°C - 250°C
- Temperatura del letto: 60°C – 80°C
- Velocità di stampa: 30 mm/s – 70 mm/s

Con questo materiale sono stati sviluppati sei provini di trazione a 0°:

	Temperatura di estrusione	Temperatura del letto	Velocità ai bordi	Velocità per la parte interna
Carbon-PLA 1	200°C	60°C	20 mm/s	50 mm/s
Carbon-PLA 2	200°C	60°C	20 mm/s	50 mm/s
Carbon-PLA 3	200°C	60°C	20 mm/s	50 mm/s
Carbon-PLA 4	210°C	60°C	40 mm/s	40 mm/s
Carbon-PLA 5	210°C	60°C	20 mm/s	30 mm/s
Carbon-PLA 6	210°C	60°C	50 mm/s	50 mm/s

Si è notato che aumentando la temperatura di estrusione e la velocità di stampa, la deposizione del filamento peggiora e si crea una superficie irregolare e frastagliata (Figura 13).

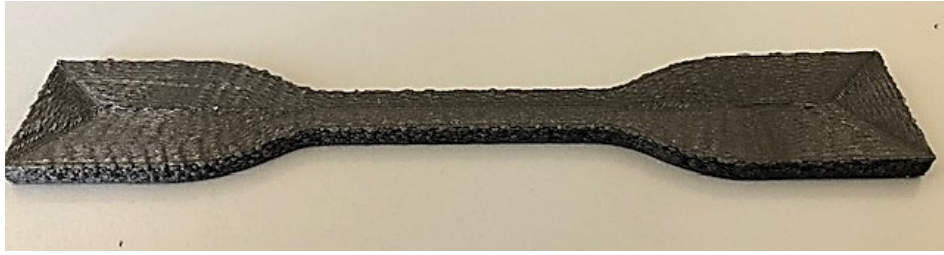


Figura 13: Effetto dell'elevata temperatura di stampa (Carbon-PLA 6)

Tuttavia, visti i soddisfacenti risultati ottenuti con i parametri del provino Carbon-PLA 1, si è deciso di stampare tre provini di flessione mantenendo i parametri costanti. Dunque:

- Temperatura di estrusione: 200°C
- Temperatura del letto: 60°C
- Velocità ai bordi: 20 mm/s
- Velocità per la parte interna: 50 mm/s

Per i provini di trazione a +/-45° sono stati impostati i seguenti parametri:

- Temperatura di estrusione: 200°C
- Temperatura del letto: 60°C
- Velocità di estrusione: 50 mm/s

Con questi stessi parametri sono stati realizzati anche i provini di piegatura con struttura a *Sandwich* costituiti unicamente da Carbon-PLA.

6.2.3 Filamento di Hemp-PLA

Costituito da una matrice di PLA rinforzata dal 30% di fibre di canapa (*PLA HBP CANAPA*). Il fornitore (*Filoprint*) consiglia i seguenti parametri per stampanti con ugelli da 0,4 mm:

- Temperatura di stampa: 190°C – 195°C
- Temperatura del letto: 20°C – 40°C
- Velocità di stampa: 20 mm/s per il bordo esterno; 40 mm/s per il bordo interno; 80 mm/s per la parte interna

In questo caso con la *Makerbot Replicator 2x* sono stati stampati provini di trazione con parametri diversi:

	Temperatura di estrusione	Temperatura del letto	Velocità ai bordi e primo strato	Velocità interna e strati restanti
Hemp-PLA 1	195°C	40°C	20 mm/s	40 mm/s
Hemp-PLA 2	195°C	40°C	15 mm/s	30 mm/s
Hemp-PLA 3	205°C	40°C	20 mm/s	40 mm/s

Per questi provini si sono presentati due problemi: una pessima retraction dell'estrusore che ha continuato a estrudere in zone in cui non era richiesto materiale e un'estrusione irregolare, sempre più scarsa all'aumentare del numero degli strati.

In Figura 14 si riporta un provino in Hemp-PLA in cui è evidente l'effetto della retraction non ottimale dell'ugello. Si individua infatti la presenza di una striscia di materiale in eccesso che viene depositata durante il passaggio da una testa all'altra del provino.



Figura 14: Effetto della retraction

A questo proposito, per i tre provini di piegatura si è deciso di aumentare la retraction dell'estrusore fino a 2,5 mm e si sono mantenuti gli stessi parametri utilizzati per il provino di trazione Hemp-PLA 3. Dunque:

- Temperatura di estrusione 205°C
- Temperatura letto: 40°C
- Velocità ai bordi e per il primo strato: 20 mm/s
- Velocità per la parte interna e tutti gli altri strati: 40 mm/s.

Con la stampante *Roboze* sono stati realizzati tre provini di trazione con riempimento longitudinale con i seguenti parametri:

- Temperatura di estrusione: 205°C
- Temperatura del letto: 40°C
- Velocità di estrusione per i bordi: 20 mm/s
- Velocità di estrusione interna: 40 mm/s

6.2.4 Filamento di Wood-PLA

Costituito da una matrice di PLA rinforzata da fibre di legno riciclato (*PLA LAYWOOD META5 LEGNO BALZA*). Il fornitore (*Filoprint*) consiglia i seguenti parametri di stampa:

- Temperatura di stampa: 235°C – 250°C
- Temperatura del letto: 50°C – 60°C
- Velocità di stampa: 40 mm/s

Sono stati stampati tre provini di trazione con la stampante 3D *Roboze*, utilizzando i seguenti parametri:

- Temperatura di stampa: 220°C
- Temperatura del letto: 50°C
- Velocità di stampa: 40 mm/s

6.3 Prova di trazione

I provini sono stati sottoposti a prova di trazione secondo la normativa *ASTM D638-22* utilizzando la macchina universale *MTS 647 Hydraulic Wedge Grip* (Figura 15). Gli afferraggi tra la macchina e il provino sono stati fatti con clamping ad aria compressa. La velocità di traslazione della testa inferiore è stata impostata a 2 mm/min seguendo le direttive della normativa. È stato utilizzato un estensometro monoassiale *MTS* necessario per rilevare la deformazione e derivare il modulo di elasticità.

I dati registrati sono stati elaborati tramite Excel ottenendo i risultati riportati nel capitolo successivo.

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*.

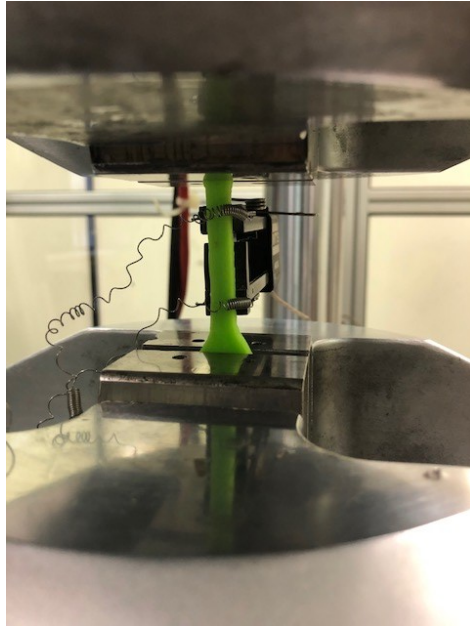


Figura 15: Prova di trazione per un provino di PLA

6.4 Prova di flessione

I provini di flessione sono stati testati con prove di piegatura a tre punti secondo la normativa *ASTM D790-17* con la macchina universale *MTS 810* con il rullo di carico e quelli di supporto aventi un diametro di 10 mm. Il support span, ovvero la distanza tra i centri dei rulli di supporto, è stato impostato pari a 68 mm. La velocità di movimento è stata fissata a 0,996 mm/min secondo le indicazioni della normativa. I dati registrati sono stati elaborati tramite Excel ottenendo i risultati riportati nel capitolo successivo.

Per tutte le prove di trazione sono stati calcolati la tensione massima a rottura e il modulo di elasticità secondo la normativa *ASTM D790-17*.

7. RISULTATI

7.1 Prove di trazione

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*.

7.1.1 PLA

In Figura 16 si riportano le curve ottenute dai provini di trazione in PLA con raster angle pari a 0° e in Tabella 1 i valori delle grandezze di interesse.

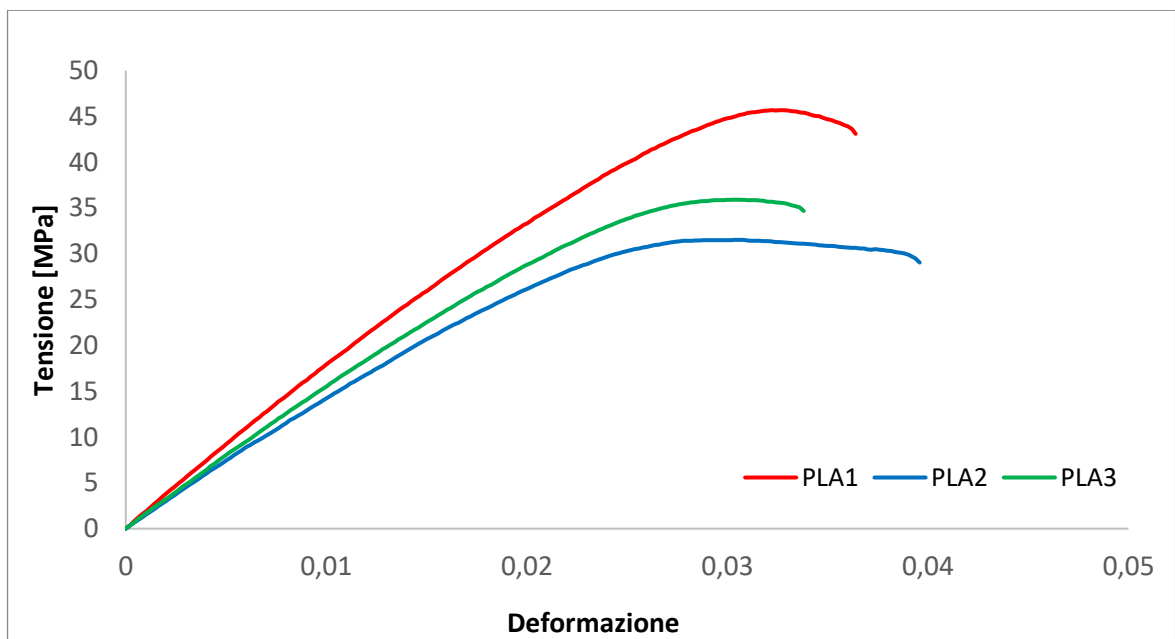


Figura 16: Prove di trazione del PLA (0°)

	Temperatura di stampa [°C]	Velocità di stampa [mm/s]	Tensione massima [MPa]	Modulo di elasticità [MPa]	Snervamento [MPa]
PLA 1	210	50	45,676	3036,6	9,3805
PLA 2	225	40	31,519	2257,7	8,562
PLA 3	225	40	35,915	2402,4	9,368

Tabella 1: Risultati PLA (0°)

Come si può notare, c'è una sostanziale differenza tra i valori del primo provino e degli altri due. Analizzando la sezione al microscopio ottico si evince che questa differenza è dovuta alla presenza di vuoti causati da problemi di stampa, come riportato in Figura 17.

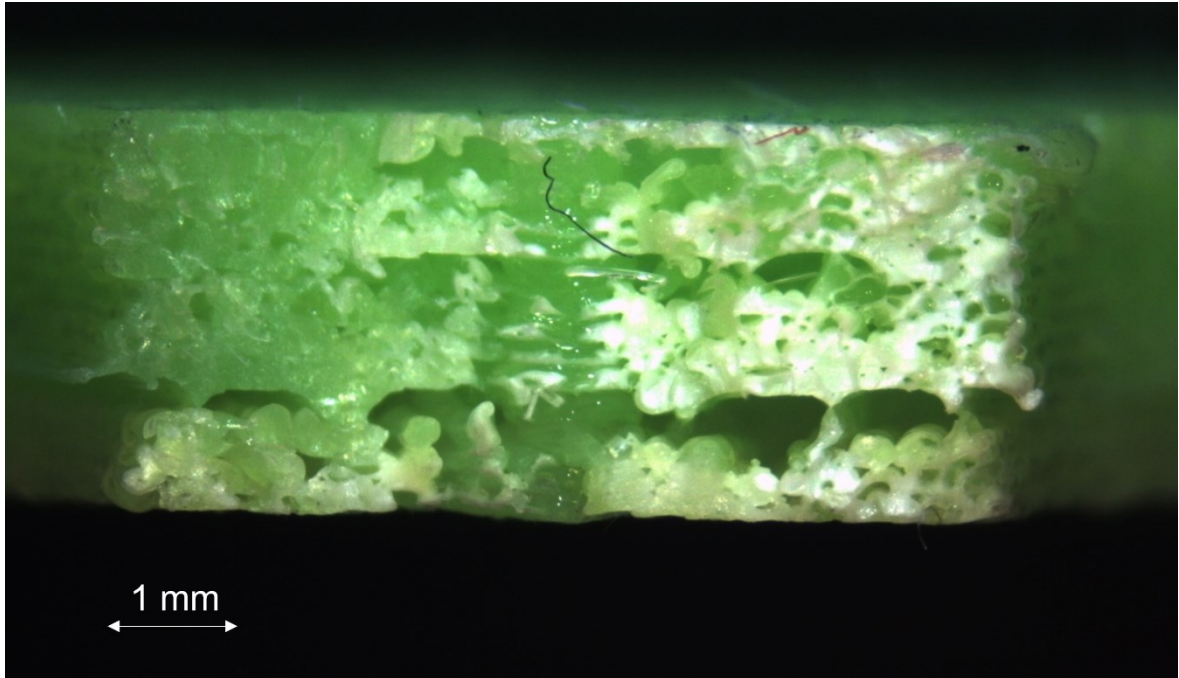


Figura 17: Sezione di rottura del provino PLA 3 (10x)

Per i provini di trazione stampati con un riempimento di $\pm 45^\circ$ si sono invece ottenuti i seguenti risultati (Figura 18, Tabella 2):

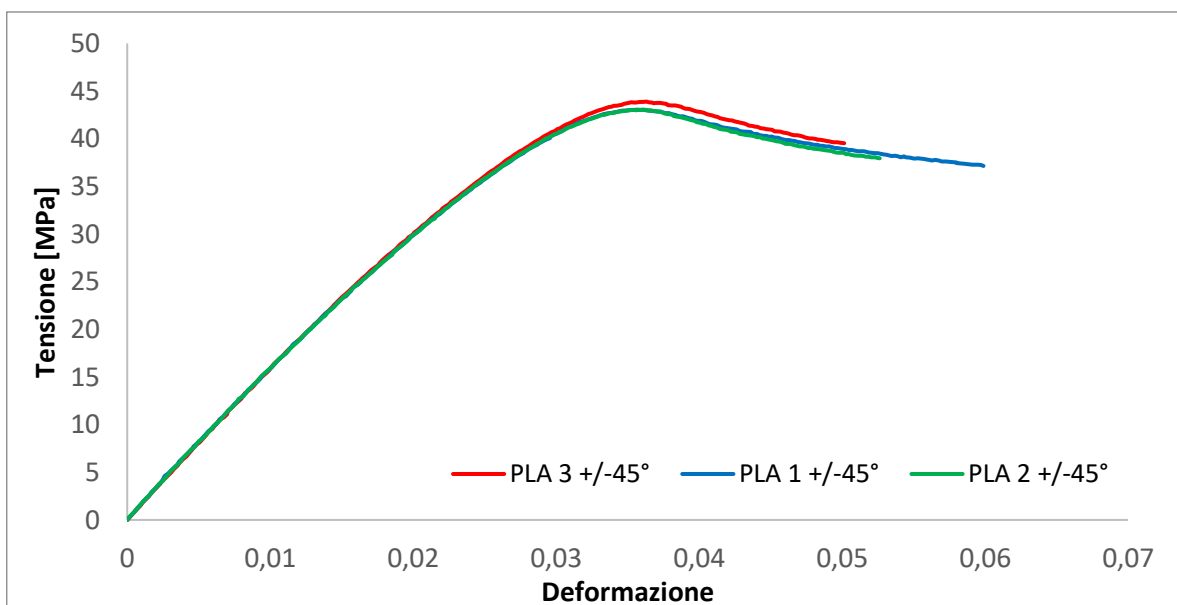


Figura 18: Prove di trazione PLA ($\pm 45^\circ$)

	Temperatura di stampa [°C]	Velocità di stampa [mm/s]	Tensione massima [MPa]	Modulo di elasticità [MPa]	Snervamento [MPa]
PLA 1 +/- 45°	200	50	43,05		
PLA 2 +/- 45°	200	50	43,03	2570,5	8,817
PLA 3 +/- 45°	200	50	43,891	2549,6	8,751

Tabella 2: Risultati PLA (+/-45°)

Il modulo di elasticità e lo snervamento per il primo provino non sono stati calcolati in quanto durante la prova non era stato azzerato l'estensometro monoassiale.

Facendo un confronto tra due provini a riempimento diverso (Figura 19), si nota che effettivamente quelli stampati parallelamente alla direzione di carico possiedono una tensione massima e una rigidità maggiore di quelli dell'altra categoria. Questo risultato concorda con ciò che si trova in letteratura a riguardo, ovvero che le prestazioni migliori si ottengono quando è presente un angolo di 0° tra la direzione di carico e quella di stampa dei filamenti.

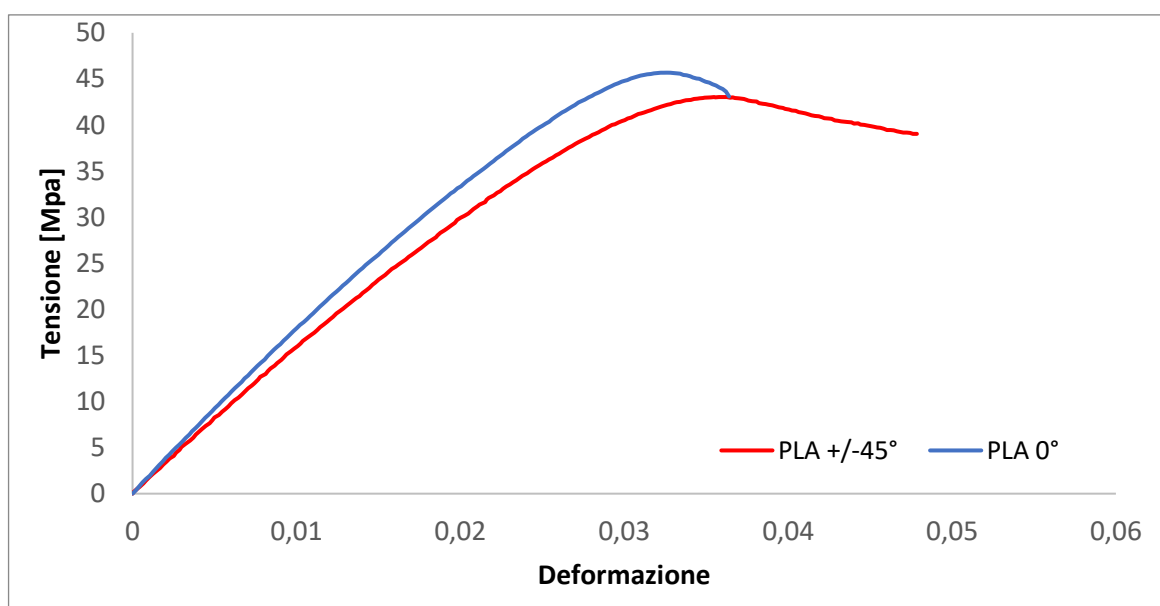


Figura 19: Confronto tra le diverse direzioni di riempimento.

7.1.2 Carbon-PLA

Di seguito, in Figura 20 e in Tabella 3, si riportano i risultati ottenuti dai provini di trazione in Carbon-PLA stampati con raster angle pari a 0°.

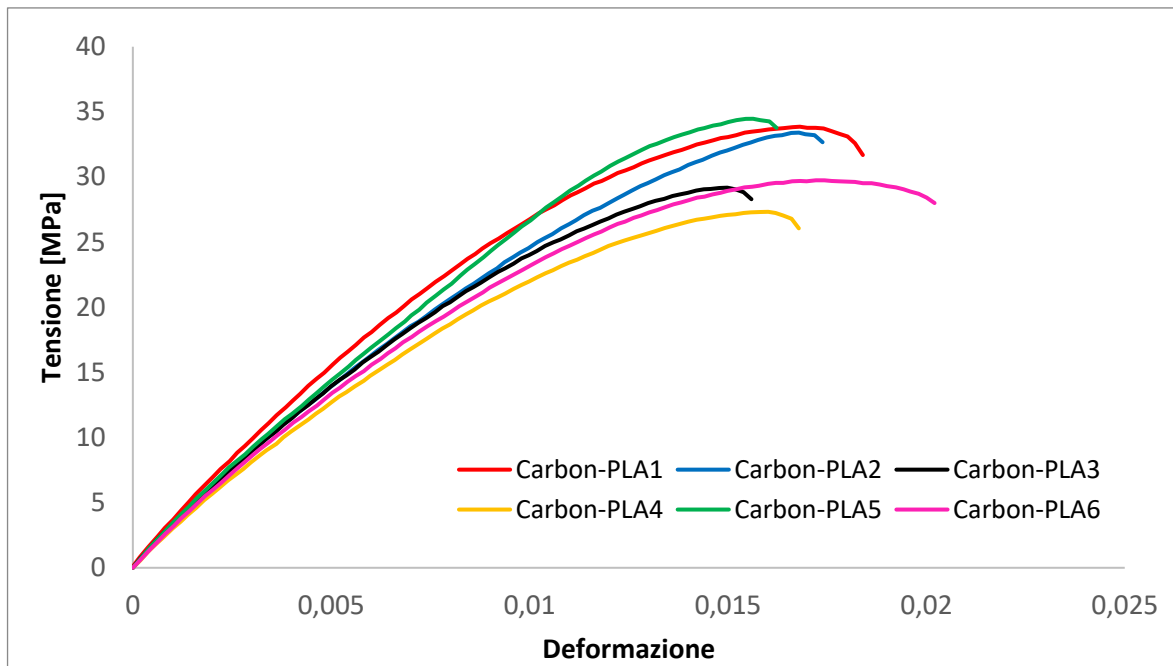


Figura 20: Prove di trazione Carbon-PLA (0°)

	Temperatura di stampa [°C]	Velocità di stampa [mm/s]	Tensione massima [MPa]	Modulo di elasticità [MPa]	Snervamento [MPa]
Carbon-PLA 1	200	20-50	33,86	5209,4	15,308
Carbon-PLA 2	200	20-50	33,407	4807,1	13,423
Carbon-PLA 3	200	20-50	29,18	4667,1	13,881
Carbon-PLA 4	210	40	27,328	4329,8	12,318
Carbon-PLA 5	210	20-30	34,469	5148,6	13,2713

Carbon-PLA	210	50	29,747	4646,7	12,667
6					

Tabella 3: Risultati Carbon-PLA (0°)

Facendo un confronto con i dati dei provini di PLA puro stampati allo stesso modo (Figura 21), è possibile rendersi conto di come la polvere di carbonio aumenti il modulo di elasticità e quindi la rigidità del materiale. Tuttavia, si può osservare che la presenza del rinforzo infragilisce il materiale, che raggiunge il punto di rottura per valori di deformazione pari circa alla metà di quelli del PLA.

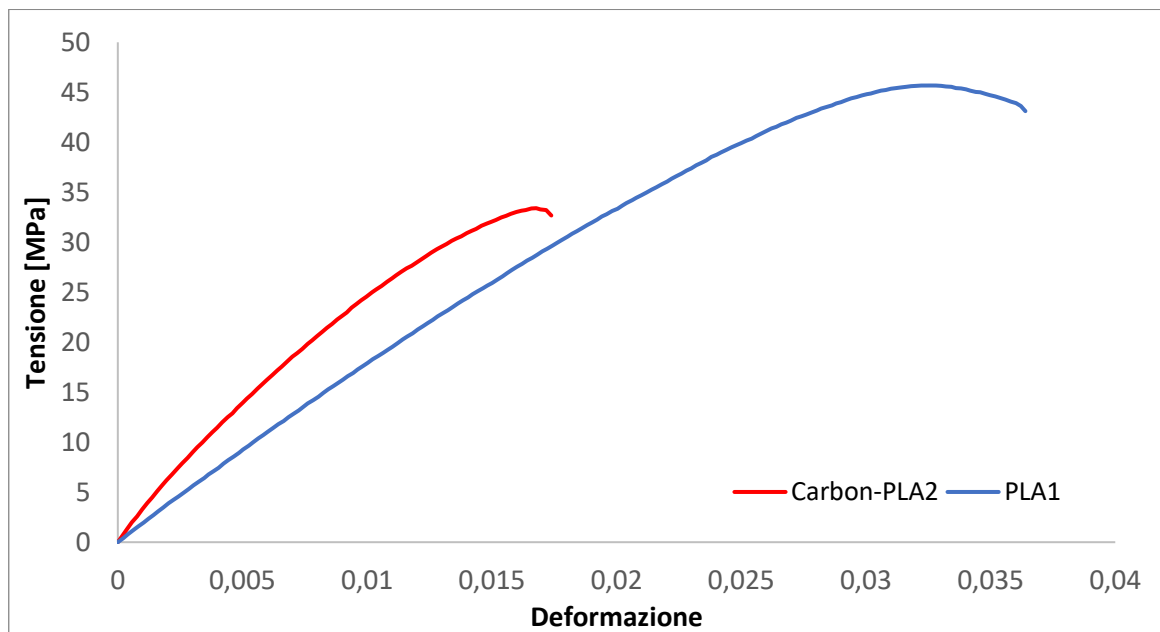


Figura 21: Confronto tra Carbon-PLA e PLA

Inoltre, è possibile notare che i provini di materiale composito raggiungono la rottura per valori di tensione decisamente minori rispetto a quelli di puro PLA.

Si osserva inoltre che la rottura si verifica nei pressi della testa dei provini, come riportato in Figura 22. Dunque, si è deciso di analizzare al microscopio ottico la sezione interessata.

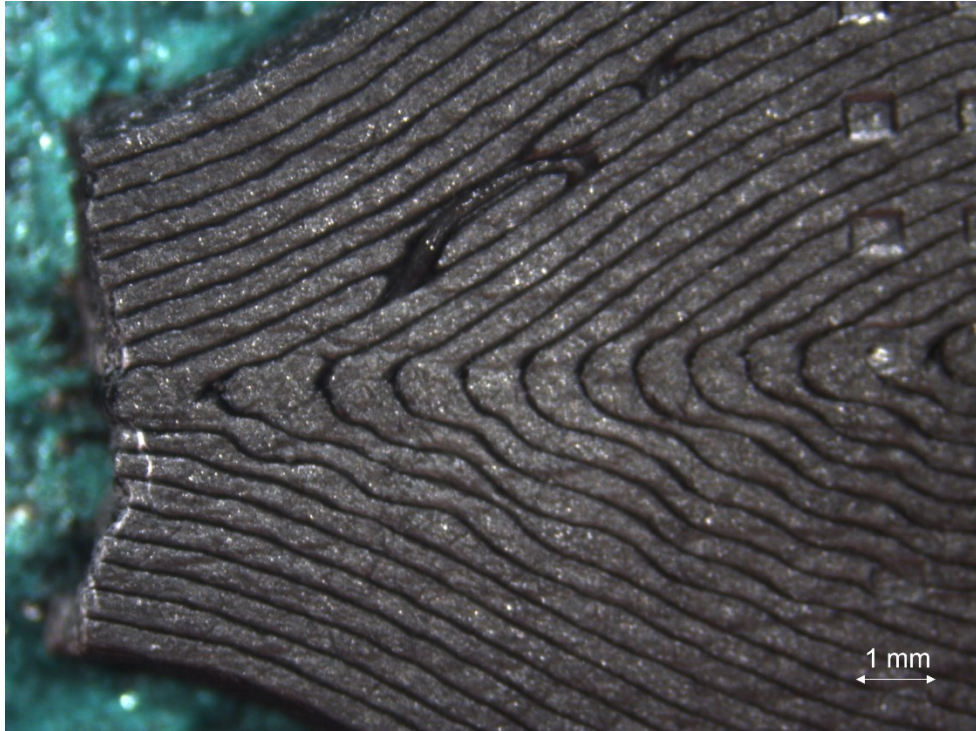


Figura 22: Zona di frattura del provino Carbon-PLA1 (8x)

Dalla Figura 23 si può osservare la presenza di un grosso vuoto che riduce la sezione resistente e provoca prestazioni peggiori rispetto a quelle che si potrebbero ottenere con l'assenza di difetti.

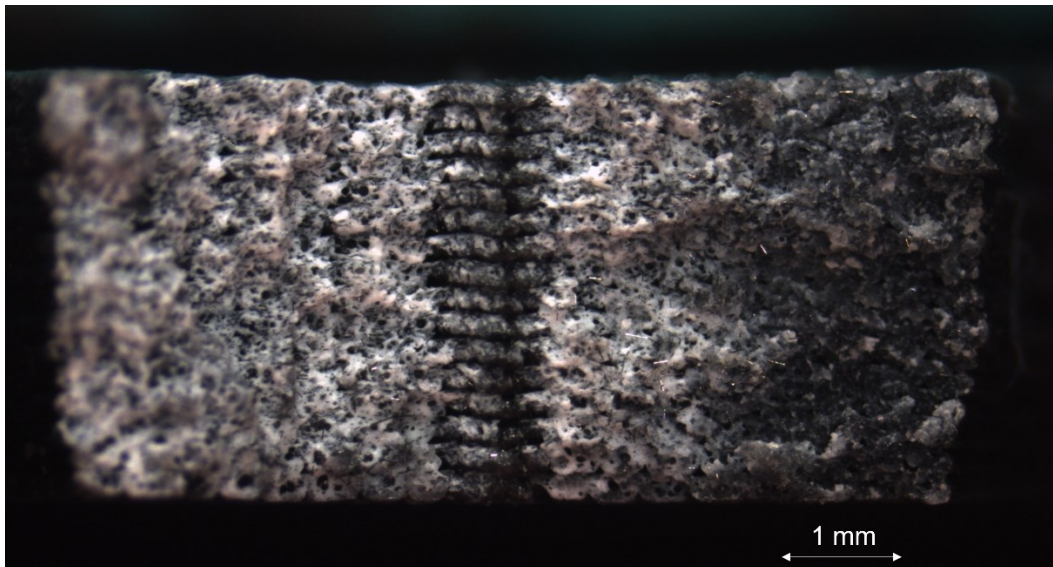


Figura 23: Sezione di frattura del provino Carbon-PLA 1 (12,5x)

Si è compreso che la presenza di questa porosità è dovuta al modo in cui viene stampato il provino. Infatti, per far sì che nella parte centrale, zona utile ai fini delle prove, si abbia un

riempimento longitudinale, si è impostato un moto concentrico dell'ugello che parte dalle zone interne delle teste. In questo modo, quando l'ugello inizia a riempire la zona centrale viene lasciato un vuoto in prossimità del raccordo con la testa.

In Figura 24 si riporta una curva di trazione di un provino di Carbon-PLA stampato con dimensioni più grandi e con un raster angle di 0° in un modo tale da non presentare difetti di questo tipo e precedentemente testato.

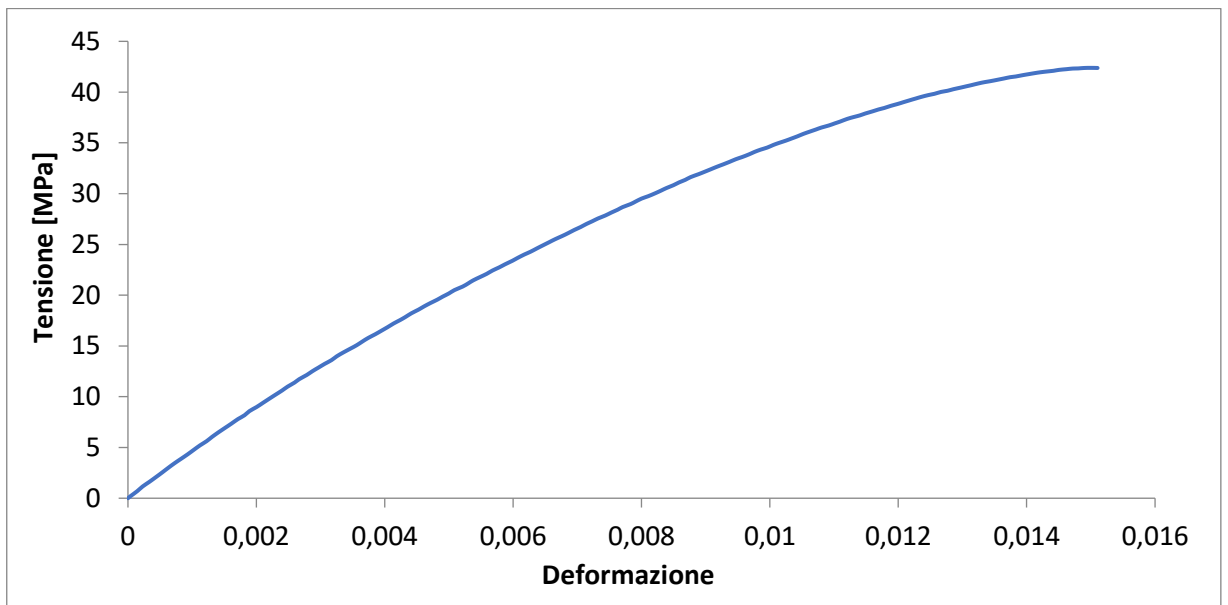


Figura 24: Curva di trazione BIG Carbon-PLA senza vuoti

Dai dati di questa prova si evince che:

- Tensione massima: 42,39 Mpa
- Modulo di elasticità: 5838,1 Mpa
- Snervamento: 23,536 Mpa

Effettivamente si osserva che senza difetti interni tutte le grandezze meccaniche risultano maggiori.

Per rafforzare ulteriormente la conclusione a cui si è giunti, sono stati sottoposti a trazione anche i provini di Carbon-PLA stampati con riempimento a +/-45°, di cui si riportano i risultati in Figura 25 e Tabella 4.

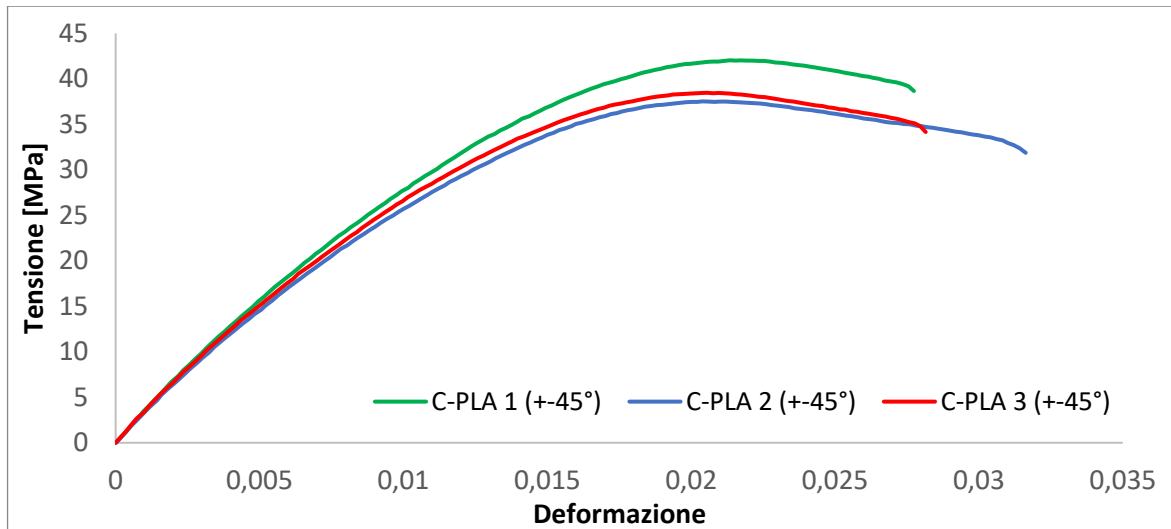


Figura 25: Prove di trazione Carbon-PLA (+/-45°)

	Temperatura di stampa [°C]	Velocità di stampa [mm/s]	Tensione massima [MPa]	Modulo di elasticità [MPa]	Snervamento [MPa]
Carbon-PLA 1 +/-45°	200	50	42,025	5325,5	15,22
Carbon-PLA 2 +/-45°	200	50	37,522	5148,8	13,635
Carbon-PLA 3 +/-45°	200	50	38,465	4912	15,457

Tabella 4: Risultati Carbon-PLA (+/-45°)

La Figura 26 rappresenta la sezione di frattura di questi provini in cui si può osservare la presenza di vuoti nelle zone laterali. In Figura 27 se ne riporta un dettaglio. Si intuisce che queste porosità sono dovute al passaggio di riempimento dal bordo alla parte centrale.

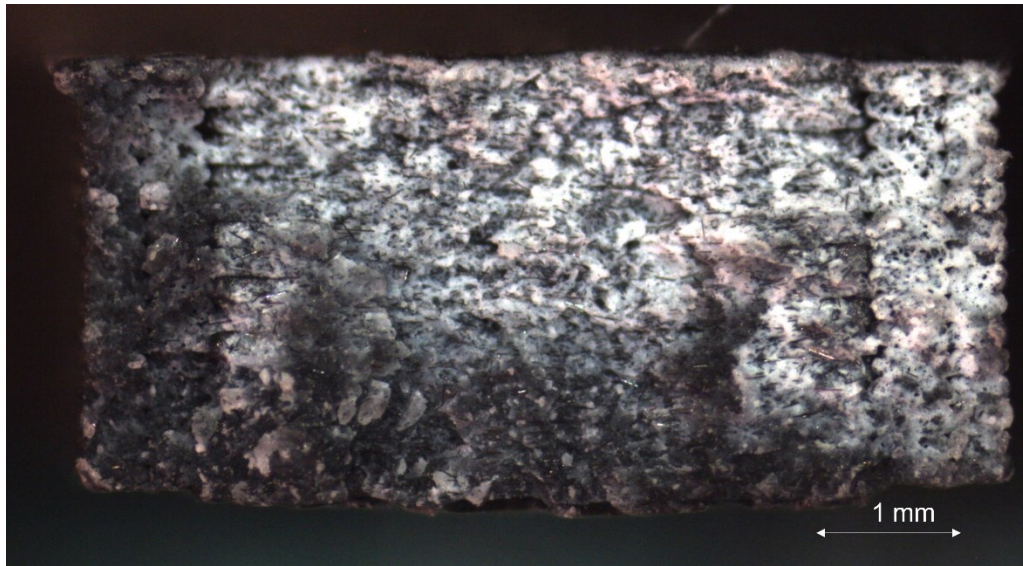


Figura 26: Sezione di un provino di Carbon-PLA (+/-45°) (16x)

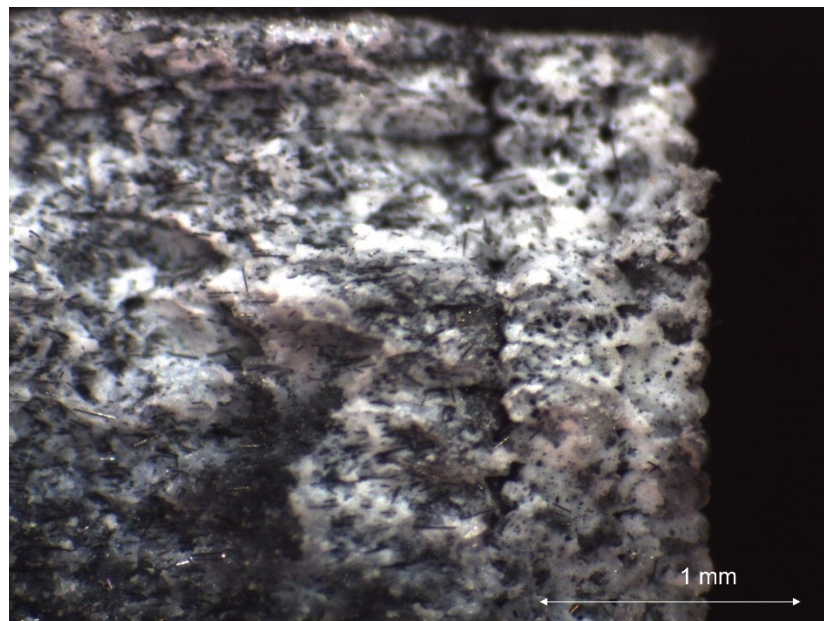


Figura 27: Dettaglio delle porosità nelle zone laterali (30x)

Confrontando le curve dei tre diversi casi (BIG Carbon-PLA, Carbon-PLA (0°), Carbon-PLA (+/-45°)), si giunge alla conclusione che il vuoto raffigurato in Figura 23 comporta una grave perdita delle proprietà meccaniche, tanto da risultare minori di quelle ottenute con un riempimento a +/-45° andando in contraddizione con i risultati evidenziati in letteratura (Figura 28).

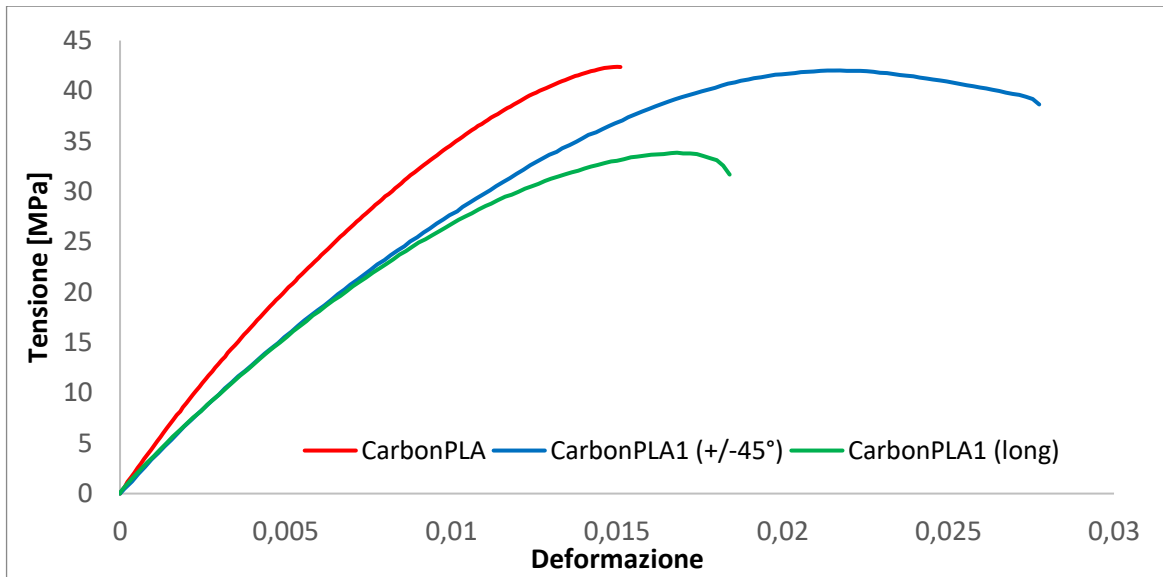


Figura 28: Confronto tra i tre casi analizzati con il Carbon-PLA

7.1.3 Hemp-PLA

In Figura 29 e Tabella 5 si riportano i risultati delle prove di trazione di Hemp-PLA stampati con la *MakerBot*.

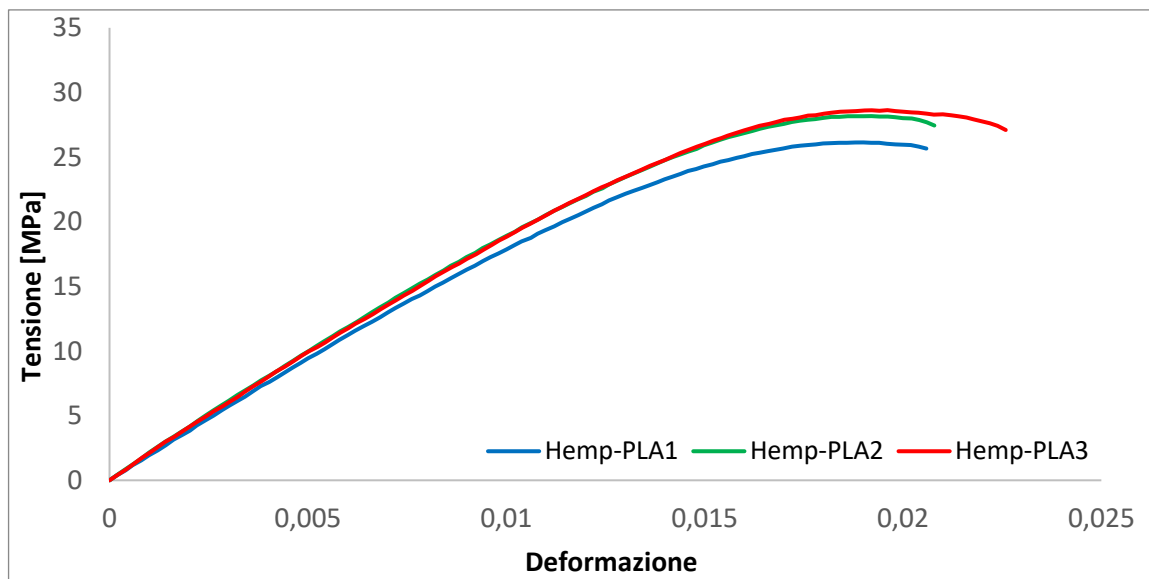


Figura 29: Prove di trazione Hemp-PLA (*Makerbot*)

	Temperatura di stampa [°C]	Velocità di stampa [mm/s]	Tensione massima [MPa]	Modulo di elasticità [MPa]	Snervamento [MPa]
Hemp-PLA 1	195	20-40	26,134	3132,5	9,455
Hemp-PLA 2	195	15-30	28,171	3295,4	10,078
Hemp-PLA 3	205	20-40	28,620	3312,9	8,898

Tabella 5: Risultati Hemp-PLA (Makerbot)

Anche per questo materiale si è riscontrato lo stesso problema del Carbon-PLA, ovvero la rottura in corrispondenza della testa del provino, come riportato in Figura 30 e in Figura 31. Analogamente, in Figura 32 si riporta l'ingrandimento della sezione di frattura, in cui è possibile individuare il vuoto in corrispondenza del raccordo dovuto al percorso di stampa.



Figura 30: Rottura in corrispondenza delle teste dei provini in Hemp-PLA

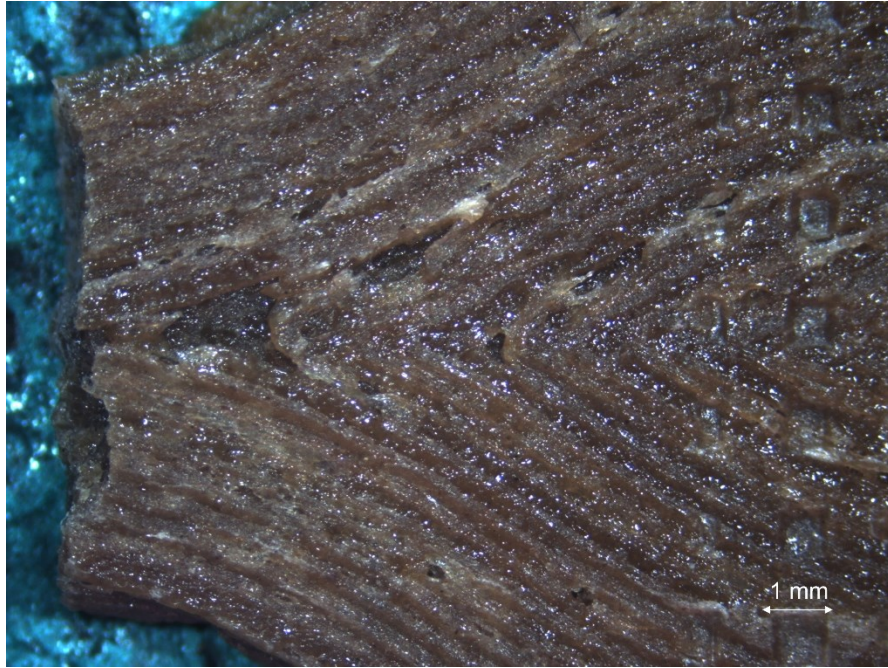


Figura 31: Ingrandimento della zona di frattura (8x)



Figura 32: Vuoto dovuto alla modalità di stampa nel provino di Hemp-PLA 2 (12,5x)

Il provino Hemp-PLA 3 è l'unico che si è rotto nella zona centrale ed è infatti quello che ha la tensione massima e il modulo di elasticità maggiori, anche se comparabili con gli altri due. In Figura 33 si riporta la sezione di questo provino. Si può osservare come questa risulti più compatta, seppur dall'aspetto cristallino e con la presenza di alcuni vuoti, anche di grandi dimensioni.

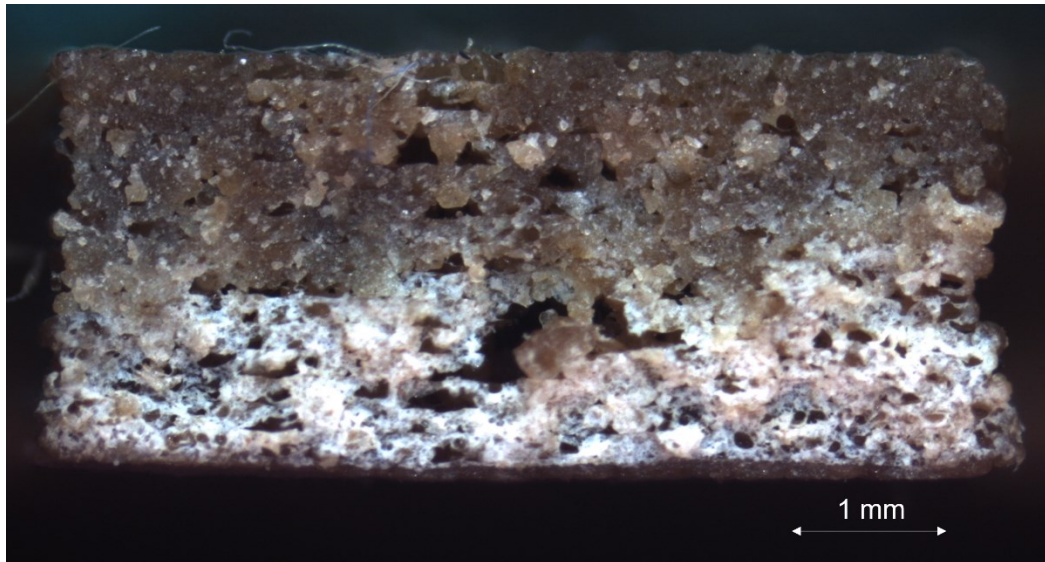


Figura 33: Sezione di Hemp-PLA 3 (16x)

Dunque, visti gli insoddisfacenti risultati ottenuti da queste prove, si è deciso di sottoporre a trazione altri provini delle stesse dimensioni e riempiti longitudinalmente, ma stampati con la *Roboze* con un diverso percorso, in modo da non avere più la porosità a livello del raccordo.

Di seguito si riportano i risultati (Figura 34, Tabella 6):

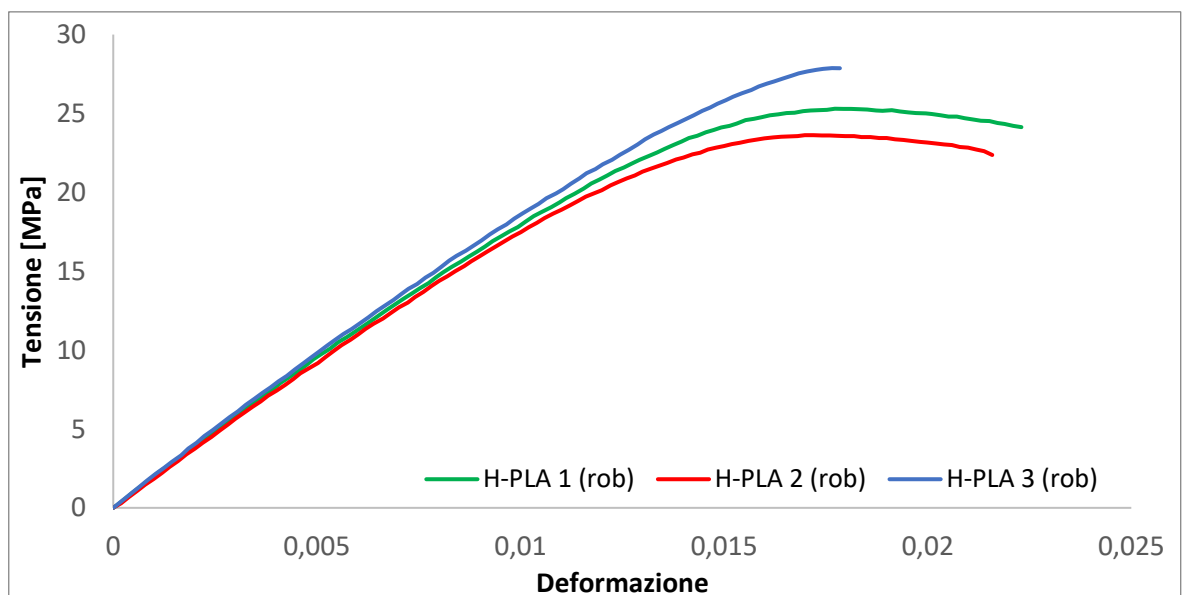


Figura 34: Prove di trazione Hemp-PLA (Roboze)

	Temperatura di stampa [°C]	Velocità di stampa [mm/s]	Tensione massima [MPa]	Modulo di elasticità [MPa]	Snervamento [MPa]
Hemp-PLA 1 (rob)	205	20-40	25,299	3103	9,853
Hemp-PLA 2 (rob)	205	20-40	23,623	2716,5	11,193
Hemp-PLA 3 (rob)	205	20-40	27,874	3144,4	10,394

Tabella 6: Risultati Hemp-PLA (Roboze)

Dalla Figura 35 si nota che in questo caso solo un provino si è rotto vicino al raccordo.



Figura 35: Provini di Hemp-PLA (Roboze) testati

In Figura 36 e in Figura 37 si riportano rispettivamente il riempimento longitudinale del provino e l'ingrandimento della sezione di rottura.

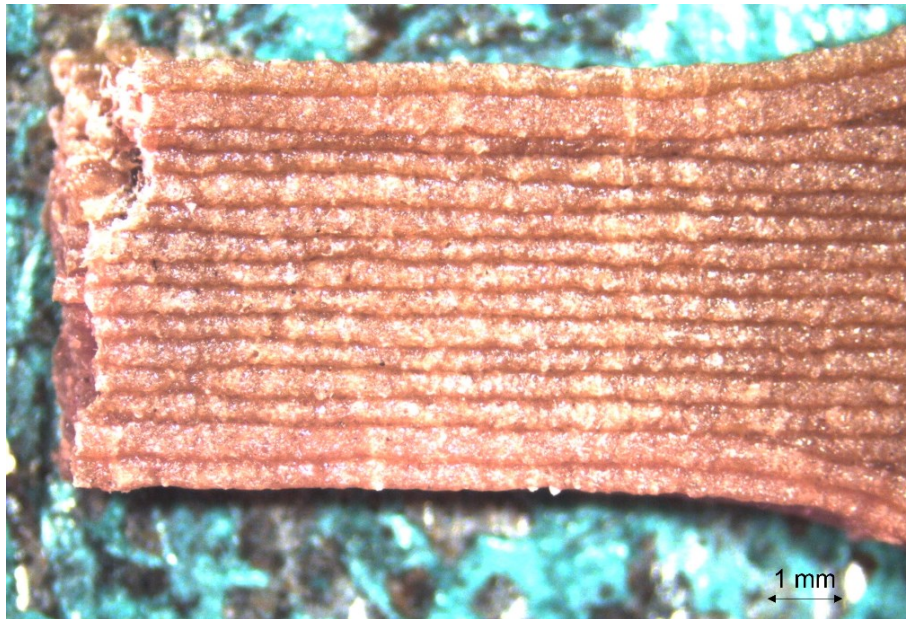


Figura 36: Riempimento longitudinale di un provino di Hemp-PLA con la Roboze (8x)

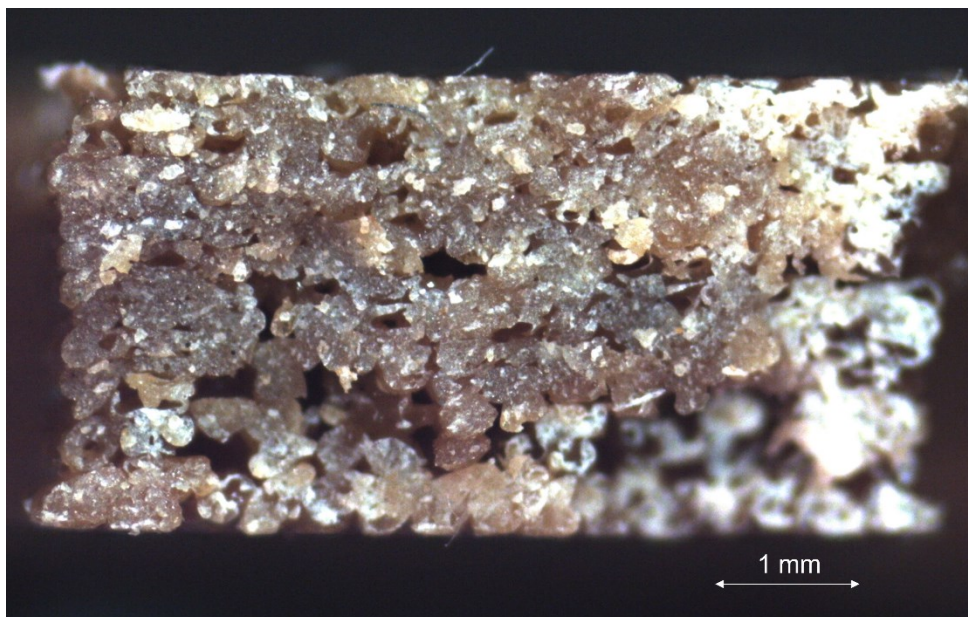


Figura 37: Sezione di un provino di Hemp-PLA stampato con la Roboze (16x)

Dalla Figura 37 si notano delle porosità, ma di dimensioni inferiori a quelle precedenti. Nonostante ciò, riportando un confronto tra due curve di provini ottenuti da stampanti diverse, si evince che hanno prestazione presocchè simili (Figura 38).

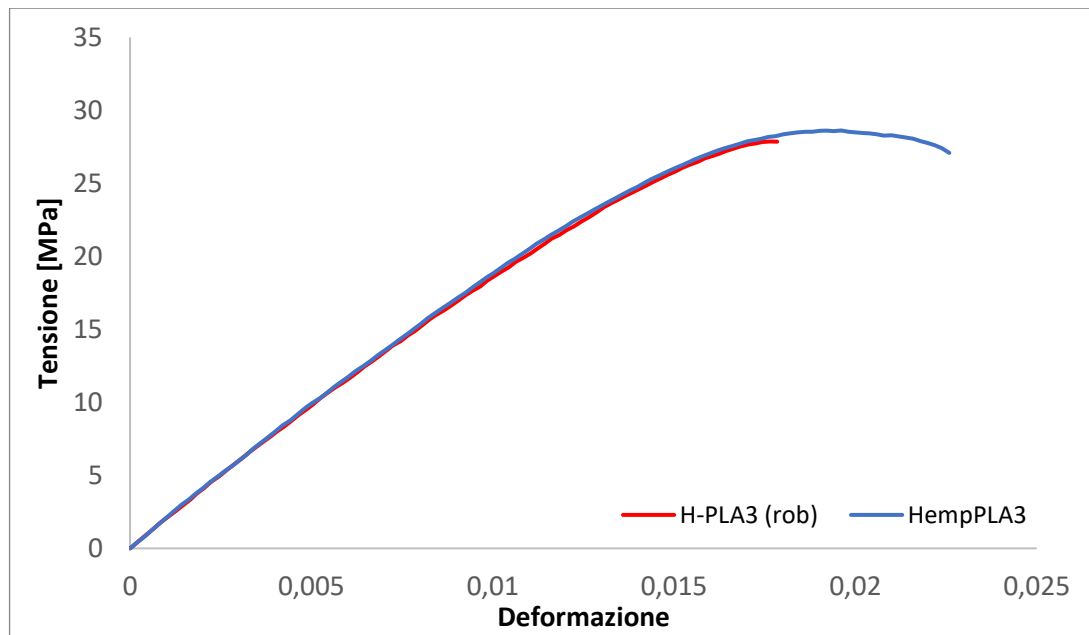


Figura 38: Confronto tra due provini di Hemp-PLA stampati in modo diverso

7.1.4 Wood-PLA

I provini di questo materiale sono stati ottenuti con la stampante *Roboze* e di seguito si riportano i risultati delle prove di trazione (Figura 39, Tabella 7).

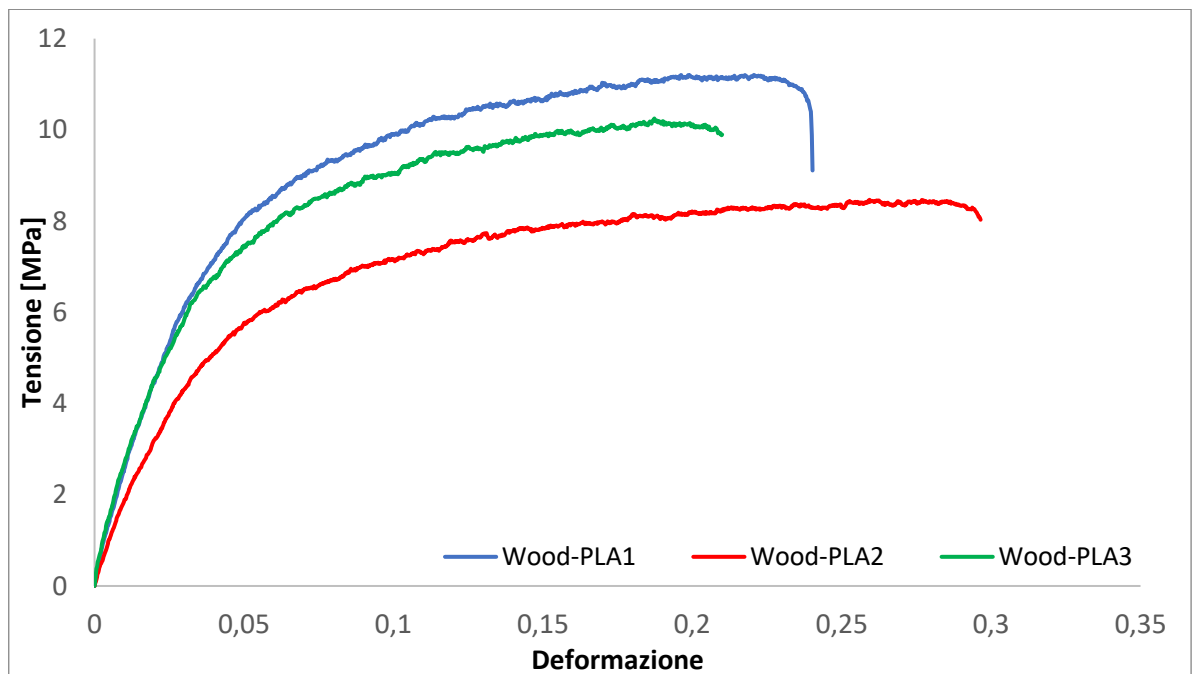


Figura 39: Prove di trazione di Wood-PLA

	Temperatura di stampa [°C]	Velocità di stampa [mm/s]	Tensione massima [MPa]	Modulo di elasticità [MPa]	Snervamento [MPa]
Wood-PLA 1	220	40	11,205	552,96	1,329
Wood-PLA 2	220	40	8,467	326,39	1,1
Wood-PLA 3	220	40	10,249	488,75	1,588

Tabella 7: Risultati Wood-PLA

Da questi risultati si evince che le proprietà meccaniche di questo materiale sono decisamente scarse. Tuttavia, il Wood-PLA è caratterizzato da un'elevatissima deformazione a rottura, compresa tra il 20% e il 30%. Dalla Figura 40 si può notare quanto si è allungato il provino già sottoposto alla prova rispetto a quello ancora non testato.

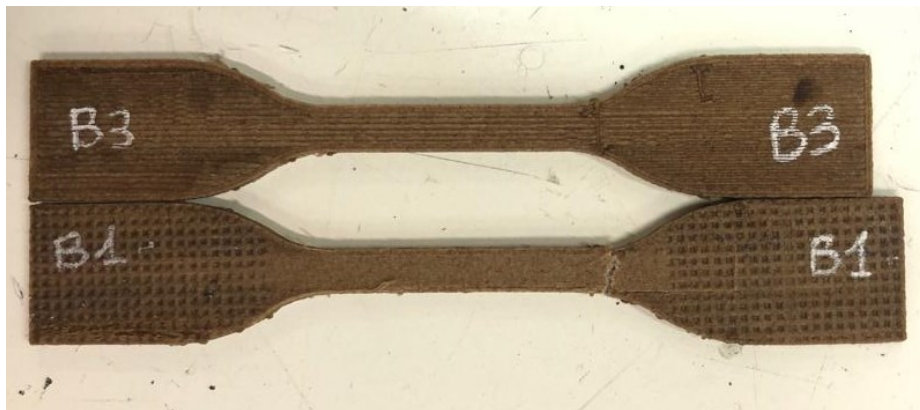


Figura 40: Confronto tra un provino testato e uno non testato

Anche questi provini si sono rotti in corrispondenza del raccordo con la testa, come si può vedere dalla Figura 41, ma non a causa di porosità dovute al percorso di stampa.

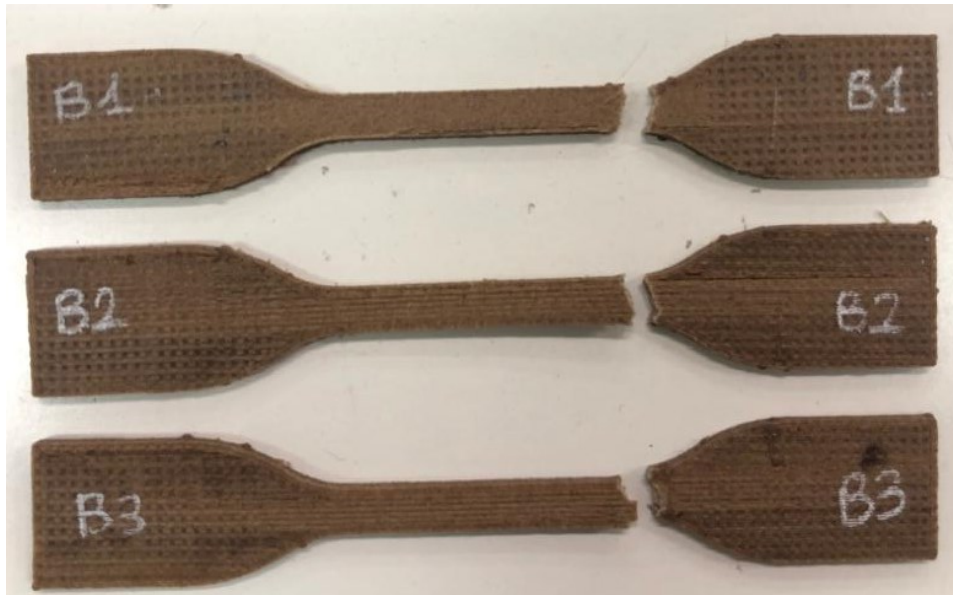


Figura 41: Zone di rottura per provini di Wood-PLA

Di sotto si riportano ingrandimenti delle sezioni dei provini testati (Figura 42 e Figura 43)

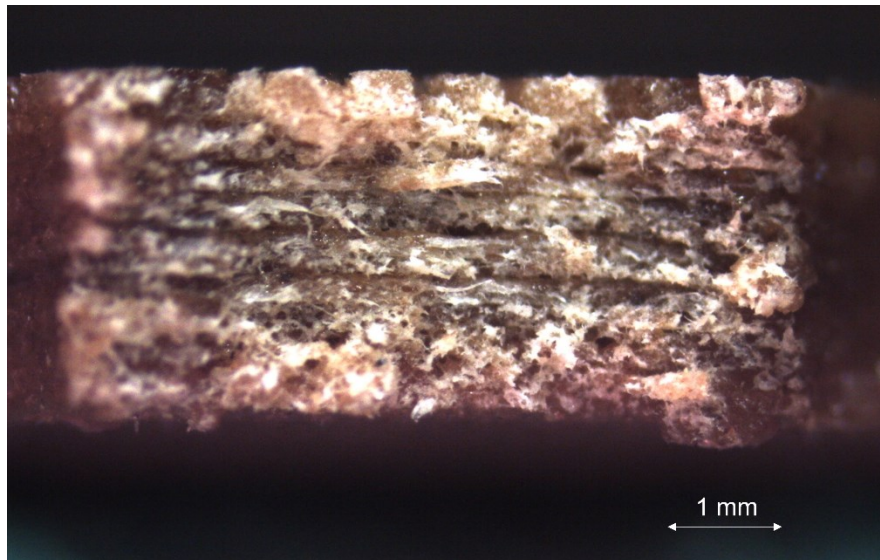


Figura 42: Sezione di frattura di un provino di Wood-PLA (12,5x)

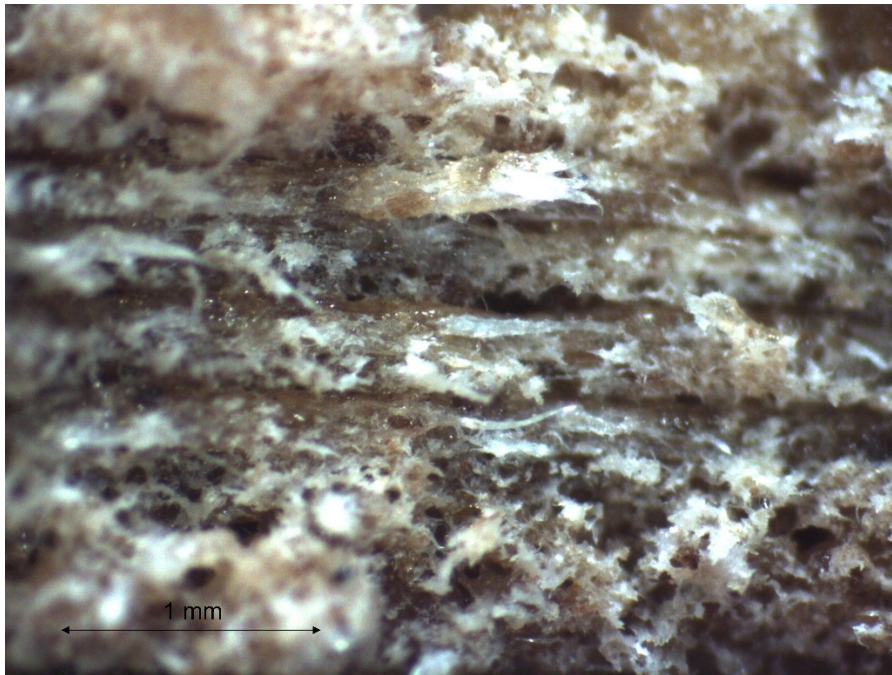


Figura 43: Dettaglio della Figura 42 (30x)

7.1.5 Provini ibridi

Sulla base dei risultati ottenuti con i tre diversi materiali compositi analizzati, si è deciso di creare i compositi ibridi alternando a due a due strati di Carbon-PLA e Hemp-PLA, come riportato in Figura 44.

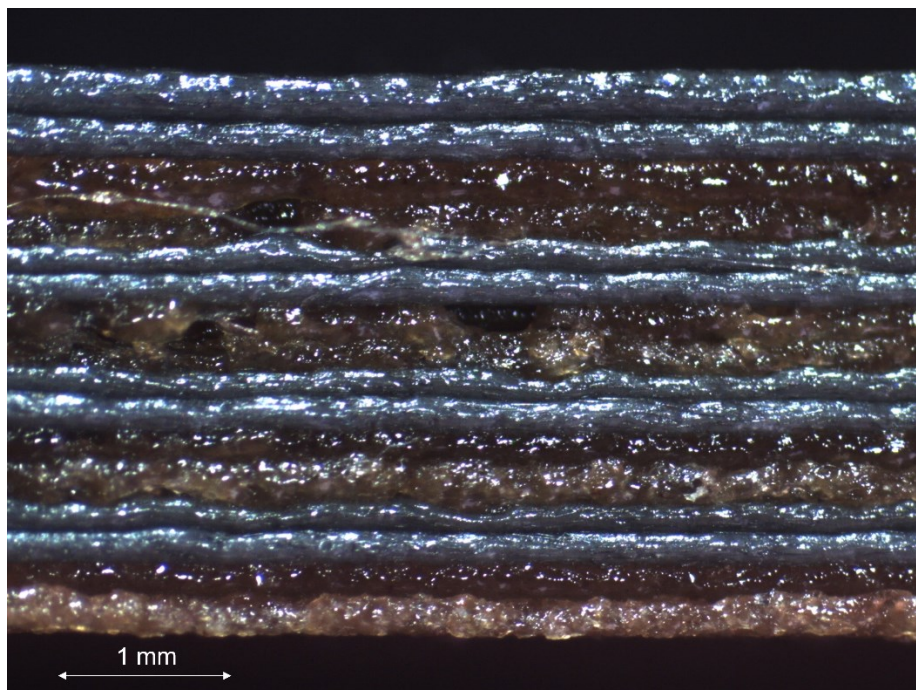


Figura 44: Stratificazione dei provini ibridi (20x)

Si riportano i risultati ottenuti (Figura 45, Tabella 8)

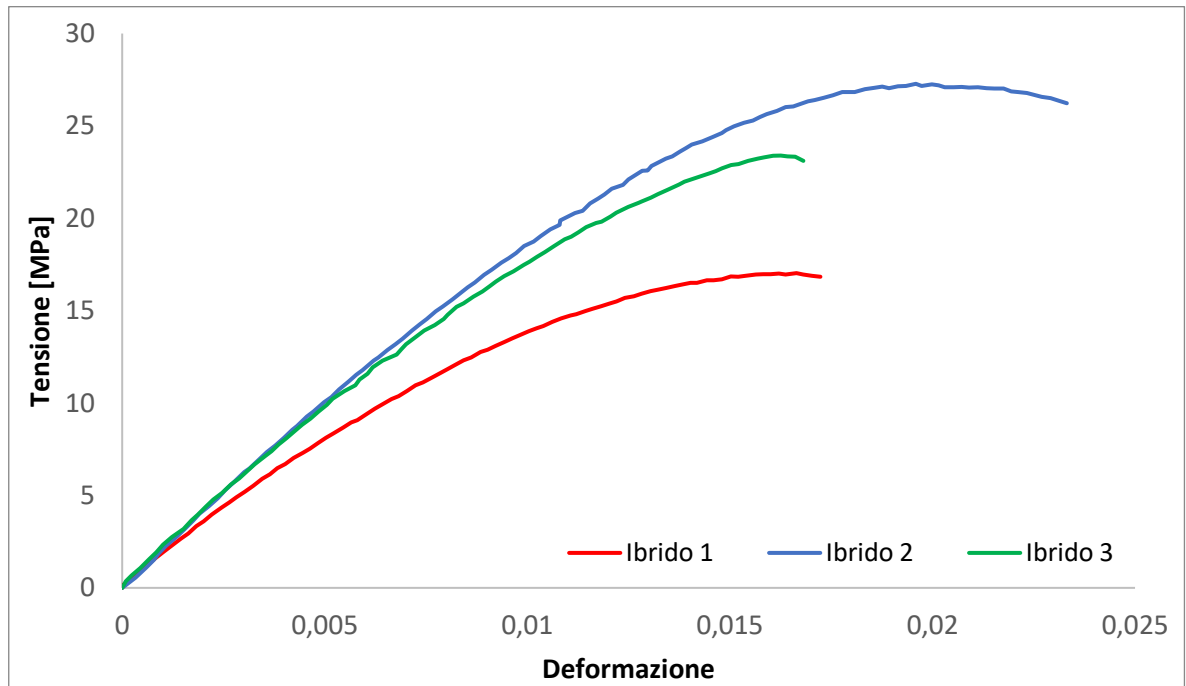


Figura 45: Prove di trazione dei provini Ibridi

	Temperatura di stampa [°C]	Velocità di stampa [mm/s]	Tensione massima [MPa]	Modulo di elasticità [MPa]	Snervamento [MPa]
Ibrido 1	200	50	17,033	2991,7	7,281
Ibrido 2	200	50	27,279	3299,9	10,225
Ibrido 3	200	50	23,395	3098,2	10,523

Tabella 8: Risultati provini Ibridi

Analizzando la sezione di frattura dell'ibrido 1 (Figura 46), si nota come le sue basse prestazioni meccaniche siano dovute alla presenza di molti vuoti causati dall'incapacità dei due compositi costituenti di legarsi.

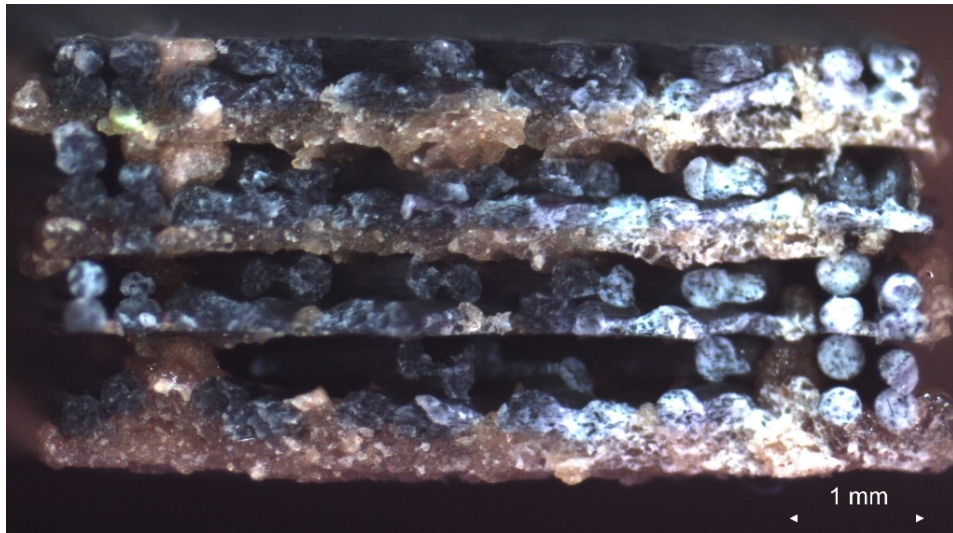


Figura 46: Sezione di Ibrido 1 (16x)

Osservando invece la sezione di Ibrido 2, che è quello con proprietà migliori, si può notare una maggior compattezza degli strati, seppur sempre ben distinti, e la presenza di grandi vuoti nelle zone laterali in corrispondenza del passaggio dai bordi alla parte interna durante la stampa, come nel caso dei provini di Carbon-PLA (Figura 47).

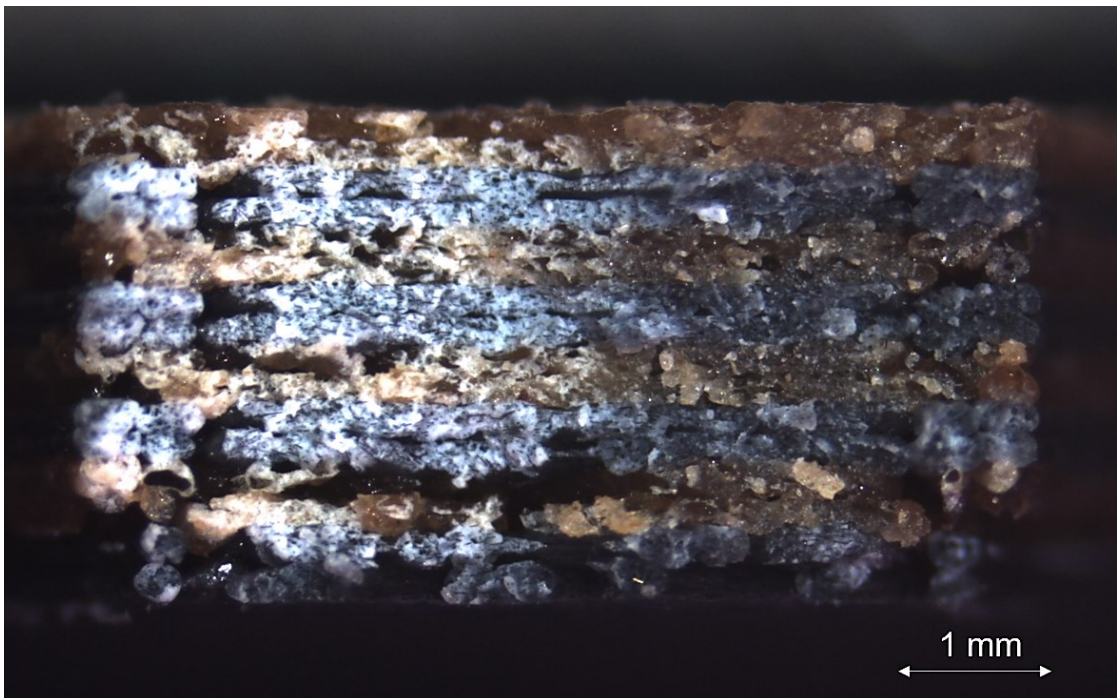


Figura 47: Sezione di Ibrido 2 (16x)

Per questi provini si osserva un ulteriore difetto, che non si era presentato in nessun altro caso. Si verifica infatti il distacco degli strati (Figura 48).

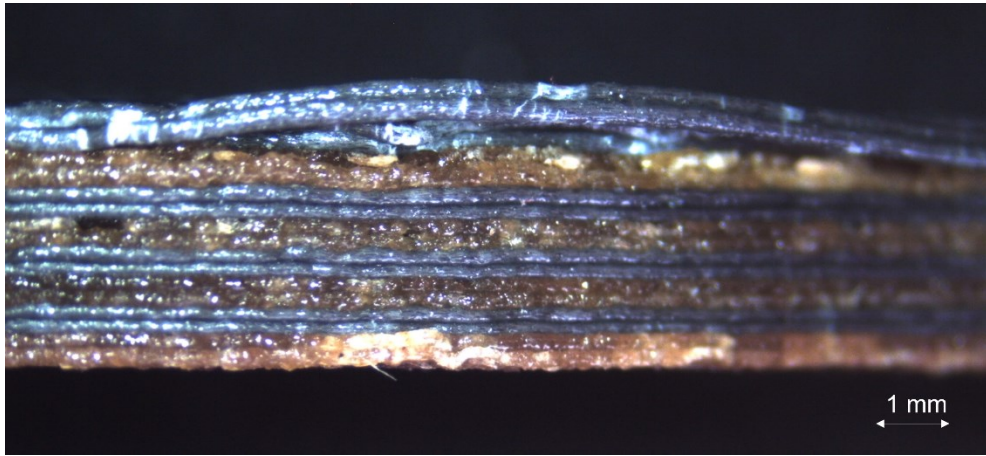


Figura 48: Distacco degli strati (8x)

Questo fenomeno conferma l'incapacità dei due costituenti di interagire e di amalgamarsi, nonostante presentino la stessa matrice in PLA.

Si mettono ora a confronto la curva del miglior provino di materiale ibrido con quelle dei migliori provini dei suoi materiali costituenti, compreso quello in puro PLA (Figura 49). Come si può notare, non si giunge alla conclusione che si era ipotizzata inizialmente. Infatti, il materiale ibrido risulta avere prestazioni più basse dei suoi costituenti e non intermedie come si avrebbe desiderato.

Questo fatto è una conseguenza di quanto detto precedentemente, ovvero della bassa adesione interfacciale tra i due materiali compositi.

Inoltre, è possibile notare come in tutti i casi la fase di rinforzo comporta un aumento di rigidità del materiale, in quanto tutte le curve sono caratterizzate da una pendenza maggiore di quella del PLA puro. Nonostante ciò, in tutti i casi la tensione massima raggiunta e la deformazione a rottura sono di minore entità.

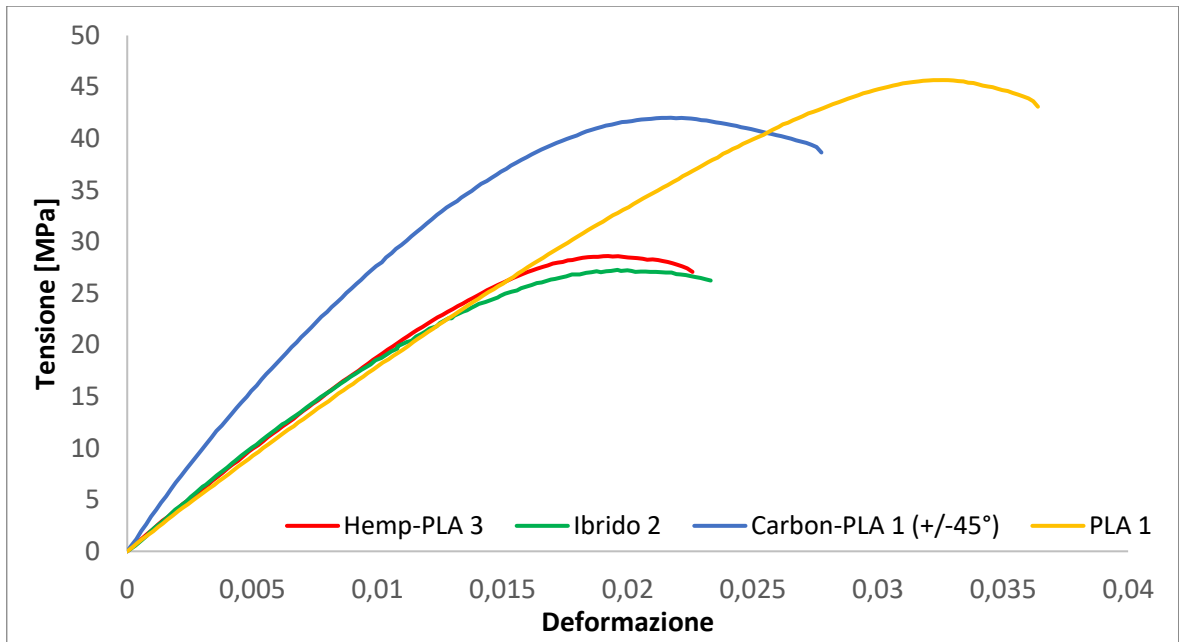


Figura 49: Confronto tra i diversi materiali

7.2 Prova di flessione

Di seguito si analizzano i risultati ottenuti con le prove di flessione di provini in PLA, sia nel caso a $\pm 45^\circ$ che in quello a 0° , di provini di Hemp-PLA, di Carbon-PLA e di provini a Sandwich costituiti unicamente da Carbon-PLA.

7.2.1 PLA

Si riporta il grafico di una prova di flessione per un provino di PLA stampato con riempimento a $\pm 45^\circ$ (Figura 50).

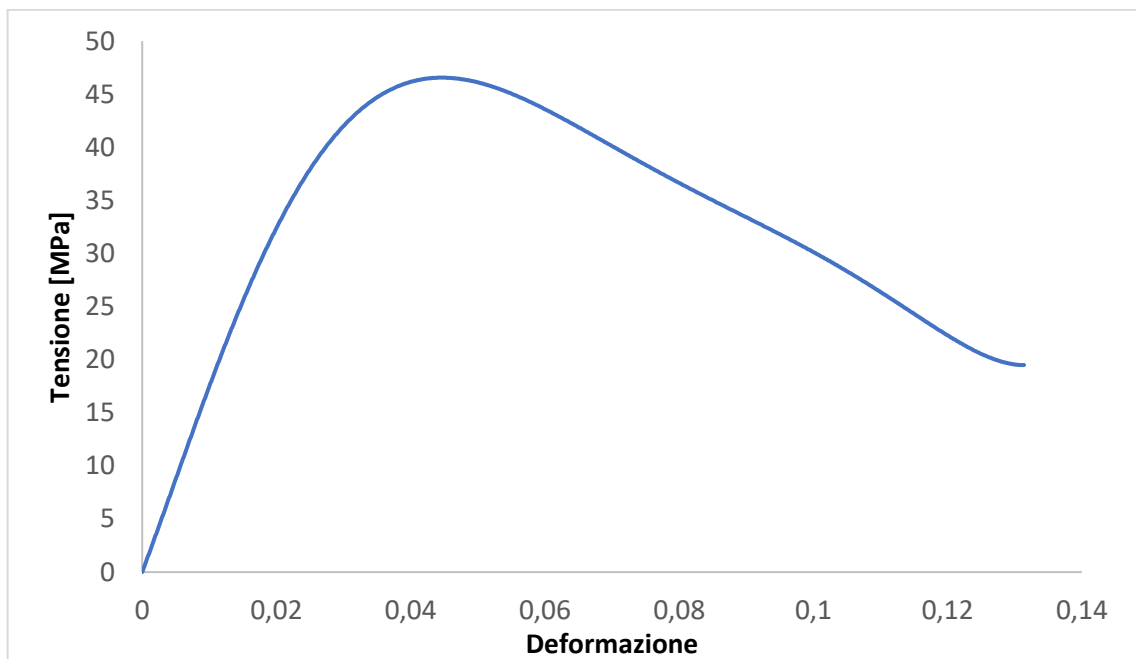


Figura 50: Prova di flessione del PLA ($\pm 45^\circ$)

Dall'analisi di questa curva si ricavano:

- Tensione massima: 46,559 MPa
- Modulo di elasticità: 1792,9 MPa

Durante la prova il provino non si è rotto, bensì ha subito una deformazione plastica (Figura 51).



Figura 51: Deformazione plastica residua del provino a prova conclusa

Di seguito invece viene riportato il grafico ottenuto dall'analisi di un provino di PLA stampato in modo longitudinale (Figura 52).

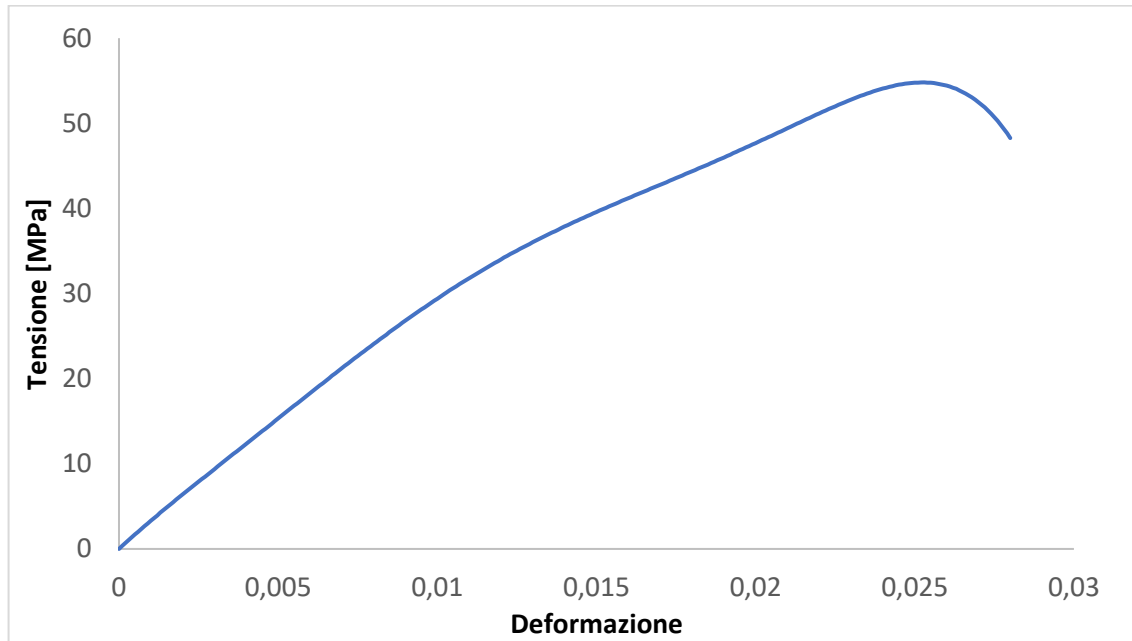


Figura 52: Prova di flessione del PLA (0°)

Da questa curva sono stati ricavati i seguenti valori:

- Tensione massima: 54,797 MPa
- Modulo di elasticità: 3086,6 MPa

Anche in questo caso si può affermare che il differente tipo di riempimento incide sulle proprietà meccaniche, visti i maggiori valori di questa prova.

7.2.2 Hemp-PLA

Si riportano i dati ottenuti dalle prove di flessione per i provini di Hemp-PLA (Figura 53, Tabella 9):

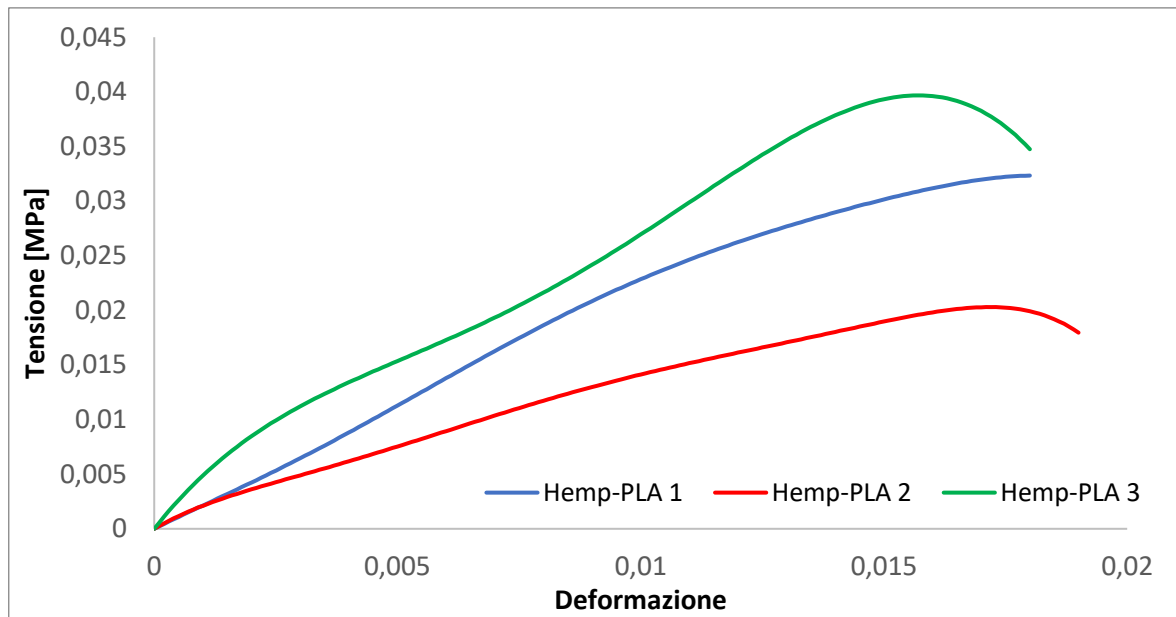


Figura 53: Prove di flessione di Hemp-PLA

	Tensione massima [MPa]	Modulo di elasticità [MPa]
Hemp-PLA 1	0,032	2,446
Hemp-PLA 2	0,02	1,282
Hemp-PLA 3	0,0397	2,314

Tabella 9: Risultati

Si può notare che a flessione il PLA rinforzato da fibre di canapa ha delle prestazioni pessime.

7.2.3 Carbon-PLA

È stata eseguita la prova di flessione per un provino tradizionale di Carbon-PLA (Figura 54).

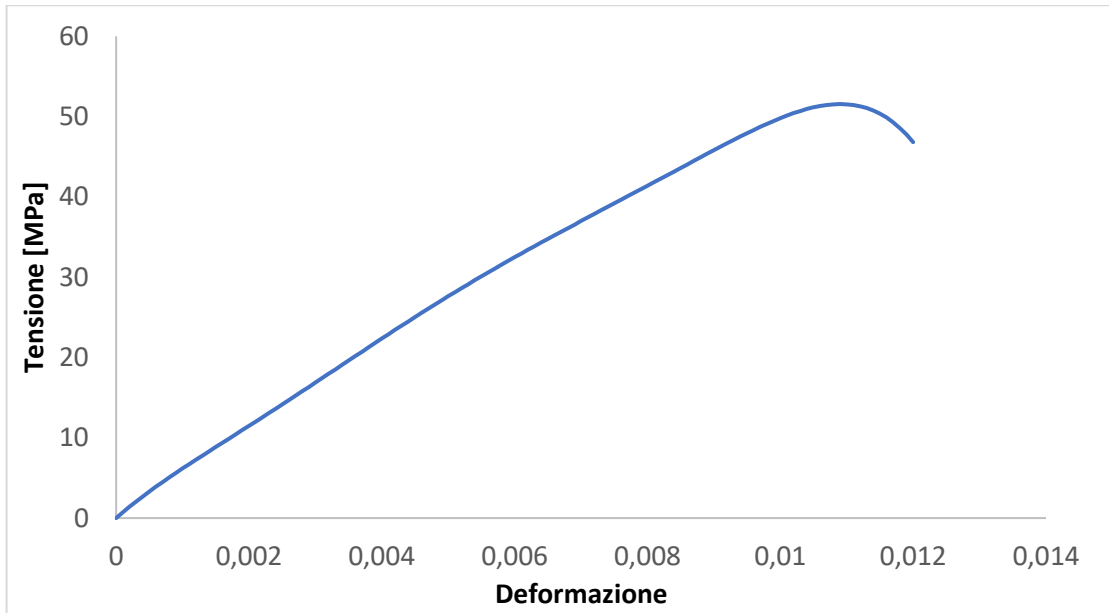


Figura 54: Prova di Flessione Carbon-PLA

- Tensione massima: 51,427 MPa
- Modulo di elasticità: 5750,1 MPa

Si può affermare che il composito rinforzato da carbonio ha delle elevate prestazioni anche a flessione.

Di maggior interesse sono i risultati delle prove dei Sandwich in Carbon-PLA (Figura 55).

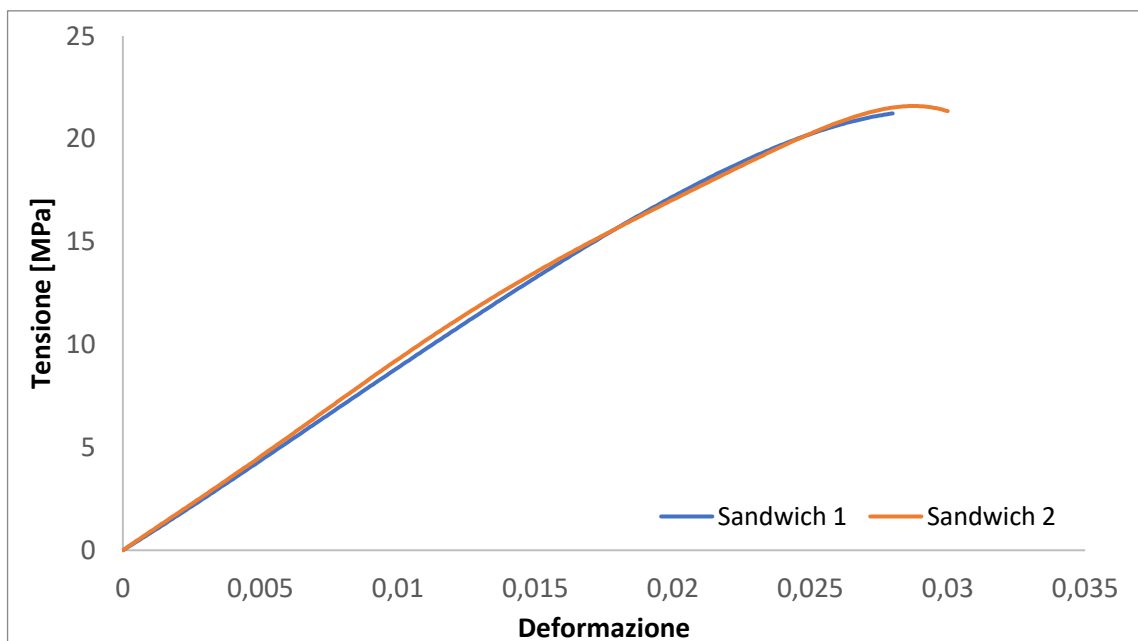


Figura 55: Prove di flessione dei Sandwich in Carbon-PLA

In Tabella 10 si riportano i valori delle prestazioni meccaniche

	Tensione massima	Modulo di elasticità
	[MPa]	[MPa]
Sandwich 1	21,235	891,17
Sandwich 2	21,59	821,85

Tabella 10: Risultati

Nonostante all'apparenza queste prestazioni sembrano molto inferiori rispetto a quelle del provino pieno (c'è una differenza di circa 30 MPa), bisogna considerare che i Sandwich sono principalmente vuoti al loro interno.

A questo proposito, si è pensato di poter confrontare, a parità di volume, il rapporto tra la tensione massima raggiunta e la densità dei provini, definendo un coefficiente X.

La densità dei provini pieni è pari a $1,29 \text{ g/cm}^3$. Dunque, il rapporto $X = 39,87$

Al contrario, la densità dei Sandwich risulta minore, pari a $0,728 \text{ g/cm}^3$, in quanto ci sono zone vuote. Questo fa sì che per Sandwich 1 il rapporto $X = 29,17$ e per Sandwich 2 il rapporto $X = 29,66$.

Come si può notare, l'introduzione di questo coefficiente diminuisce la differenza tra i due casi.

7.3 RISULTATI DELL'LCA

Per concludere la trattazione, con il metodo del Life Cycle Assessment si valutano gli impatti ambientali derivanti dallo sviluppo dei diversi materiali. L'obiettivo è valutare la convenienza a livello energetico dell'utilizzo dei materiali biocompositi.

Sono stati considerati quattro scenari:

- Scenario 1: produzione di provini in PLA puro;
- Scenario 2: produzione di provini in Carbon-PLA;
- Scenario 3: produzione di provini in Hemp-PLA;
- Scenario 4: produzione di provini in Wood-PLA.

Come unità funzionale è stata definita la produzione di un provino di trazione di Tipo IV secondo la normativa *D638-22*.

Per definire gli effetti dei quattro scenari sull'ambiente sono state scelte due diverse categorie d'impatto:

1. Global Warming Potential (GWP), espressa in kg CO₂ eq. È stata impiegata la metodologia IPCC 100a (Intergovernmental Panel in Climate Change)
2. Cumulative Energy Demand (CED), espressa in MJ.

È stato preso in considerazione un approccio cradle-to-grave, a partire dalla produzione del filamento fino al fine vita del prodotto.

Si elencano le fasi che vengono considerate:

- Estrazione, trasporto e produzione della materia prima
- Produzione del filamento tramite estrusione
- Stampa 3D dei provini
- Fine vita del prodotto (riciclo del PLA)

In Figura 56 viene riportato uno schema delle varie fasi: in alto il ciclo del PLA e in basso quello dei materiali compositi.

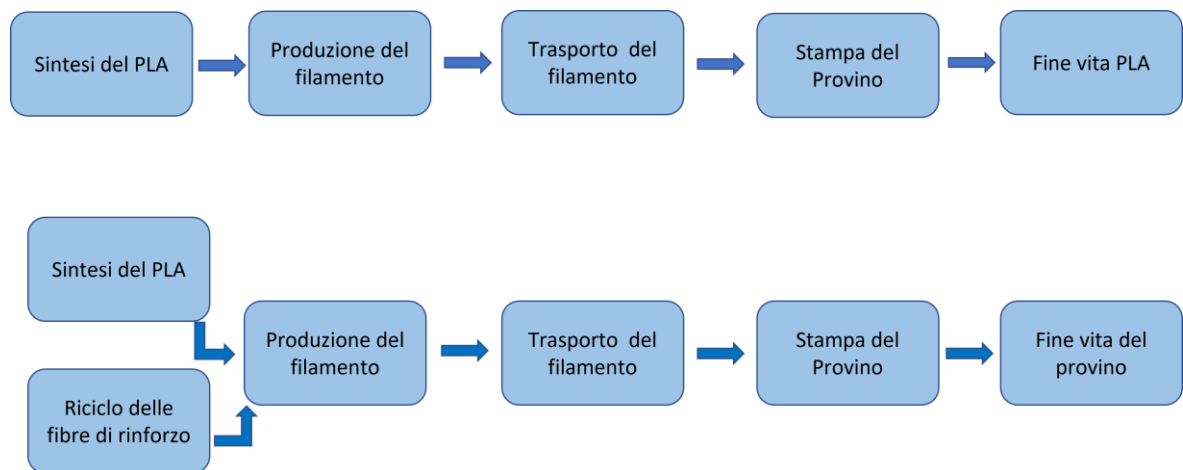


Figura 56: Schema del ciclo di vita dei materiali presi in analisi

Inventario

I dati sono stati raccolti da misure dirette, ricerche e database. Gli impatti relativi alla sintesi e all'estrazione di materie prime come il PLA e le fibre di legno sono stati ricavati dal database di Ecoinvent. Gli impatti del riciclo di Carbon-PLA e di Hemp-PLA sono stati ricavati rispettivamente dagli articoli *"Comparing Life Cycle Energy and Global Warming Potential of Carbon Fiber Composite Recycling Technologies and Waste Management Options"* [12] e *"Life cycle assessment of raw materials for non-wood pulp mills: Hemp and flax"* [13].

I pesi dei provini sono stati calcolati in modo diretto e da questi sono state ricavate le quantità di fibra e matrice presenti conoscendo la composizione dei filamenti (30% fibra di canapa, 15% polvere di carbonio, 30% fibra di legno). Il trasporto dei materiali è stato stimato considerando la posizione geografica del fornitore dei filamenti. Gli impatti relativi all'energia di produzione in Italia e al trasporto via camion sono stati derivati dal database Ecoinvent.

In Tabella 11 si riassumono i principali dati di input.

	Scenario 1	Scenario 2	Scenario 3	Scenario 4
	PLA	Carbon-PLA	Hemp-PLA	Wood-PLA
Materiali (g)				
Totale	5,187	6,253	4,933	4,367
Acido Polilattico	5,187	5,315	3,453	3,057

Polvere di carbonio	-	0,938	-	-
Fibre di canapa	-	-	1,48	-
Fibre di legno	-	-	-	1,31
Consumo di energia elettrica (Wh)				
Stampa 3D	155,976	155,976	187,171	187,171
Tempo di stampa (min)				
	25	25	30	30
Trasporto via camion (km)				
	350	350	350	350

Tabella 11: Dati di inventario

Life Cycle Impact Assessment (LCIA)

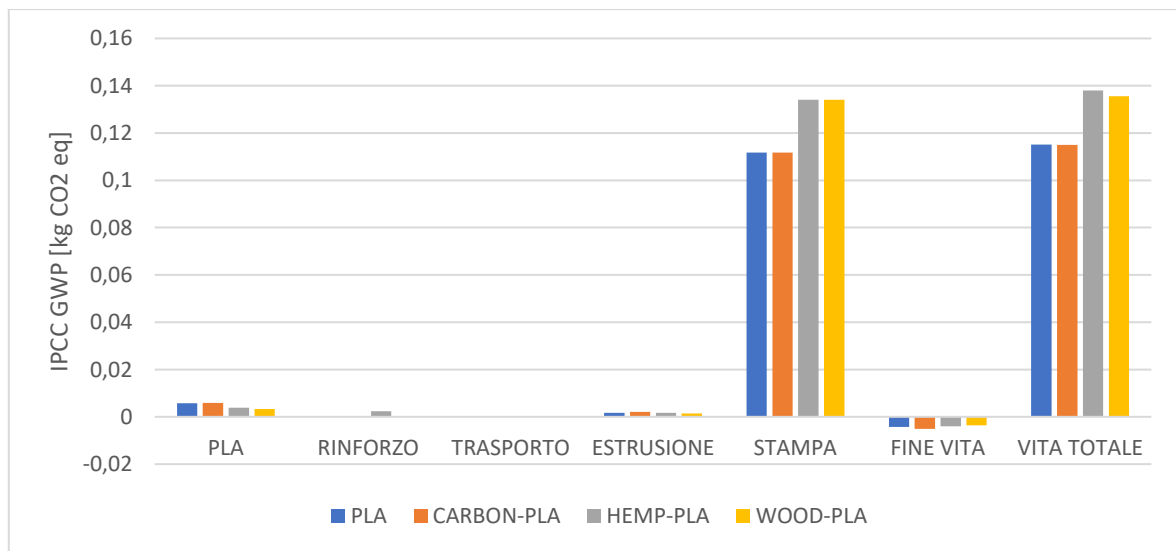


Figura 57: IPCC GWP

La Figura 57 rappresenta i risultati ottenuti tramite l'LCIA in termini di Global Warming Potential.

Si può dedurre che per ogni materiale, la fase che impatta maggiormente sull'ambiente è proprio la fase di stampa, responsabile di circa il 97% del consumo di tutta la vita.

Con la fase di fine vita, costituita dal riciclo di PLA, viene parzialmente recuperato il consumo provocato dalla sintesi del polimero.

Se si esclude la fase di stampa, si nota che lo stadio relativo al rinforzo è importante nel caso dell'Hemp-PLA, in quanto le sue fibre non vengono riciclate, come nel caso della polvere di carbonio e delle fibre di legno (Figura 58).

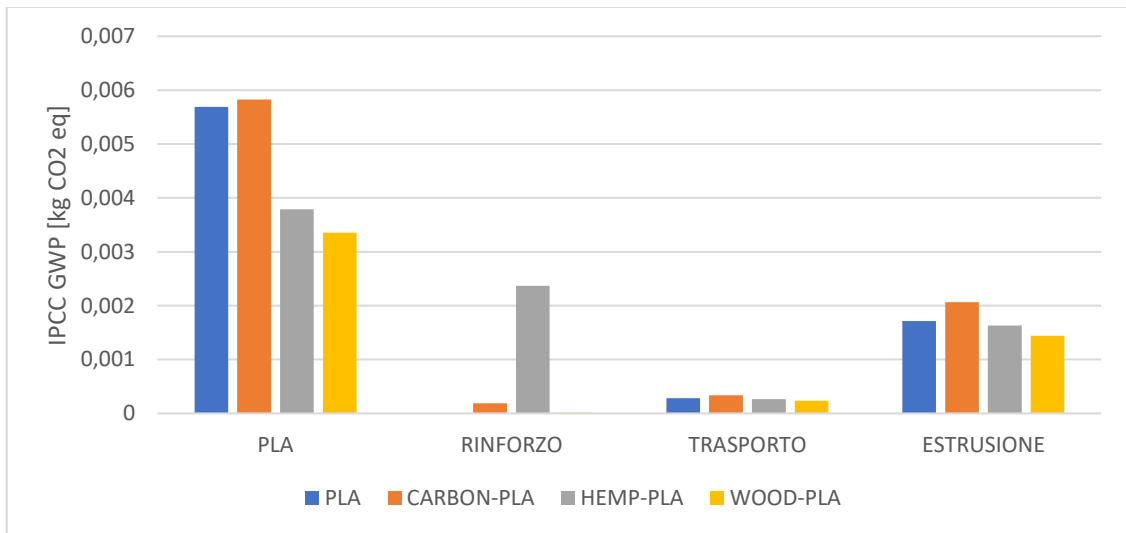


Figura 58: Impatti dei rinforzi

Anche con il metodo CED si riscontra un risultato simile al precedente, ovvero la prevalenza dell'impatto della fase di stampa e la possibilità di considerare trascurabili le fasi di rinforzo e di trasporto (Figura 59).

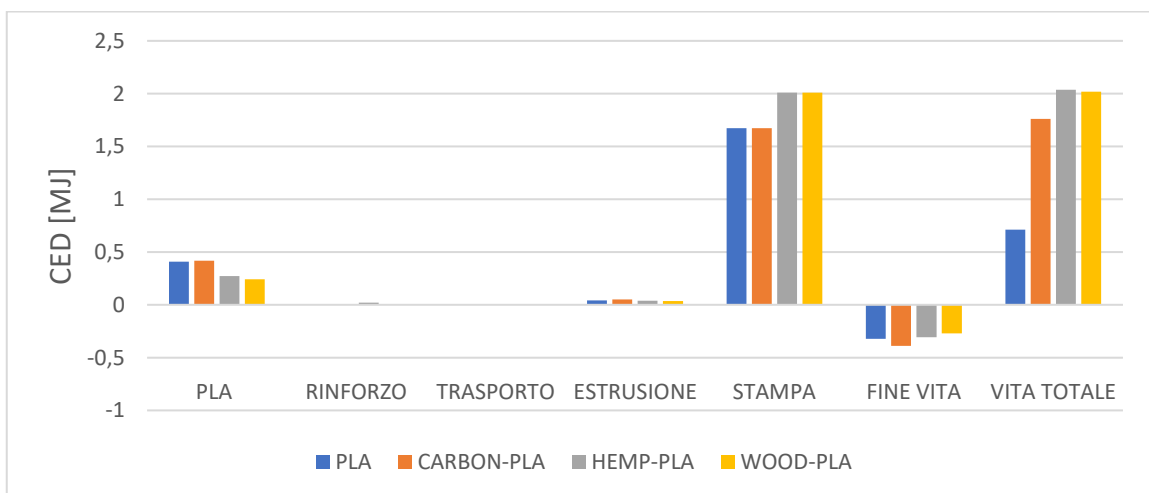


Figura 59: CED

8.CONCLUSIONI

Dall'analisi delle prove di trazione e di flessione dei diversi materiali considerati e dalla valutazione degli impatti ambientali si giunge alle seguenti conclusioni:

- Il raster angle e le modalità di stampa influiscono fortemente sulle prestazioni meccaniche. Bisogna evitare quanto più possibile la formazione di vuoti.
- I materiali di rinforzo aumentano la rigidità del composito in PLA, ma lo rendono più fragile.
- I compositi in Wood-PLA hanno pessime prestazioni a trazione, ma sono in grado di arrivare a deformazioni elevate prima della rottura.
- Per creare materiali ibridi dalle buone proprietà, i componenti devono presentare un buon legame interfacciale. Nel caso trattato, l'ibrido è caratterizzato da proprietà prossime a quelle del biocomposito, ma più basse e ciò è dovuto a una scarsa adesione tra gli strati di materiale diverso.
- L'Hemp-PLA a flessione non presenta buone prestazioni.
- Nel caso del Carbon-PLA, considerando a parità di volume il coefficiente X come il rapporto tra la tensione massima e la densità del materiale, le prestazioni dei Sandwich (parzialmente vuoti) si avvicinano a quelle dei provini di flessione completamente pieni.
- L'impatto ambientale per lo sviluppo di un provino non dipende tanto dai materiali utilizzati, quanto dai parametri di stampa e dal tempo necessario per portare a conclusione il processo.
- Se le fibre naturali vengono riciclate, il loro impatto sul ciclo di vita si può considerare trascurabile.

Questo lavoro si è concentrato sulla caratterizzazione meccanica di diversi tipi di materiali, con lo scopo di individuarne due con cui sviluppare i compositi ibridi.

In questo caso ci si è dedicati unicamente a ibridi costituiti da strati alternati di Carbon-PLA e Hemp-PLA, ma esistono diversi modi con cui possono essere realizzati.

Inoltre, si è introdotta una breve trattazione sulle strutture a Sandwich. Qui sono state realizzate unicamente in Carbon-PLA, in modo da capire il comportamento del composito con questa configurazione.

Nulla vieta che si possano creare Sandwich in doppio materiale, uno più resistente nelle zone esterne, ovvero quelle più sollecitate a flessione, e uno più leggero nella parte centrale. Tutto ciò sempre con l'obiettivo di ottenere prestazioni elevate riducendo il peso del materiale.

Le considerazioni appena fatte possono fornire un punto di partenza per ricerche future.

9. BIBLIOGRAFIA

- [1] Mengpin Ge, Johannes Friedrich, Leandro Vigna: “4 Charts Explain Greenhouse Gas Emissions by Countries and Sectors”. World Resources Institute. Febbraio 2020
[5 Facts about Country & Sector GHG Emissions \(wri.org\)](#)
- [2] Samarthya Bhagia, Kamlesh Bornan, Ruchi Agrawal, Alok Satlewal, Jaroslav ˇDurkovi ˇc, Rastislav Laga ˇna, Meher Bhagia, Chang Geun Yoo, Xianhui Zhao, Vlastimil Kunc, Yunqiao Pu, Soydan Ozcan, Arthur J. Ragauskas: “Critical review of FDM 3D printing of PLA biocomposites filled with biomass resources, characterization, biodegradability, upcycling and opportunities for biorefineries”. Applied Materials Today 24 (2021) 101078
DOI: 10.1016/j.apmt.2021.101078
- [3] Vigneshwaran Shanmugam, Rhoda Afriyie Mensah, Michael Försth, Gabriel Sas, Ágoston Restás, Cyrus Addy, Qiang Xu, Lin Jiang, Rasoul Esmaeely Neisiany, Shuvra Singha, Gejo George, Tomlal Jose E, Filippo Berto, Mikael S Hedenqvist, Oisik Das, Seeram Ramakrishna: “Circular Economy in Biocomposite Development: State-of-art, Challenges and Emerging Trends”. Composites Part C: Open Access 5 (2021) 100138.
DOI: 10.1016/j.jcomc.2021.100138
- [4] Lakshmi Priya Muthe, Kim Pickering, Christian Gauss: “A Review of 3D/4D Printing of Poly-Lactic Acid Composites with Bio-Derived Reinforcements”. Composites Part C: Open Access 8 (2022) 100271
DOI: 10.1016/j.jcomc.2022.100271
- [5] Xipo Zhao, Jinchao Liu, Juncheng Li, Xinyu Liang, Weiyi Zhou, Shaoxian Peng: “Strategies and techniques for improving heat resistance and mechanical performances of poly(lactic acid) (PLA) biodegradable materials”. International Journal of Biological Macromolecules 218 (2022) 115–134.
DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.07.091

- [6] Ilyas, R.A.; Zuhri, M.Y.M.; Aisyah, H.A.; Asyraf, M.R.M.; Hassan, S.A.; Zainudin, E.S.; Sapuan, S.M.; Sharma, S.; Bangar, S.P.; Jumaidin, R.; et al: "Natural Fiber-Reinforced Polylactic Acid, Polylactic Acid Blends and Their Composites for Advanced Applications". *Polymers* (2022), 14, 202.
DOI: 10.3390/polym14010202
- [7] K.L. Pickering, M.G. Aruan Efendy, T.M. Le: "A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance". *Composites: Part A* 83 (2016) 98–112.
DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.08.038
- [8] Appunti dell'Ing. Tommaso Mancina: Parametri del processo di stampa della tecnologia BMD
- [9] Antoine Le Duigou, David Correa, Masahito Ueda, Ryosuke Matsuzaki, Mickael Castro. "A review of 3D and 4D printing of natural fibre biocomposites". *Materials and Design* 194 (2020) 108911.
DOI: 10.1016/j.matdes.2020.108911
- [10] Kentaro Sugiyama, Ryosuke Matsuzaki, Masahito Ueda, Akira Todoroki, Yoshiyasu Hirano: "3D printing of composite sandwich structures using continuous carbon fiber and fiber tension". *Composites Part A* 113 (2018) 114–121.
DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.07.029
- [11] Salvatore Brischetto, Carlo Giovanni Ferro, Roberto Torre, and Paolo Maggiore: "3D FDM production and mechanical behavior of polymeric sandwich specimens embedding classical and honeycomb cores". *Curved and Layer. Struct.* (2018); 5; 80–94
DOI: 10.1515/cls-2018-0007
- [12] Fanran Meng, Elsa A. Olivetti, Youyang Zhao, Jiyou C. Chang, Stephen J. Pickering, and Jon McKechnie: "Comparing Life Cycle Energy and Global Warming Potential of Carbon

Fiber Composite Recycling Technologies and Waste Management Options”. ACS Sustainable Chem. Eng. (2018), 6, 9854–9865

DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b01026

[13] S. González-García*, A. Hospido, G. Feijoo, M.T. Moreira: “Life cycle assessment of raw materials for non-wood pulp mills: Hemp and flax”. Resources, Conservation and Recycling 54 (2010) 923–930

DOI: 10.1016/j.resconrec.2010.01.011

