

Università degli studi di Padova

Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Meccanica e Meccatronica

PROPRIETA' MECCANICHE DI COMPONENTI POLIMERICI OTTENUTI VIA ADDITIVE MANUFACTURING

RELATORE: BIASETTO LISA

LAUREANDO: RIZZO DAVIDE

ANNO ACCADEMICO: 2015-2016

INDICE

INTRODUZIONE.....	pag.3
CAPITOLI	
1. Le tecniche tradizionali di formatura dei materiali polimerici	
1.1. Introduzione.....	pag.4
1.2. Estrusione.....	pag.5
1.3. Stampaggio a iniezione.....	pag.7
1.4. Considerazioni finali progettuali.....	pag.10
2. Tecnologie di Additive Manufacturing nei materiali polimerici	
2.1. Additive manufacturing.....	pag.11
2.2. Stereolitografia.....	pag.13
2.3. Polyjet Technology.....	pag.15
2.4. Sinterizzazione laser selettiva.....	pag.16
2.5. Fused deposition modeling.....	pag.17
3. Materiali usati nell'Additive Manufacturing	
3.1. Materiali termoplastici.....	pag.19
3.2. Materiali termoindurenti.....	pag.25
3.3. Materiali per compositi a matrice polimerica.....	pag.25
3.4. Bio-materials.....	pag.26
4. Proprietà meccaniche di componenti ottenuti via Additive Manufacturing	
4.1. Proprietà meccaniche del PLA.....	pag.27
4.2. Proprietà meccaniche dell'ABS.....	pag.32
4.3. Proprietà meccaniche del PP.....	pag.34
4.4. Proprietà meccaniche di componenti ottenuti per PJ rinforzati.....	pag.38
4.5. Considerazioni conclusive.....	pag.39
5. Vantaggi dell'Additive Manufacturing	
5.1. Vantaggi dell'AM.....	pag.41
5.2. Svantaggi dell'AM.....	pag.43
5.3. Futuro dell'AM e considerazioni conclusive.....	pag.44
CONCLUSIONI.....	pag.45
BIBLIOGRAFIA.....	pag.46

INTRODUZIONE

Il presente lavoro di tesi ha lo scopo di analizzare l'effetto del processo di Additive Manufacturing (AM), in gergo anche detto stampa 3D, sulle proprietà meccaniche dei componenti, con l'ausilio di materiale online e di articoli di riviste scientifiche. Per ogni articolo è stato analizzato un case study particolare, che riguarda un diverso materiale polimerico o un diverso processo AM. Sono state infine tratte delle conclusioni riguardanti i parametri che più influenzano le proprietà meccaniche in processo AM.

Il termine Additive Manufacturing significa letteralmente “fabbricazione additiva”, quindi un procedimento completamente nuovo per la fabbricazione dei componenti: infatti esso è un processo additivo, cioè che aggiunge materiale, e non più un processo sottrattivo (come l'asportazione) o di deformazione.

Un generico processo AM parte da un modello solido, ottenuto al CAD, che viene trasferito in macchina. Successivamente, tramite diverse tecniche, l'oggetto viene formato dentro la macchina.

Le diverse tecnologie AM sono classificate in base alla tecnologia di formatura degli strati che compongono il materiale. Queste possono essere: estrusione di materiale fuso, deposizione di polveri, sinterizzazione di polveri e fotopolimerizzazione.

Inizialmente l'AM è nata per i polimeri, che sono tuttora i più utilizzati, ma la tecnologia è stata poi estesa, e tuttora in evoluzione, anche ad altri materiali, quali ceramici, compositi e diversi metalli (alluminio, titanio...).

Lo scopo del presente lavoro è quello di analizzare quali sono i parametri che influenzano le proprietà meccaniche di un componente prodotto per AM e valutare i vantaggi/svantaggi dell'AM, facendo una comparazione con i processi tradizionali.

Il metodo più semplice disponibile per valutare le proprietà meccaniche di un componente polimerico, è quello di effettuare una prova di trazione.

In particolare, verranno analizzati dei provini realizzati per AM con diversi materiali polimerici. Verrà dunque valutato l'effetto delle variabili di processo e verrà poi fatto un confronto con provini di polimeri prodotti con processi tradizionali.

Per finire, si vuole valutare quali sono i vantaggi dell'AM, per valutare in che modo la tecnologia può essere inserita in un contesto industriale. Inoltre, verranno fatte delle considerazioni riguardanti il futuro di questa tecnologia, che potrà cambiare la vita dell'uomo nei prossimi decenni.

CAPITOLO 1

Le tecnologie tradizionali di formatura dei materiali polimerici

1.Introduzione

I processi di produzione dei materiali polimerici sono molteplici, e si differenziano in base a vari motivi, come ad esempio il materiale da formare, la forma da ottenere o le prestazioni desiderate.

Tuttavia, ogni tecnica di formatura di un polimero deve avvenire in un range di temperatura. Infatti la temperatura deve essere superiore alla temperatura di transizione vetrosa (T_g), ma comunque inferiore alla temperatura di degradazione.

E' possibile distinguere i processi di produzione usati per i polimeri termoplastici e quelli usati per i polimeri termoindurenti.

In ogni processo di formatura di un termoplastico, le polveri di partenza vengono scaldate sopra T_g per un amorfo e sopra T_m (temperatura di fusione) per un semi-cristallino e portate allo stato fuso. Lo stato solido si ottiene man mano che il polimero si raffredda.

I termoplastici possono essere formati mediante:

- Estrusione
- Stampaggio a iniezione
- Stampaggio mediante soffiatura
- Stampaggio rotazionale
- Colata

I termoindurenti coprono un fabbisogno più limitato di produzione mondiale (20% per i termoindurenti, 80% per i termoplastici). L'ottenimento dello stato solido non si ottiene per raffreddamento in questo caso, infatti i pezzi vengono estratti ancora caldi dallo stampo.

I più importanti processi per ottenere i termoindurenti sono:

- Stampaggio a iniezione
- Stampaggio per compressione
- Colata

Di seguito vengono presentati e descritti i processi di estrusione e di stampaggio a iniezione.

2.Estrusione

Nell'estrusione, i polimeri di partenza sono termoplastici grezzi sotto forma di granuli o polveri. Essi vengono versati in una tramoggia e introdotti nel cilindro dell'estrusore. Una vite provvede a miscelare e trasportare i granuli lungo il cilindro, fino ad arrivare alla matrice, dove il grezzo esce. [1]

Le vite sono suddivise in tre sezioni distinte, ovvero una sezione di alimentazione (dove vengono inserite le polveri), una sezione di fusione (il polimero inizia a fondere) e una di trasporto (la fusione continua, e la pressione aumenta all'imbocco della matrice), come evidenziato nella figura 1.1.

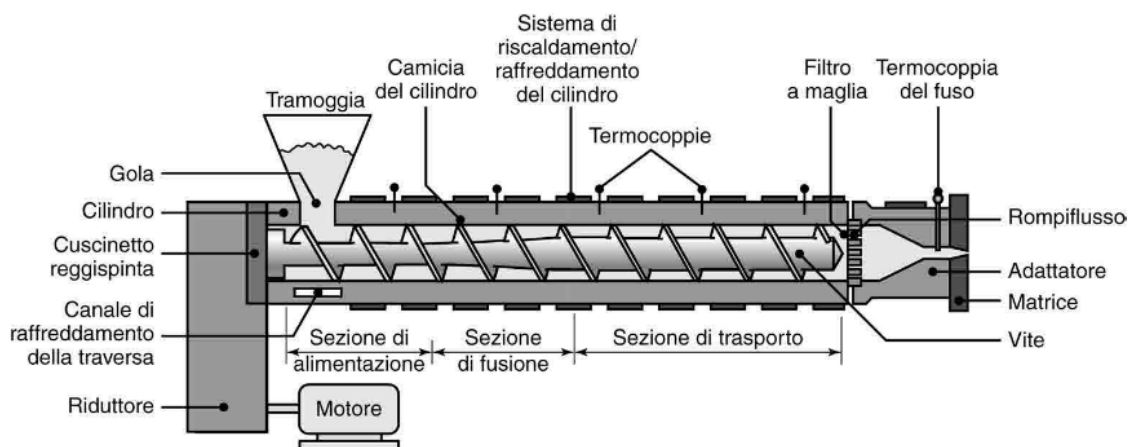


Figura 1.1-Schema di funzionamento di un estrusore [1]

Dopo essere uscito dalla matrice, l'estruso viene raffreddato con aria o con acqua. Durante il processo, è importante controllare i parametri della velocità e dell'uniformità del raffreddamento per minimizzare la distorsione del pezzo.

2.1.Problema del Die Swell

C'è un problema che si può presentare a causa del processo, ossia il rigonfiamento. Quando l'estruso esce dalla matrice, è ancora allo stato rammollito, pertanto, dopo un certo tempo, la sua sezione si ringonfierà. Questo fenomeno è detto die swell. Per prevenire il fenomeno è quindi opportuno modificare la forma della matrice, così da ottenere la sezione desiderata. In alternativa, è possibile fare in modo che la riduzione di sezione non sia brusca, così da permettere alle catene del polimero di ordinarsi (figura 1.2).

Un parametro utilizzato per stimare gli effetti entropici durante il flusso è il numero di Deborah (De), un parametro che dipende dal tempo di rilassamento e dal tempo caratteristico del processo. In base a questo numero sappiamo se il materiale si comporta come un flusso viscoso ($De=0$) o come un solido elastico ($De=\infty$), o come una combinazione di essi per numeri De intermedi. Dunque possiamo usare il numero De come un importante parametro di processo.

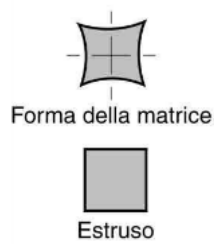


Figura 1.2(a)-Accorgimenti progettuali per rimediare al die swell ([1]

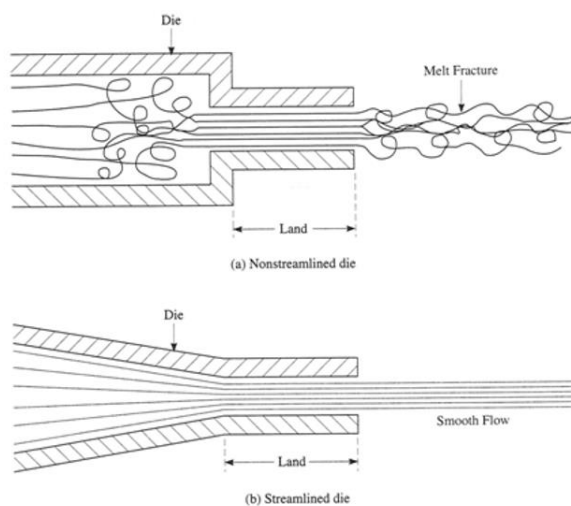


Figura 1.2(b)-Effetto della svasatura della bocca della matrice [2]

2.2.Vantaggi dell'estrusione

Il processo di estrusione richiede elevati costi di settaggio, è conveniente quindi installare un estrusore solo per volumi elevati di produzione. Dal processo si ottengono tipicamente prodotti allungati, con sezione uniforme (figura 1.3).

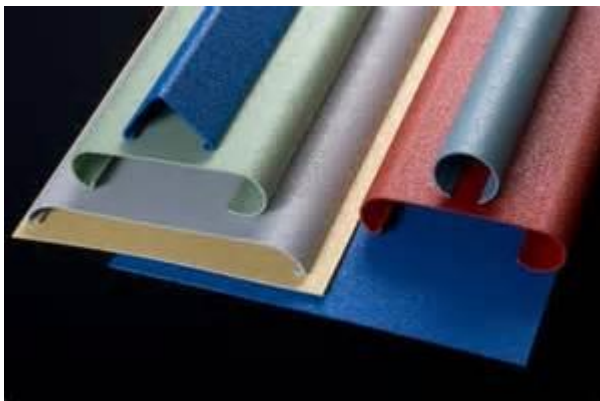


Figura 1.2-Profili estrusi [3]

I principali vantaggi dell'estrusione sono:

- Volume elevato di produzione: la capacità di produzione della tecnologia di estrusione di polimeri consente di produrre volumi elevati.
- Basso costo, produzione veloce: rispetto all'acciaio, i polimeri sono un materiale economico. Il processo di produzione di estrusione dei polimeri è anche progettato per offrire attrezzature a basso costo e brevi tempi di consegna.
- Co-estrusione: diversamente da un unico strato estruso (chiamato anche estrusione monostrato), questo processo di estrusione coinvolge due o più estrusori. Il polimero fuso viene contemporaneamente trasmesso da diversi estrusori a diverse velocità e spessori in un'unica testa di estrusione che forma il materiale con il profilo richiesto. Il processo di coestrusione permette ai produttori di incorporare diversi materiali plastici e composti in un unico prodotto.
- Extrusion Coating: è un rivestimento di pellicola che viene applicato a un foglio estruso come un ulteriore strato di trattamento per migliorare le proprietà del prodotto
- Dal momento che vengono creati da un unico pezzo, i prodotti estrusi offrono densità uniforme, integrità struttura stabile e sono forti e durevoli.

Di contro, nell'estrusione, bisogna cercare di evitare le ampie variazioni di sezione e i bruschi cambi di geometria. Per quanto possibile, gli spessori di parete dovrebbero essere il più possibile uniformi, oppure si possono realizzare variazioni il più possibile graduati.

Bisogna inoltre come già detto stare attenti al fenomeno del rigonfiamento, quindi adottare delle precauzioni progettuali.

3. Stampaggio a iniezione

3.1. Descrizione del processo

Lo stampaggio a iniezione è un processo di produzione industriale in cui il polimero viene fuso e iniettato ad elevata pressione all'interno di uno stampo chiuso, che viene aperto dopo il raffreddamento del manufatto. Generalmente l'iniezione avviene a pressioni elevate e a temperature abbastanza elevate da consentire lo scorrimento del materiale "plastificato" all'interno del macchinario.

La maggior parte delle apparecchiature moderne è del tipo a vite pistonante (fig. 1.4(b)). La nuova tecnica si differenzia dal classico sistema a vite (fig. 1.4(a)) perchè, nel corso della plastificazione, la vite viene posta in rotazione forzando il materiale ad attraversare lo stampo. L'accesso allo stampo è tuttavia impedito dal materiale iniettato nel ciclo precedente. Quando aumenta la pressione all'interno dello stampo, la vite arretra. Da questo punto in poi, essa smette di ruotare e viene spinta idraulicamente in avanti, forzando il polimero a riempire lo stampo. Tipicamente si possono raggiungere pressioni tra i 70 e i 200 MPa.

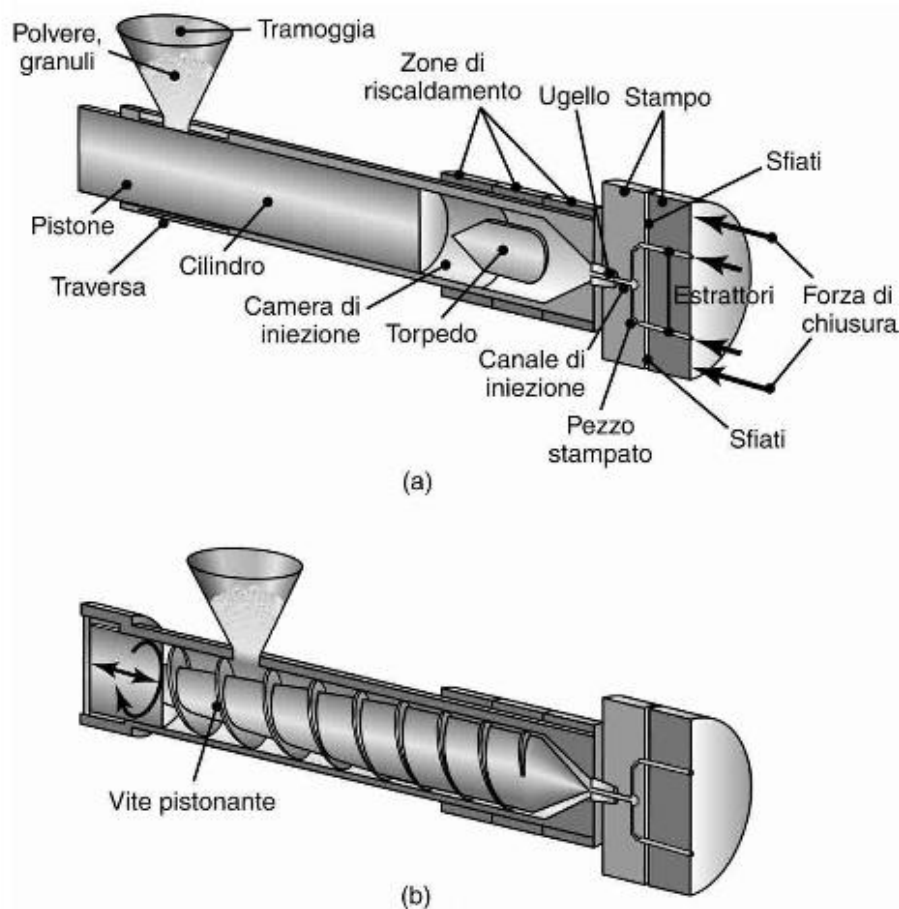


Figura 1.3-Sistema di stampaggio a vite (a) e a vite pistonante (b) [1]

3.2.Considerazioni di processo

E' necessario fare una distinzione fra termoplastici e termoindurenti. Mentre nello stampaggio di termoplastici vengono adoperati stampi relativamente freddi, i termoindurenti vengono realizzati in stampi riscaldati, all'interno dei quali avviene la reticolazione. In entrambi i casi, quando il pezzo è raffreddato (termoplastici) o reticolato (termoindurenti) e quindi ha conseguito una rigidità sufficiente, esso viene estratto.

I problemi che si possono presentare durante la formatura sono dovuti al ritiro che subisce il pezzo all'interno della cavità. I polimeri subiscono una maggiore influenza del ritiro rispetto ad altri materiali (soprattutto acciaio), perché presentano un coefficiente di dilatazione termica maggiore.

Nello stampaggio a iniezione, per compensare il ritiro del materiale in fase liquida, la pressione viene mantenuta costante fino a che il punto di iniezione solidifica. Invece, per compensare il ritiro che si presenta in fase solida, vengono sovradimensionate le cavità.

Tra i prodotti tipicamente realizzati per stampaggio a iniezione ci sono tazze, contenitori, alloggiamenti, componenti per il settore elettrico, giocattoli e raccorderia (fig.1.5). Come si può

notare, a differenza dell'estrusione, con lo stampaggio a iniezione si ottengono pezzi di forma molto più complessa e anche a sezione non costante.

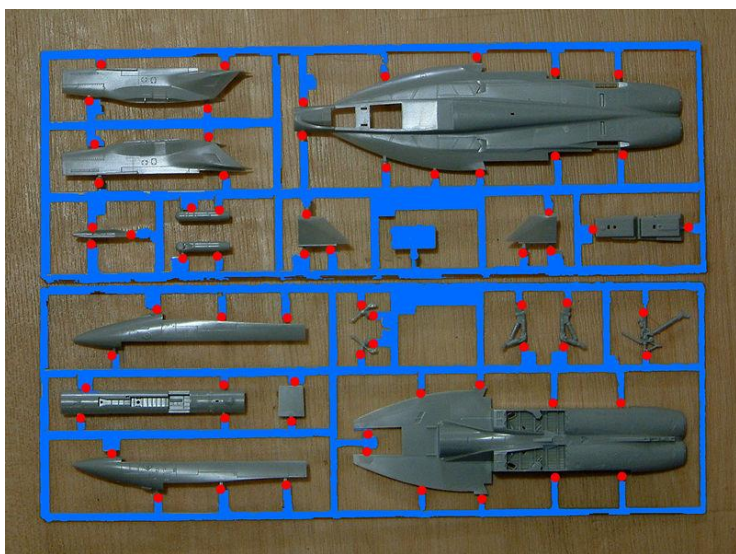


Figura 1.4-Pezzi stampati a iniezione, con residui di lavorazione [4]

3.3.Costi di produzione

Uno degli svantaggi del processo è sicuramente dettato dal costo. L'alto costo delle attrezzature necessarie alla produzione degli stampi ha richiesto la creazione di software dedicati alla pre-progettazione del manufatto, simulando il processo di stampaggio con algoritmi estremamente complessi. Il risultato di queste elaborazioni può essere utilizzato per progettare lo stampo in modo semi-definitivo.

A seconda della complessità, uno stampo può costare dai 1000 ai 10000 €. Invece il costo di una macchina per stampaggio a iniezione può andare da qualche migliaia fino a 80000 €.

3.4.Ritiro da stampaggio

Il problema principale che presenta la tecnologia di stampaggio a iniezione è quella del ritiro da stampaggio. Questo dipende da diversi fattori:

- Materiale: un polimero amorfo presenta un volume specifico maggiore rispetto a un semicristallino. Per questo è soggetto a una minore contrazione in fase di raffreddamento rispetto a un semicristallino
- Direzione del flusso: durante la formatura, le catene tendono a disporsi secondo la direzione del flusso. Avremo quindi un ritiro maggiore nella direzione del flusso
- Rinforzi: nel caso di rinforzi fibrosi, essi tendono a disporsi nella direzione del flusso. Il ritiro sarà maggiore quindi nella direzione ortogonale

3.5. Proprietà meccaniche

Durante il riempimento dello stampo le catene del polimero fuso sono soggette ad una combinazione di flusso elongazionale e di taglio. L'orientazione che ne deriva è parzialmente persa a causa del rilassamento delle catene, la cui entità è regolata dal tempo che intercorre prima della cristallizzazione.

L'orientazione congelata delle catene influenza le proprietà all'impatto dei pezzi stampati ad iniezione (avremo una maggior resistenza per catene più "congelate") nonostante l'importanza della struttura del polimero (ad es. il peso molecolare) e della geometria di prova. Inoltre l'orientazione influisce sull'anisotropia delle proprietà meccaniche. L'anisotropia del modulo a flessione a temperatura ambiente aumenta con il livello di orientazione e tale tendenza diventa più marcata al diminuire della temperatura di prova.

In generale si è osservato che i polimeri a più alto modulo (elevate orientazione e cristallinità) mostrano una sensibilità maggiore alle variazioni di processo.

4. Considerazioni finali progettuali

- La forma complessiva del componente determina spesso la scelta del processo di stampaggio o formatura. Anche gli effetti dell'orientazione molecolare dovuta al processo dovrebbero essere presi in considerazione, specialmente nell'estrusione.
- I polimeri sono in grado di replicare forme anche molto complesse nelle operazioni di stampaggio. Uno dei vantaggi dei termoplastici è quello che un unico pezzo stampato può sostituire un insieme di numerosi componenti. Inoltre i termoplastici sono disponibili in una vasta serie di materiali e colori, ma richiedono un volume di produzione abbastanza elevato per ammortizzare i costi.
- I componenti devono essere realizzati per facilitarne l'estrazione dagli stampi, in modo tale che le variazioni geometriche vengano evitate.
- Un parametro importante che influenza i processi di produzione dei polimeri è la viscosità. Essa dipende dalla temperatura di esercizio e dal peso molecolare del polimero. Ad esempio durante un processo, con un velocità di deformazione costante, a temperature inferiori il polimero presenterà viscosità maggiore.

CAPITOLO 2

Tecnologie di Additive Manufacturing nei materiali polimerici

1. Additive Manufacturing

1.1. Generalità

Negli anni '80 è stata sviluppata la prototipazione rapida, ossia un processo mediante il quale un modello fisico solido viene realizzato direttamente a partire da un modello CAD 3D.

L'avvento della prototipazione rapida ha portato i seguenti vantaggi:

- È possibile visualizzare il modello geometrico nella sua interezza e da diverse angolazioni, attraverso i sistemi CAD
- Il prototipo viene studiato approfonditamente nei suoi aspetti funzionali, tecnici ed estetici
- La prototipazione avviene in tempi brevi e a costi inferiori rispetto alle metodologie tradizionali

L'Additive Manufacturing è un metodo di produzione additiva, cioè è un processo che “costruisce” i pezzi strato dopo strato. In gergo viene anche detto stampa 3D.

Il principio base su cui si basa la tecnica è quello che un modello, inizialmente disegnato al CAD, può essere fabbricato direttamente senza passare per la definizione di un piano di processo.

I processi di AM possono essere suddivisi in base al metodo di produzione:

- Estrusione di materiale fuso (FDM)
- Deposizione con elevati livelli energetici (EBM)
- Solidificazione di polveri (SLS)
- Fotopolimerizzazione (Stereolitografia, PJ)

In generale, i metodi di Additive Manufacturing sono molto più lenti rispetto alle tecniche tradizionali di formatura. Essi infatti vengono impiegati soprattutto per la realizzazione di prototipi o di stampi.

Un generico processo AM si compone di alcune fasi principali, come si può vedere in fig. 2.2:

- Disegno del pezzo con i software CAD
- Trasferimento del disegno in macchina
- Settaggio dei parametri di macchina
- Fabbricazione additiva
- Operazioni di pulitura e rimozione

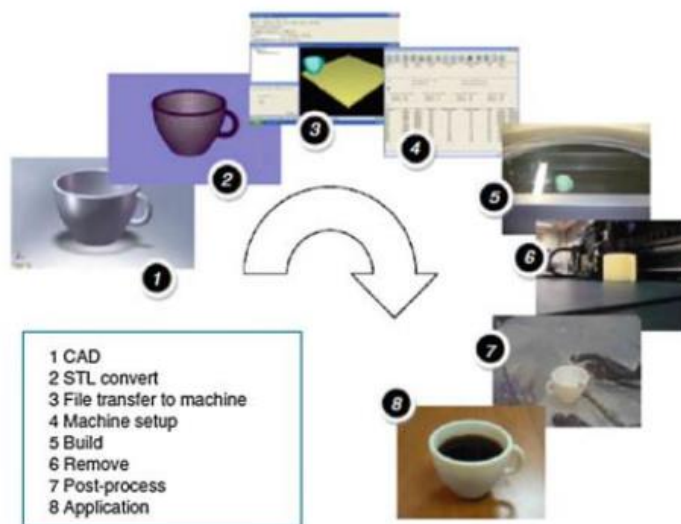


Figura 2.2-Processo AM [5]

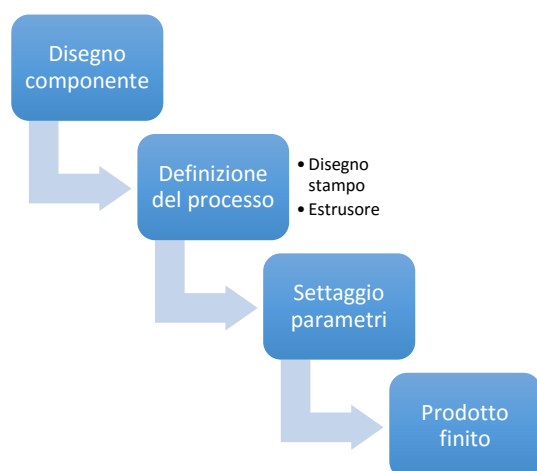
1.2. Confronto con i processi tradizionali

La principale differenza fra processi tradizionali e processi di AM è quella che per la nuova tecnica non c'è bisogno di definire il tipo di processo, in quanto il file disegnato al CAD passa direttamente alla stampante. Questo comporta un significativo risparmio di tempo e di attrezzature.

Nei processi tradizionali, sarà necessario definire il processo nello specifico, ossia dovranno essere disegnati gli stampi per lo stampaggio a iniezione, oppure dovrà essere definito l'estrusore per il processo di estrusione e così via. [5]

Di seguito viene presentato un diagramma che evidenzia bene l'ultima considerazione fatta.

PROCESSO TRADIZIONALE



PROCESSO DI AM

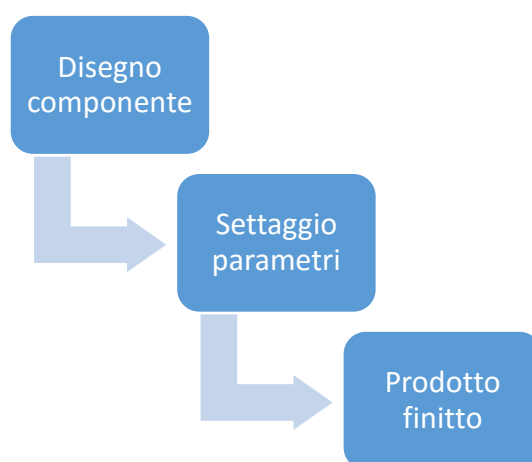


Figura 2.3-Step di un processo tradizionale ed un processo di AM

2.Stereolitografia (SLA)

Prima di definire il processo, è importante sapere come funziona il meccanismo principale di produzione di uno strato, ossia la fotopolimerizzazione.

La fotopolimerizzazione è un processo di esposizione del polimero liquido a delle radiazioni ultraviolette. Il polimero in questione è fotosensibile (da qui il termine fotopolimero), ovvero polimerizza se viene sottoposto a radiazioni. In questo modo vengono a formarsi degli strati solidi di materiale polimerico.

2.1.Processo

Questo processo si basa sul principio della reticolazione di un fotopolimero liquido a cui viene conferita una data forma.

Un raggio laser viene messo a fuoco spostandosi sulla superficie di un fotopolimero liquido, provvedendo a reticolare il fotopolimero. Il polimero assorbe l'energia necessaria per far avvenire la polimerizzazione.

L'apparecchiatura per stereolitografia (fig. 2.4) comprende una vasca riempita con un fotopolimero, e una piattaforma movimentabile in direzione verticale. Il liquido è una miscela di monomeri, oligomeri e un foto-iniziatore che fa partire la reazione quando viene esposto alle radiazioni laser.

Il raggio laser reticola quella determinata porzione del fotopolimero, producendo un corpo solido. La piattaforma viene quindi abbassata di una quantità sufficiente a ricoprire il polimero reticolato con dell'altro fotopolimero liquido. La procedura viene ripetuta fino all'ottenimento della forma desiderata. [1]

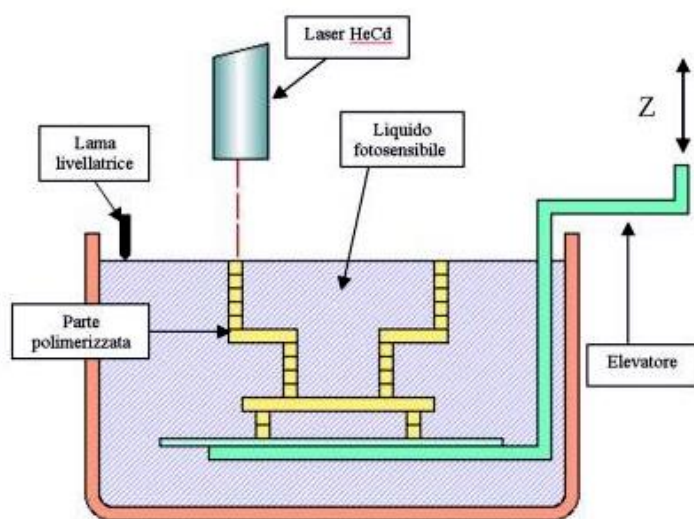


Figura 2.4-Schema del processo di stereolitografia [6]

2.2. Materiali usati

Nella stereolitografia vengono solitamente utilizzate delle resine liquide speciali in grado di fotopolimerizzare. Queste hanno diverse qualità interessanti, la prima è quella di avere una limitata sensibilità all'umidità e di garantire così una buona stabilità della forma. I materiali scelti devono combinare un'elevata stabilità di forma alle migliori proprietà dei materiali pregiati presenti in commercio. Solitamente la resina da fotopolimerizzare è di materiale termoidurente. Generalmente non presentano proprietà rilevanti, ma permettono di realizzare componenti trasparenti e molto dettagliati.

2.3. Precisione, costo e diffusione

La tecnica di stereolitografia garantisce una buonissima precisione, in alcuni casi si può arrivare anche nell'ordine dei micron. La dimensione massima raggiunta dai pezzi è di 0,5 m x 0,5 m x 0,6 m.

Il costo delle apparecchiature per SLA può andare dagli 80000 € ai 400000 €, mentre il fotopolimero liquido è nell'ordine dei 60 €/litro.

La tecnologia non è molto usata, se non per realizzare pezzi che hanno bisogno di elevatissima precisione, oppure per la produzione di stampi per stampaggio a iniezione.



Figura 2.5-Stampi prodotti per STL [7]

3.Polyjet Technology (PJ)

3.1.Processo

Il processo polyjet è simile a una stampa a getto d'inchiostro, in cui otto testine da stampa depositano il fotopolimero sul vassoio da costruzione (figura 2.6). Il principio di funzionamento è simile a quello appena visto per la SLA. Il compito di reticolazione e l'indurimento di ciascuno strato è compiuto da delle lampade ultraviolette, poste lateralmente, che irradiano la zona da reticolare.

A differenza della SLA, in questa tecnologia ogni strato viene reticolato e indurito immediatamente dopo il passaggio del raggio delle lampade ultraviolette, eliminando così la necessità di condurre successivamente l'operazione di reticolazione.

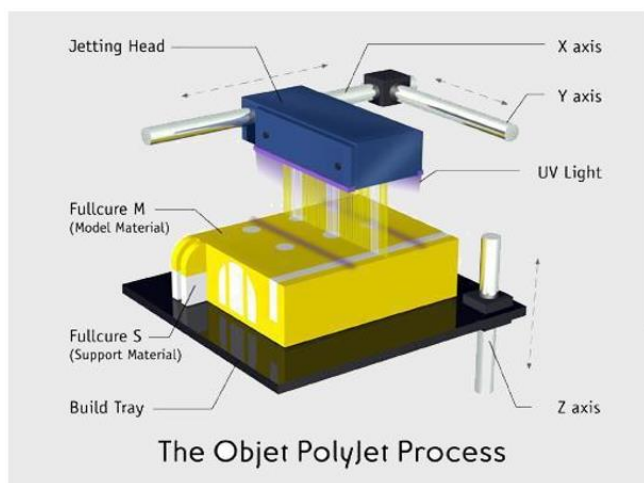


Figura 2.6-Schema del processo polyjet [8]

3.2.Materiali

I fotopolimeri PolyJet offrono sorprendenti livelli di dettaglio e un realismo paragonabile ai prodotti finali che superano qualsiasi altra tecnologia di Additive Manufacturing.

Le proprietà dei materiali spaziano da simil-gomma a consistenze rigide, da superfici opache a trasparenti, da colori neutri a brillanti e da plastiche standard a biocompatibili.

Uno dei materiali più utilizzati è l'ABS2, simile all'ABS, il più diffuso fra le tecnologie di Additive Manufacturing, che verrà descritto in dettaglio più avanti.

3.3.Precisione, costo e diffusione

I vantaggi principali sono costituiti dalla capacità di evitare le lunghe operazioni di pulizia e di reticolazione postprocesso, e lo spessore molto più sottile degli strati, che permette una migliore risoluzione. Ogni strato infatti, può essere sottile fino a 16 micron. Anche in questo caso abbiamo delle buone dimensioni massime ottenibili, che arrivano fino a 0,5 m x 0,4 m x 0,2 m.

Il processo polyjet è il più costoso fra le tecnologie di Additive Manufacturing. Il costo di una macchina può arrivare anche fino ai 600000 €. Questa tecnologia è più utilizzata della SLA, ma comunque limitata nell'utilizzo a causa dei costi elevati.

4.Sinterizzazione laser selettiva (SLS)

4.1.Processo

La sinterizzazione laser selettiva (selective laser sintering, SLS) è un processo basato sulla sinterizzazione di una polvere polimerica per ottenere un oggetto finito.

Nella figura 2.7 sono evidenziati i componenti importanti del processo. Vi sono due cilindri: uno di costruzione del pezzo, che viene abbassato incrementalmente, uno di alimentazione della polvere, che viene alzato incrementalmente per fornire la polvere all'altro cilindro.

Uno strato sottile di polvere viene inizialmente posto nel cilindro di costruzione. Un raggio laser viene focalizzato su quello strato, tracciando una particolare sezione, che solidificherà rapidamente. La polvere presente nella sezione non solidificata è inconsistente, ma riesce comunque a sostenere la porzione solida.

Un altro strato di polvere viene depositato e il procedimento appena descritto si ripete. Le particelle non sinterizzate potranno essere recuperate.

Un processo simile alla SLS è la fusione a fascio elettronico (electron-beam melting, EBM). La differenza con la tecnologia SLS è quella che in questo caso viene impiegato un fascio elettronico per fondere le polveri (soprattutto di titanio e cromo-cobalto). [5]

4.2.Materiali

La SLS è una tecnologia usata non solo per i polimeri, ma anche per altri materiali, come ceramici e metalli. Infatti è anche possibile sinterizzare soltanto una miscela di legante polimerico e polveri ceramiche o metalliche.

I più comuni polimeri utilizzati sono ABS, PVC, nylon, PS (termoplastici) e resina epossidica (termoindurente).

4.3.Precisione, costo e diffusione

La SLS è una delle tecnologie più nuove nel mercato (finora utilizzata solo per prototipi) e quindi si sta

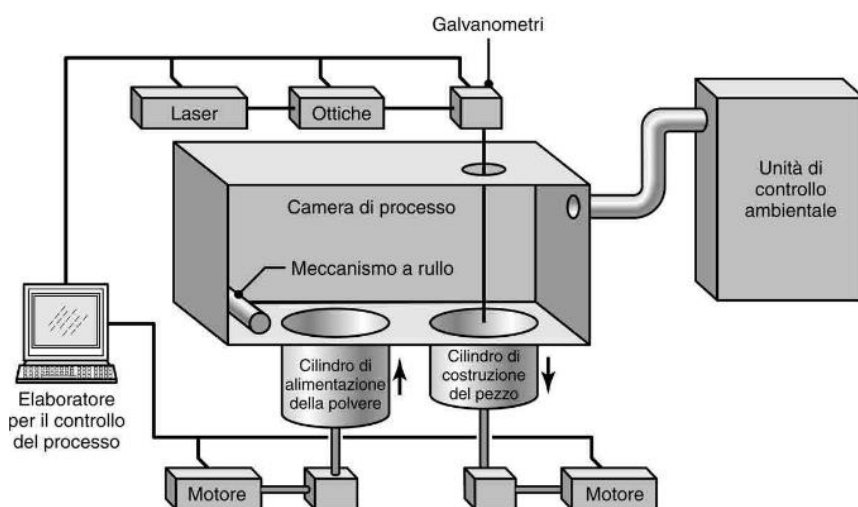


Figura 2.7-Processo di SLS [1]

ancora espandendo. Un'applicazione nuova di questa tecnica è quella dell'impiego nel campo dell'arte.

La precisione raggiungibile è nell'ordine dei 50 micron. Questa tecnologia è più economica di PJ e SLA (50000-200000 €).

Uno svantaggio di questa tecnologia è quella del tempo di produzione dei pezzi. Infatti, vista la complessità di pezzi che vengono prodotti con questo metodo, possono volerci anche diversi giorni per la produzione di un pezzo.

5.Fused deposition modeling (FDM)

5.1.Processo

Nel processo FDM, una testa di estrusione si muove su una tavola lungo due direzioni principali (figura 2.8). Un filamento termoplastico viene fuso all'interno di una testa di costruzione e quindi estruso attraverso una piccola apertura della matrice riscaldata. Lo strato iniziale viene posto su un supporto di schiuma, mentre i successivi strati vengono ottenuti con lo stesso procedimento, abbassando la tavola. [9]

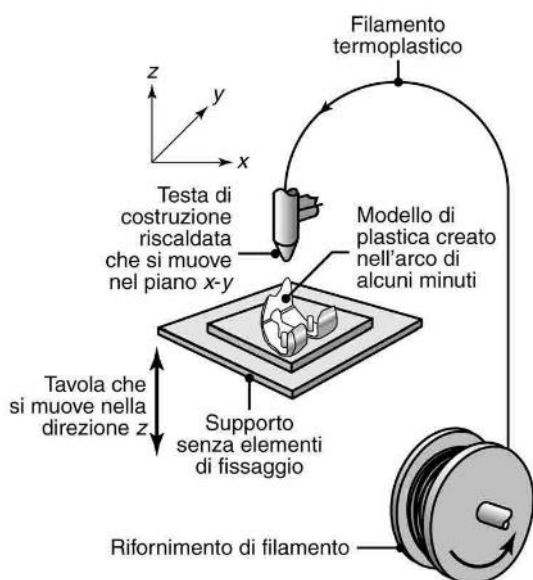


Figura 2.8-Schema del processo di FDM [1]

Occasionalmente ci può essere bisogno di realizzare parti complicate, come quella in figura 2.9. Questo pezzo è difficile da realizzare direttamente perchè, una volta che la costruzione ha raggiunto l'altezza a, lo strato successivo richiederebbe che il filamento fosse posizionato in un punto al di sotto del quale non c'è alcun materiale di supporto. La soluzione è quella di

estrudere un materiale di supporto aggiuntivo, in modo tale che il filamento possa essere posto anche in zone non sopra il pezzo già formato.

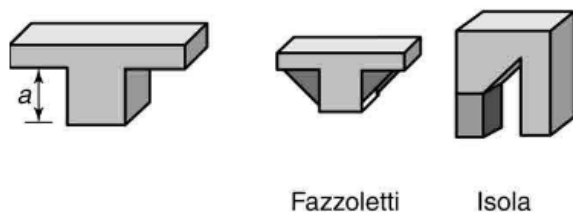


Figura 2.9-Realizzazione di supporti per processo di FDM [1]

5.2.Materiali

La tecnologia FDM è sicuramente la più utilizzata fra le tecnologie di Additive Manufacturing, possono essere utilizzati gli stessi polimeri termoplastici usati per i processi tradizionali, come PV, PLA, ma il più utilizzato è l'ABS.

5.3.Precisione, costo e diffusione

Nel processo FDM, lo spessore dello strato estruso è tipicamente compreso tra 0,12 e 0,3 mm. Nel piano xy possiamo ottenere addirittura una precisione di 0,025 mm. Un esame accurato di un pezzo prodotto mediante FDM ci può indicare l'esistenza di "gradini" sui piani esterni obliqui. Nel caso in cui la rugosità fosse inaccettabile, può essere impiegata una lucidatura a vapori chimici oppure può essere applicato un rivestimento. Le tolleranze dimensionali complessive possono essere compromesse se non si fanno questi accorgimenti.

Questa tecnologia è la più diffusa, soprattutto per il suo basso costo, con dispositivi che possono costare anche meno di 800 €. Oltre al costo, vi sono tuttavia ulteriori vantaggi:

- I tempi di produzione sono abbastanza rapidi (da 4-5 ore fino a qualche giornata, in base alla complessità del pezzo)
- I prodotti sono stabili dal punto di vista meccanico e ambientale
- Geometrie complesse e cavità che sarebbero altrimenti problematiche divengono semplici con la tecnologia FDM

CAPITOLO 3

Materiali usati nell'Additive Manufacturing

I processi di Additive Manufacturing sono classificati in base alla tipologia di materiale di partenza utilizzato, che può presentarsi in forma di materiale in polvere, come per le tecnologie di Selective Laser Sintering, o materiale allo stato solido come per la Fused Deposition Modeling.

In questo capitolo verranno analizzati soprattutto i materiali utilizzati per la tecnologia FDM, essendo essa la più utilizzata.

1. Materiali termoplastici

Nel caso di un materiale amorfo, la temperatura di formatura deve essere superiore alla temperatura di transizione vetrosa (T_g), ma minore di quella di fusione (T_m). Se invece abbiamo un materiale semi-cristallino, per lavorarlo bisogna andare sopra T_m .

I polimeri termoplastici amorfi sono formati da catene, non legate le une alle altre, quindi non reticolate. Per questo, rispondono ad un aumento di temperatura con una diminuzione di viscosità e quindi con una maggiore propensione alla formatura. Entro certi limiti, il ciclo riscaldamento-flusso-raffreddamento può essere ripetuto più volte in quanto la transizione tra lo stato plastico e quello vetroso è di carattere fisico e non chimico, quindi reversibile. Questo aspetto è molto importante perchè ci fa capire che in realtà il polimero non deve essere lavorato allo stato fuso ma allo stato di transizione vetrosa, il che garantisce la permanenza delle proprietà meccaniche originarie del materiale, una volta indurito.

Verranno ora descritti i principali polimeri termoplastici usati nell'AM, partendo dai meno importanti fino ai più utilizzati.

1.1. PP (Polipropilene)

Il polipropilene è un polimero termoplastico, che può presentarsi in diverse forme. La più interessante dal punto di vista commerciale è la configurazione più regolare (PP isotattico). Le sue caratteristiche principali sono l'elevato carico di rottura, la bassa densità e la buona resistenza termica e all'abrasione. Come in tutti i polimeri, la densità dipende dalla cristallinità della sua struttura.

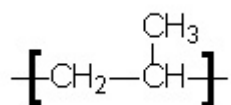


Figura 3.1-Unità ripetitiva del PP [10]

Parametri di utilizzo:

- Temperatura: può variare da 230 e 240 °C
- Velocità: dai 40 ai 60 mm/s
- Piano riscaldato: tra 90 e 100 °C

1.2.PC (Policarbonato)

Le caratteristiche del policarbonato sono date essenzialmente dal basso peso specifico, dalla leggerezza, dall'elevata resistenza all'urto, dalla buona resistenza termica e acustica, dalla stabilità dimensionale, dalla impermeabilità all'acqua e all'umidità, oltre che dalla trasparenza ottica, facilità di colorazione e non nocività per l'uomo.

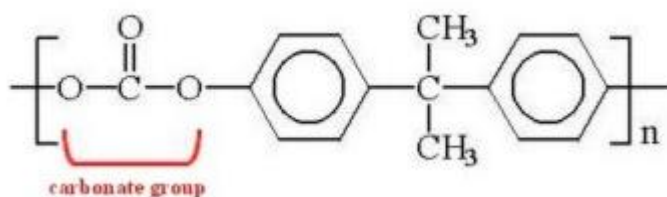


Figura 3.2-Unità ripetitiva del PC [10]

Parametri di utilizzo:

- Temperatura: può variare da 220°C a 230°C
- Velocità: dai 40 ai 60 mm/s
- Piano riscaldato: tra i 90°C e 100°C

1.3.Nylon

Il nylon è un polimero termoplastico, che si può ottenere in diverse forme a seconda delle diverse sostanze primarie che vengono polimerizzate.

Il nylon è un materiale alquanto flessibile forte che può sopportare piccoli urti e resistere ad una certa pressione mentre viene piegato. La superficie ha un aspetto granulare, ed è leggermente porosa.

Il nylon può essere utilizzato per i modelli complessi, modelli concettuali, piccola serie di modelli (più copie di un modello), lampade, e modelli funzionali. Questa tecnica permette la massima libertà di progettazione in tutte le tecniche di Additive Manufacturing.

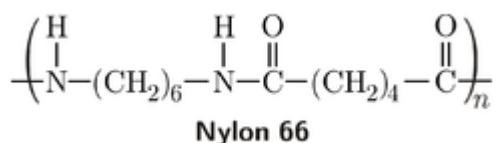


Figura 3.3-Unità ripetitiva del Nylon 6,6 [4]

Parametri di utilizzo:

- Temperatura: può variare da 230°C a 265°C
- Velocità: dai 30 ai 70 mm/s
- Piano riscaldato: tra i 80°C e 120°C

1.4.PVA

Il PVA (Alcol Polivinilico) è un polimero speciale usato in molti processi FDM. Il PVA è usato ad una temperatura di circa 190°C, è solubile in acqua, e può essere utilizzato per stampare materiali di supporto in complesse lavorazioni di AM. IL PVA assorbe l'acqua come una spugna, aspetto che lo rende particolarmente difficile da usare in ambienti umidi.

Il PVA (PolyVinylAlcoholic) viene spesso utilizzato insieme ad un materiale primario, ad esempio ABS o PLA. Il PVA è un filamento idrosolubile che lo rende un materiale di supporto eccellente ma che deve essere mantenuto asciutto. Infatti la migliore condizione per tenerlo stoccato in magazzino è tenerlo in sacchi di plastica. È un materiale biodegradabile in acqua e per accelerare il processo di degradazione si può utilizzare acqua calda. Questo materiale viene quindi considerato un materiale "green" per l'AM.

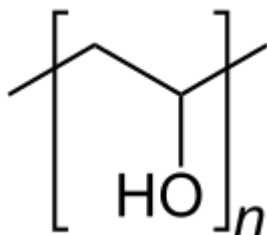


Figura 3.4-Unità ripetitiva del PVA [4]

Parametri di utilizzo:

- Temperatura: dai 180°C ai 200°C
- Velocità: dai 40 ai 60mm/s
- Piano riscaldato: tra i 90°C e 100°C

1.5.PLA

1.5.1.Descrizione del PLA

Il PLA (Polylactic Acid o Polylactide) è un bio-polimero biodegradabile ottenuta dall'amido di mais o dall'amido delle patate. I filamenti di PLA sono utilizzati ad una temperatura che va da 160°C a 220°C e non necessita un piano riscaldato (una tela da pittore può essere sufficiente).

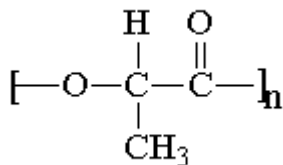


Figura 3.5-Unità ripetitiva del PLA [10]

Il vantaggio del PLA è quello che esso può essere riciclato, infatti si decompone in 8-12 settimane. Il ciclo di vita dei prodotti realizzati con la tecnologia FDM non è particolarmente lungo, poiché la tecnologia non è ancora ottimizzata e gli oggetti che ne derivano non hanno proprietà di alta qualità, né meccaniche, né di finitura.

Il PLA è un materiale abbastanza recente nella storia dell’FDM ma grazie al suo minore impatto ambientale ha un futuro promettente. Anche per il PLA vi sono differenti formulazioni (*Clear-cut Transparent PLA*, *EasyFil PLA*, *PLA HS*) per ottenere caratteristiche differenti quali un’elevata traslucenza che conferisce al materiale un aspetto ghiacciato, oppure può essere additivato con cariche minerali, per migliorare la resistenza alle sollecitazioni termiche, la resistenza a flessione e a torsione.



Figura 3.1-Filamenti di PLA [11]

1.5.2. Caratteristiche del PLA

Il peso molecolare, la struttura macromolecolare ed il grado di cristallizzazione del PLA variano sostanzialmente secondo i termini di reazione nel processo di polimerizzazione. Il peso molecolare del PLA varia da 100.000 – 300.000; questa gamma è simile a quella del PET (170.000 – 350.000). Con l’aumento del peso molecolare del PLA (vale per i polimeri in generale), si ha un aumento della resistenza dovuta alla diminuzione del movimento relativo delle catene che diventano più lunghe. La viscosità del fuso aumenta, di conseguenza diminuisce la facilità di lavorazione.

1.5.3. Proprietà meccaniche

Il PLA ha buone proprietà meccaniche se comparate a quelle dei materiali termoplastici standard. Ha bassa resistenza all’urto, paragonabile a quella del PVC non-plastificato.

Durezza, rigidità, resistenza all'urto ed elasticità del PLA, importanti per le applicazioni quali i contenitori per bevande, sono simili a quelle del PET. Il film orientato in PLA può essere piegato o ripiegato, ha buona resistenza a torsione, proprietà tipiche della carta e alla stagnola e che solitamente nei film in materiale plastico non si trovano. Queste proprietà, l'alto modulo a flessione e l'elevata trasparenza, fanno del film in PLA un materiale paragonabile al film cellophane.

1.5.4. Proprietà termiche

Il PLA ha una temperatura di transizione vetrosa relativamente bassa (circa 60 °C) e degrada rapidamente sopra questa temperatura in condizioni di umidità elevata. Il PLA, a differenza del PET, non è adatto a contenere liquidi (o altro) caldi. La bassa temperatura di rammollimento di questo biopolimero crea inoltre problemi per l'immagazzinamento dei prodotti e nella produzione di applicazioni per il settore dell'automobile.

1.5.5. Parametri di utilizzo

- Temperatura: può variare da 160°C a 220°C
- Velocità: dai 50 ai 70 mm/s
- Piano riscaldato: non necessario

1.6. ABS

1.6.1. Descrizione dell'ABS

L'ABS è una combinazione di tre polimeri (Acrylonitrile Butadiene Styrene). È il polimero più economico per stampare e viene utilizzato ad una temperatura che varia dai 215°C ai 250°C. L'ABS può essere particolarmente versatile. Può essere sabbiato e, mixandolo con l'acetone, si può ottenere un risultato finale simile al vetro.

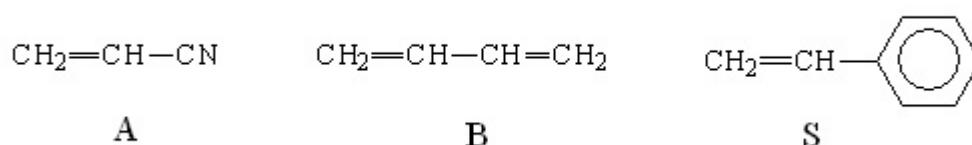


Figura 5-ABS come composizione di tre polimeri [10]

L'ABS è largamente utilizzato nelle FDM. Solitamente si utilizza per i prototipi ma anche per oggetti finiti poiché presenta buone proprietà meccaniche, è leggero e rigido; la sua capacità di resistenza all'attrito lo rende più appropriato per creare parti come meccanismi di modelli

funzionali e ovviamente anche per componenti di prodotti finiti. L'ABS può, dopo estrusione a bassa temperatura, mostrare come inconveniente la possibilità di ridursi e deformarsi.

L'ABS puro non viene solitamente mai utilizzato; lo si trova sempre con altri materiali ottenendo variazioni di formulazioni (ABS M30 and ABS M30i, AbSi , ABSplus P430, ABS ESD7, ecc), che mostrano specifiche e migliorate proprietà; da una buona resistenza meccanica ad una più ampia varietà di colori, fino ad ottenere un materiale traslucido.



Figura 3.2-Componente in ABS ottenuto con processo FDM [12]

1.6.2. Caratteristiche dell'ABS

L'ABS è tenace, resiliente e facilmente lavorabile. E' un materiale termoplastico amorfo, con possibilità di variazioni nella struttura. Esistono miscele di polimeri che derivano da gomma butadiene a granulometria fine distribuita uniformemente nella massa a base SAN e polimeri ad innesto o terpolimeri come SAN con butadiene o gomma. Oltre ai puri polimeri ABS esistono anche i polyblend di ABS, ovvero miscele di ABS con cloruro di polivinile o policarbonato.

1.6.3. Proprietà meccaniche

L'ABS presenta buone caratteristiche meccaniche: è rigido e tenace anche a basse temperature (sino a -40°C). Possiede elevata durezza, con buona resistenza alla scalfitura, elevata resistenza all'urto, anche Izod. Con l'aggiunta di fibre di vetro si aumenta il modulo elastico E e la resistenza meccanica, a discapito però della tenacità.

1.6.4. Proprietà termiche

L'ABS presenta una buona resistenza termica, tanto che può essere utilizzato da circa -45°C sino a $+185^{\circ}\text{C}$. Nei tipi speciali anche a temperature maggiori. Brucia con fiamma fuliginosa, ma senza sgocciolamento. Sono possibili tipi di ABS con modificazioni per ottenere resistenza alla fiamma. E' un materiale sicuro dal punto di vista fisiologico.

1.6.5. Parametri di utilizzo

- Temperatura: può variare da 220°C a 230°C
- Velocità: dai 30 ai 70 mm/s
- Piano riscaldato: tra i 90°C e i 100°C

1.7. Confronto fra PLA e ABS

Per la tecnica FDM, i due materiali più utilizzati sono gli ultimi due, cioè PLA e ABS. Vale la pena fare un confronto fra i due per capire i vantaggi dell'uno rispetto all'altro.

- L'ABS, rispetto al PLA, sopporta temperature più alte e possiede un coefficiente di attrito inferiore
- L'ABS deve essere estruso a temperature superiori rispetto al PLA (200-250 °C), per evitare quindi ritiri pericolosi durante il raffreddamento, c'è la necessità di installare un piatto riscaldato
- L'utilizzo di ABS genera emissioni dannose, mentre il PLA è idrosolubile a temperature superiori a 80°C

Il materiale più usato in assoluto è comunque l'ABS, infatti gli studi che saranno presentati in seguito si riferiranno ad esso.

2. Materiali termoindurenti

Gli unici polimeri termoindurenti che vengono descritti sono le resine epossidiche, usate nella stereolitografia.

La STL non utilizza uno dei materiali tradizionali appena visti, ma usa delle resine (Somos 7120a, WaterShed 11120). Questo processo rappresenta in ordine temporale la prima tecnica additiva e si basa sul principio della fotopolimerizzazione di resine acriliche o epossidiche mediante l'azione di un raggio laser. Gli oggetti realizzati con questa tecnologia presentano in linea di massima delle ottime caratteristiche di finitura superficiale e una buona riproduzione dei dettagli ma richiedono una fase di post trattamento con l'utilizzo di lampade UV per completare la polimerizzazione del materiale.

3. Materiali per compositi a matrice polimerica

3.1. Generalità

Negli ultimi tempi, sta prendendo spazio anche la fabbricazione a partire da materiali compositi a matrice polimerica.

E' stata messa a punto una gamma di filamenti per stampa 3D a base di tecnopolimeri ad elevate prestazioni rinforzati con fibre e nanotubi di carbonio (CNT), destinata alla realizzazione di pezzi tecnici per l'industria aerospaziale, la difesa e articoli medicali. Sarà così

possibile produrre prototipi e piccole serie con materiali ad altissima resistenza meccanica e, nel caso, anche conduttivi.

3.2. Microcompositi

Finora la tecnologia della stampa 3D ha visto l'utilizzo di un numero limitato di materiali, in prevalenza polimeri, ed è stata impiegata principalmente per la realizzazione di prototipi. Sono infase di studio una serie di micro-compositi da usare in campo militare per produrre sul posto componenti con l'AM. Il processo messo a punto, utilizza campi elettrici per allineare e orientare particelle all'interno di un sistema polimerico in ogni posizione e con ogni direzione desiderata durante il ciclo di produzione di oggetti tridimensionali. Il processo assicura un elevato grado di libertà di progettazione e consentirà la realizzazione di numerosi prodotti, come dispositivi medici ed elmetti e addirittura componenti per droni.

4. Bio-materials

Il problema di utilizzo di materiali compatibili con l'ambiente diventa sempre più importante negli ultimi anni. Anche per quanto riguarda l'AM sono stati pensati dei materiali che si adattano alla bio-compatibilità (es. PLA).

4.1. Bio-based plastics

Una categoria particolare di bio-materiali è quella delle cosiddette bio-plastiche. Il primo bio-polimero conosciuto è la cellulosa. Ad oggi, questa categoria di materiali bio-compatibili rappresenta circa l'1% della produzione di componenti polimerici. Tuttavia, questo numero aumenterà, in quanto norme sempre più restrittive sull'inquinamento dell'ambiente portano la ricerca in questa direzione.

Una materia prima da cui partire per formare i bio-polimeri sono le colture agricole (es. patate, mais, grano...).

Le "bio-based plastics" possono essere biodegradabili oppure no, ma comunque sono basate su risorse rinnovabili. I primi materiali prodotti con questo metodo sono il PLA, il PHA, il bio-PE e il bio-PP. [13]

CAPITOLO 4

PROPRIETA' MECCANICHE DI COMPONENTI OTTENUTI VIA AM

Per andare a studiare il comportamento di componenti ottenuti con le tecnologie di AM, verranno analizzati dei casi studio in cui viene usata la tecnica più comune, ossia la FDM e successivamente in cui vengono prodotti per PJ.

1. Proprietà meccaniche del PLA

1.1. Stampanti open-source

E' opportuno innanzitutto chiarire il concetto di stampante open-source. Letteralmente il termine "open source" significa sorgente aperta. In questo caso, la stampante è molto economica (il costo è minore di 1000 €) e viene montata direttamente in casa. E' inoltre possibile fabbricare i pezzi per costruirne un'altra. Essa utilizza la tecnologia più semplice di fabbricazione, ossia la FDM. La precisione e i vari materiali utilizzabili cambieranno da una stampante all'altra.

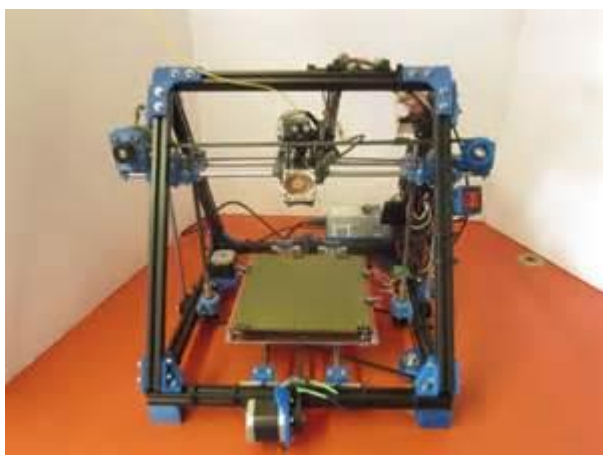


Figura 4.1-Stampante open source [14]

1.2. Introduzione al caso studio

Lo studio ha analizzato l'impatto di tre variabili di processo, ossia lo spessore dello strato, l'orientazione del filamento (vedi fig.4.2) e numero di ugelli utilizzati per comporre il perimetro.

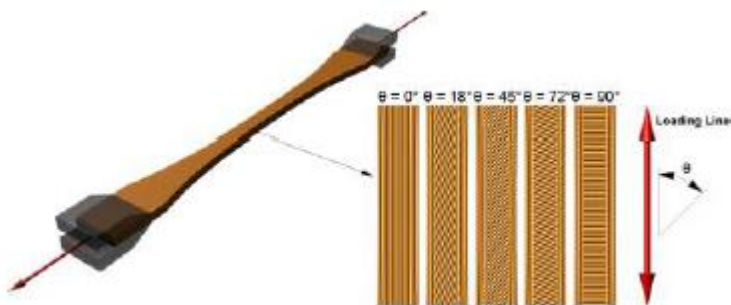


Figura 4.2-Orientazione del filamento rispetto a una direzione principale [15]

E' stato esaminato l'impatto di ogni parametro di processo sulle proprietà meccaniche. Sulla base dei risultati sperimentali, è possibile avere suggerimenti pratici per impostare i parametri di processo in relazione alle proprietà meccaniche. Gli esperimenti discussi definiscono una serie di dati per quanto riguarda la relazione tra i principali parametri di processo e la rigidità e la resistenza sui prodotti per FDM in PLA.

1.3.Piano sperimentale

La caratterizzazione sperimentale di parti prodotte per FDM di PLA è stata effettuata considerando il carico di trazione. Il fattore chiave nella progettazione di ciascun componente è l'identificazione del carico ultimo di resistenza a trazione (UTS), quando un materiale mostra un comportamento fragile, come nel caso che è in discussione qui. Per tale motivo, i valori UTS saranno identificati e discussi in seguito. [15]

I fattori che controllano il valore di UTS sono principalmente i seguenti:

- Spessore dello strato [mm]: è lo spessore di ogni strato di deposizione. E' ben noto che minore è lo spessore dello strato, migliore è la precisione della parte. Questo è strettamente correlato al diametro dell'ugello utilizzato.
- Orientazione del filamento [gradi]: è l'angolo di sfasamento fra la direzione principale di stiro e l'orientazione del filamento e può assumere valori compresi tra 0° e 180° .
- Numero di filamenti lungo il perimetro: è il numero di filamenti depositi all'esterno della parte, quindi questo è correlato con il numero di ugelli usati per depositare il filamento. Questo varia da un minimo di 1 ad un massimo pari al numero di filamenti estrusi.

La prova effettuata è una prova di trazione su delle provette ricavate dal materiale stampato. Le dimensioni della provetta sono visibili in figura 4.4. Sono state effettuate 15 diverse prove, ognuna delle quali stata ripetuta 3 volte, variando i tre parametri.

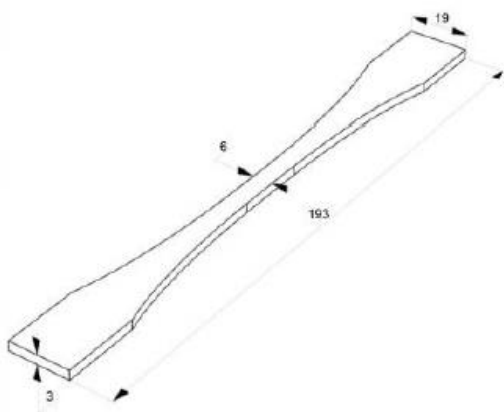


Figura 4.4-Provetta di PLA ricavata del materiale stampato [15]

1.4. Risultati ottenuti

Per ottenere i risultati, vengono fatte delle elaborazioni matematiche che si basano sull'uso di equazioni polinomiali. Queste equazioni combinano tra loro i 3 fattori già visti (spessore, orientazione e numero di passate) e ricavano il valore di UTS.

Si può notare che:

- a parità degli altri parametri, aumentando lo spessore dello strato, aumenta la resistenza meccanica del componente
- a parità degli altri parametri, abbiamo una miglior resistenza meccanica quando i filamenti sono orientati come la direzione in cui vengono stirati ($\Theta=0^\circ$)
- a parità degli altri parametri, aumentando il numero dei filamenti abbiamo una miglior resistenza meccanica

Il massimo valore ottenuto per UTS è di 55,6 MPa, con uno spessore di 0,15 mm, angolo $\Theta=0^\circ$ e un numero di filamenti pari a 4.

Un altro parametro che è utile monitorare è quello del modulo elastico E. Il valore massimo che si ottiene per esso è di 3,736 GPa (spessore=0,12 mm, $\Theta=0^\circ$ e numero di filamenti=3).

1.5. Discussione

Nella maggior parte delle applicazioni, la deposizione di filamenti in ciascuno strato non è lungo un'unica direzione. In particolare, i campioni prodotti per il presente lavoro hanno un diverso numero di filamenti depositi lungo il perimetro, che sono allineati lungo la direzione longitudinale. La parte restante della sezione trasversale è riempita da filamenti depositi lungo un angolo variabile (Θ) rispetto all'asse longitudinale. La sequenza di deposizione rende impossibile l'identificazione di una singola direzione in ogni strato.

Gli effetti sulla resistenza sono legati al fatto che i filamenti sono sempre orientati lungo la direzione longitudinale del campione e pertanto contribuiscono a sostenere il carico assiale.

E' possibile plottare l'andamento di UTS in funzione dei tre parametri che abbiamo visto (figura 4.5).

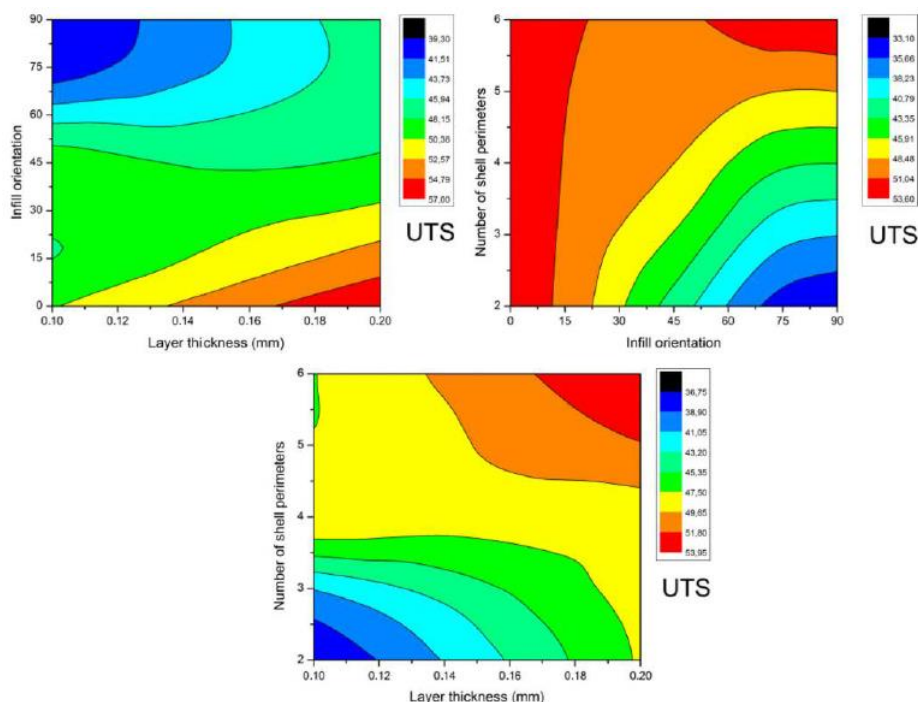


Figura 4.5-Andamento di UTS in funzione dei tre parametri: spessore, orientazione e numero di filamenti [15]

La tensione aumenta a mano a mano che l'orientamento diminuisce con un tasso che è tanto maggiore quanto lo spessore dello strato aumenta. Risultati simili sono stati osservati considerando gli effetti combinati dell'orientamento e il numero di filamenti per il perimetro. Inoltre, la tensione aumenta come lo spessore e il numero di filamenti.

Questo effetto può essere spiegato considerando che aumentando lo spessore dello strato, un minor numero di strati sono necessari per formare lo spessore totale e gli effetti di distorsione sono minimizzati con un aumento della tensione. [15]

Se viene plottato anche l'andamento del modulo elastico E in funzione dei parametri caratteristici, si possono fare ulteriori considerazioni (figura 4.6).

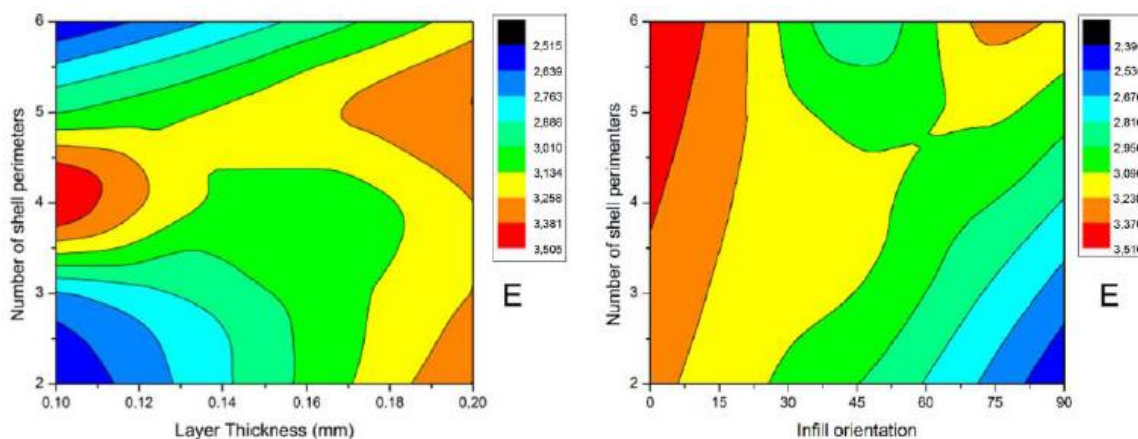


Figura 4.6- Andamento di E in funzione dei tre parametri: spessore, orientazione e numero di filamenti [15]

Il valore massimo del modulo elastico è raggiunto quando tutte le fibre sono orientate lungo la linea di carico. In questa condizione, il campione mostra la più alta rigidità, come ogni fibra prende la sua parte di carico, e gli effetti di “incollaggio” tra fibre sono ridotti al minimo. Inoltre, il valore minimo di E è raggiunto al valore minimo dello spessore dello strato e al valore massimo e minimo, nell'intervallo studiato nel presente lavoro, del numero di filamenti.

Per quanto riguarda UTS, valori più bassi di spessore dello strato promuovono un forte legame tra fibre adiacenti in ogni strato. Tuttavia, gli effetti sulla concorrenza dello spessore dello strato e l'orientamento riducono la rigidità. Questo risultato è in accordo con le precedenti considerazioni, valori più bassi di spessore dello strato o dell'orientazione portano a una ridotta deformabilità e, di conseguenza, un aumento della rigidità [16].

1.6. Conclusioni

La mancanza di dati in letteratura e l'elevata variabilità dei risultati sperimentali, nonché gli effetti di altri fattori, come la micro e macro-variabilità geometrica, l'umidità e la temperatura, suggerisce che sono necessarie ulteriori indagini per migliorare la conoscenza della meccanica del comportamento di componenti stampati con PLA. I risultati sperimentali possono essere tradotti in suggerimenti pratici per le impostazioni dei parametri di processo, potendo comunque migliorare le prestazioni delle stampanti 3D in relazione proprietà meccaniche. La metodologia utilizzata in questo studio può essere applicata per future analisi sulle altre stampanti 3D a basso costo.

2. Proprietà meccaniche dell'ABS

Ora verrà studiato lo stesso processo di AM, ossia il FDM, però viene cambiato il materiale, al posto del PLA verranno studiate le proprietà meccaniche dell'ABS.

2.1. Introduzione

Viene trattato il problema dell'effetto di additivi rinforzanti sull'ABS. Per quest'analisi, l'interesse verrà posto inizialmente solo sull'ABS, per poi fare un accenno sull'effetto degli additivi più importanti. I provini su cui vengono effettuate le prove meccaniche vengono stampati in due diverse direzioni (fig. 4.7). Si cercherà di studiare sia il comportamento a trazione, sia di valutare le modalità di frattura nei due casi. [17]

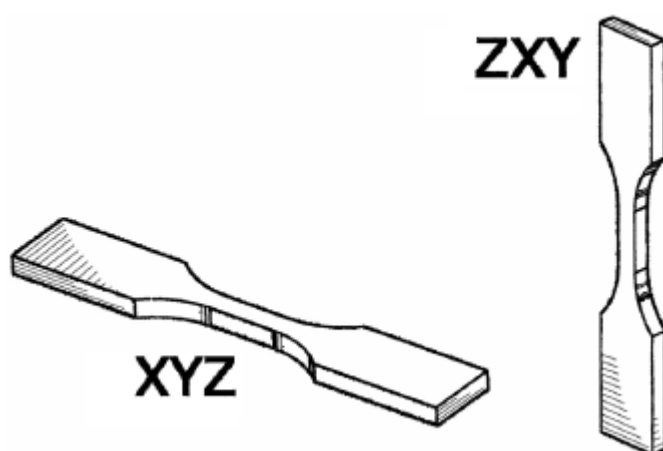


Figura 4.7-Direzioni di stampa per FDM con ABS [17]

Lo studio parte dalla ricerca di nuovi materiali da usare nell'AM. Per questo sono state fatte delle prove con vari additivi che rinforzano la matrice di ABS. E' inoltre possibile abbinare l'ABS ad altri polimeri, quali il Nylon 6,6 e il PP. Nelle prove effettuate, viene valutato soprattutto l'effetto che hanno i vari additivi sull'anisotropia delle proprietà meccaniche caratteristiche dei polimeri.

2.2. Modalità di frattura variabili in base alla direzione di stampa

Possiamo notare delle differenze nella frattura del provino stampato in XYZ e quello stampato in ZXY.

La superficie di frattura in direzione XYZ è quella classica che si osserva in un materiale termoplastico (fig. 4.8). L'analisi al microscopio ci mostra come abbiamo uno "strappo" tra gli strati, infatti il singolo strato viene rotto.

Nella direzione ZXY notiamo invece come la frattura sia di tipo fragile.

Si può osservare dalla micrografia di un campione stampato nella direzione ZXY che c'è una robusta adesione tra i vari strati. Le cuspidi variano in diametro da 5 a 50 μm . Queste ultime si manifestano durante il processo di frattura e derivano dalla separazione fra due strati. In questo caso infatti uno strato singolo non si rompe, ma essi semplicemente si separano.

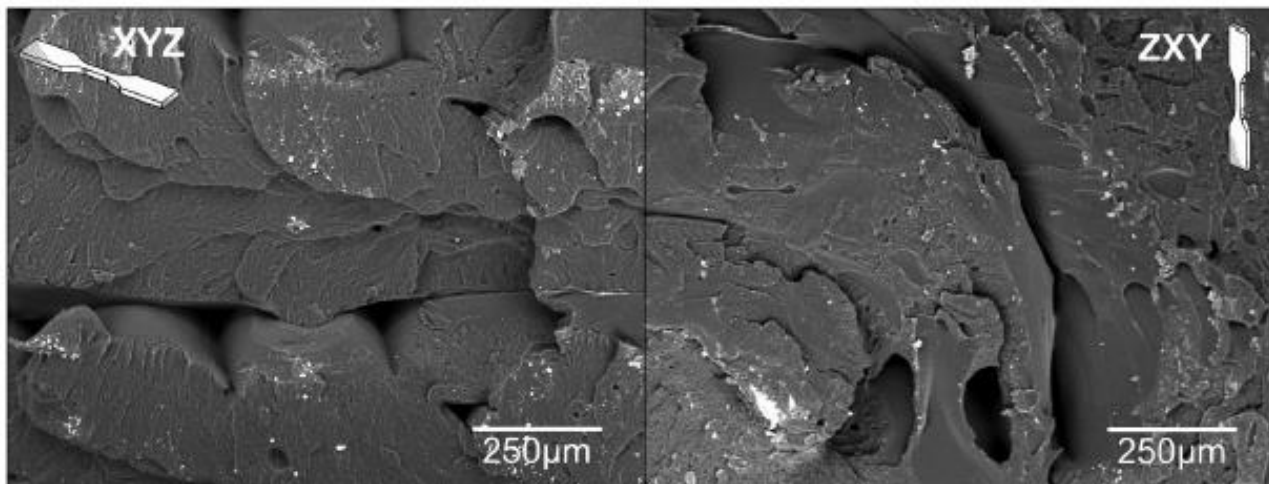


Figura 4.8-Modalità di frattura per l'ABS nelle direzioni di stampaggio XYZ e ZXY [17]

2.3. Risultati ottenuti e discussione

2.3.1. ABS

Inizialmente è stata effettuata una prova di trazione su dei provini stampati in ABS puro. L'ABS esibisce una modalità di frattura completamente duttile, indicata da una presenza marcata di deformazione plastica nella zona di frattura. Questo crea una specie di "screpolatura" nella zona di frattura (fig. 4.8). [18]

2.3.2. ABS/UHMWPE/SEBS

Un composto interessante da studiare è quello dato dall'ABS rinforzato con UHMWPE e SEBS. Il composto è formato da una matrice di ABS/SEBS rinforzata con fibre di UHMWPE e presenta caratteristiche meccaniche migliori rispetto all'ABS da solo.

UHMWPE (ultra height molecular weight polyetilene), è sostanzialmente un PE "più pesante", cioè che presenta un peso molecolare medio più elevato.

SEBS invece è un composto di stirene, etilene, butadiene e stirene.

Nella stampa di questo composto, a causa del più elevato peso molecolare, si è stati costretti ad aumentare il diametro dell'ugello (solitamente di 0.4 mm, in questo caso di 0.8 mm).

Esso dimostra una ridotta anisotropia delle proprietà meccaniche, avendo un decremento dell'anisotropia del 15% per i componenti stampati in XYZ e del 12% per i componenti stampati in ZXY.

2.3.3. Confronto tra i valori di UTS per diversi rinforzi

Risulta a questo punto utile presentare un confronto tra i valori del carico di rottura UTS ottenuto con diverse combinazioni di ABS rinforzato. Per ognuno vengono presentati i valori di UTS nel caso di stampa orizzontale (H, cioè nella direzione XYZ) oppure verticale (V, cioè nella direzione ZXY).

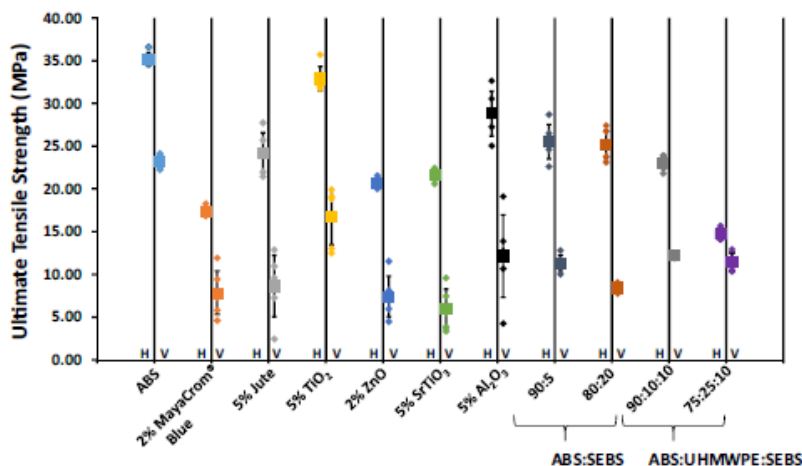


Figura 4.9-UTS in funzione dei diversi rinforzi e della direzione di stampa (H, orizzontale, XYZ e V, verticale, ZXY) [17]

Si può notare come le proprietà meccaniche migliori si ottengono con i materiali che abbiamo presentato (ABS e ABS/SEBS/UHMWPE). Tuttavia la funzione dei rinforzi è quella di ridurre l'anisotropia delle proprietà meccaniche, ovvero di ridurre la differenza di UTS nelle due direzioni di stampa.

2.3.4. Conclusioni

L'effetto di rinforzi sull'ABS tende a diminuire l'anisotropia delle proprietà meccaniche. L'ABS/UHMWPE/SEBS presenta il miglior compromesso per il miglioramento dell'anisotropia, infatti quest'ultimo presenta il più elevato valore di UTS, non molto diverso nelle due direzioni di stampa.

3. Proprietà meccaniche del PP

Viene ora valutata l'attitudine di un altro polimero, il polipropilene (PP), ad essere stampato per FDM. E' interessante fare una comparazione dello stesso PP stampato per compressione e stampato per FDM. Verrà infine valutato l'effetto del rinforzo di fibre di vetro. [19]

Per ottenere dei componenti con buone proprietà meccaniche, è importante partire da un materiale performante. Quindi negli ultimi tempi si sta studiando l'ottimizzazione dei filamenti

per la tecnica FDM. I filamenti più commerciali e a basso costo, forniscono proprietà finali più scadenti.

Si cercherà ora di analizzare l'intero processo FDM, partendo dal filamento e arrivando alle parti finali stampate. [19]

3.1. Parametri che influenzano il risultato finale

I parametri fondamentali che influenzano le proprietà meccaniche del prodotto finale sono:

- tasso di riempimento del perimetro (a parità di velocità di deposizione, con un tasso più elevato ci sarà più perimetro coperto)
- larghezza del filamento estruso
- velocità di deposizione del materiale
- spessore dello strato

La figura 4.10 mostra l'influenza del tasso di riempimento e della velocità di deposizione dell'estrusore. Un aumento del tasso di deposizione corrisponde a un aumento della larghezza del filamento estruso.

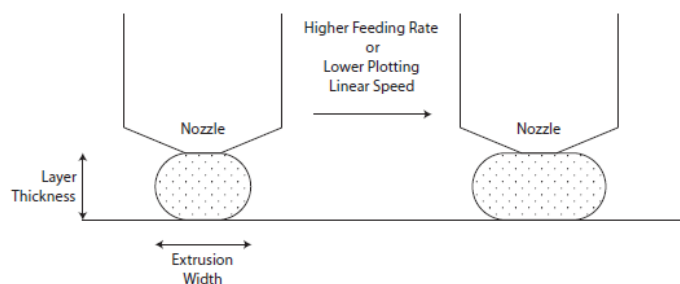


Figura 4.10-Effetto dell'aumento del tasso di deposizione [19]

Per ottenere una certa geometria più o meno complessa, l'estrusore può compiere diversi percorsi per coprire tutto il perimetro necessario. In particolare (fig. 4.11), ci possono essere delle sovrapposizioni di materiale nel percorso compiuto dall'ugello, come ci possono essere delle zone che mancano di materiale.

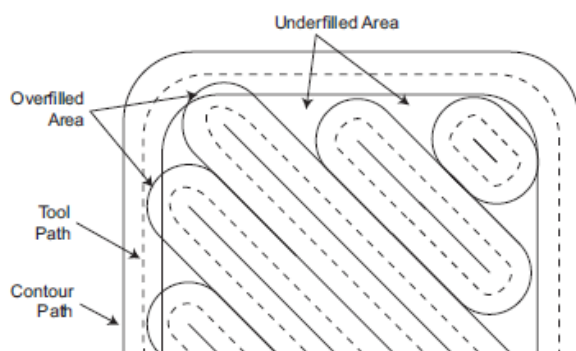


Figura 4.11-Influenza del percorso dell'ugello per ottenere una certa geometria [19]

Per questo, si rende necessaria l'ottimizzazione dello spessore dell'estruso e anche del percorso che fa l'ugello.

Estrudendo più o meno materiale cambia la velocità di avanzamento. Spessore più elevato porta ad un legame migliore e quindi prestazioni meccaniche migliori. Di contro, sarà molto probabile "sbagliare" la risoluzione geometrica.

Per evitare ciò, un percorso più sottile garantisce una miglior precisione di forma a discapito delle proprietà meccaniche.

3.2.Prova e risultati ottenuti

Sui provini ricavati vengono effettuate le classiche prove di trazione. Verranno ora discussi i risultati e verranno tratte le opportune conclusioni.

Come si può vedere nella fig. 4.12, vi possono essere diverse orientazioni per ottenere il medesimo risultato.

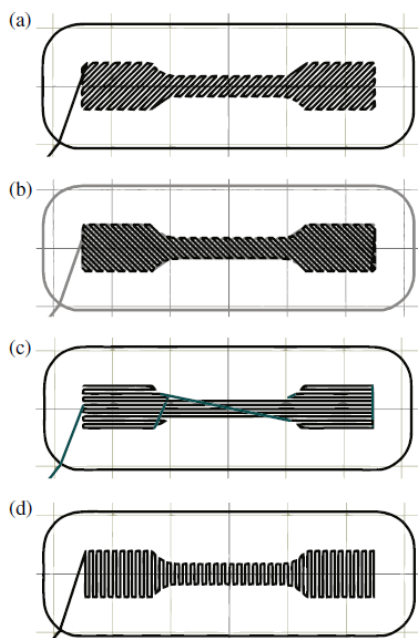


Figura 4.12-Diverse orientazioni possibile per il medesimo provino((a):45°, (b): a 45° incrociato, (c): 0°, (d): 90°) [19]

Le prove sono state effettuate tenendo lo spessore dello strato costante (0,2 mm) e anche il grado di riempimento (100%), andando a vedere come variano E e UTS in funzione dell'orientazione (fig. 4.13). Si può notare come le proprietà meccaniche sono migliori quando la direzione del filamento corrisponde alla direzione di trazione della provetta.

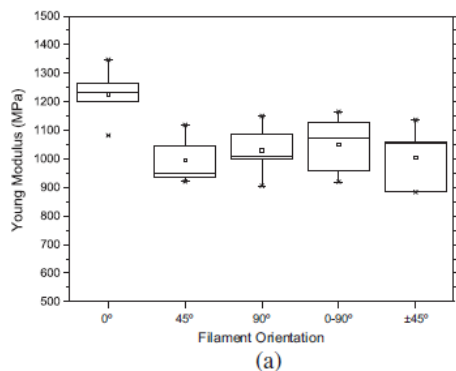


Figura 4.13-Andamento di E in funzione dell'orientazione del filamento [19]

Successivamente, vengono tenuti costanti i parametri di orientazione e di grado di riempimento per vedere come cambiano le proprietà meccaniche in funzione dello spessore dello strato. Si nota come la differenza sia minima, raddoppiando lo spessore (fig. 4.14).

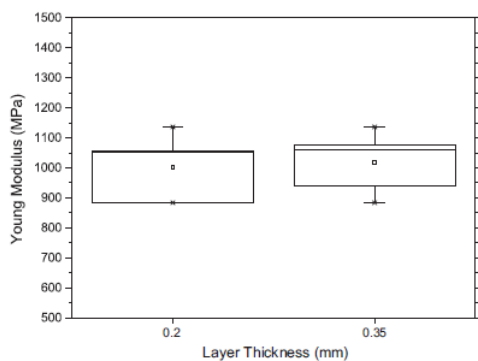


Figura 4.14-Modulo E in funzione dello spessore dello strato [19]

Un effetto più significativo si ha invece variando il grado di riempimento (fig. 4.15). Le proprietà meccaniche sono intuitivamente migliori man mano che il grado si avvicina al 100%.

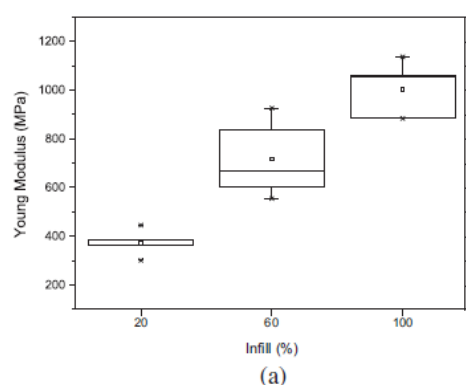


Figura 4.15-Modulo E in funzione del grado di riempimento [19]

Successivamente è stato anche analizzato l'effetto delle fibre di rinforzo di vetro. Questo comporta un aumento delle proprietà meccaniche di circa 1,5 volte.

Si può inoltre fare un bilancio generale. Confrontando le proprietà meccaniche di un componente stampato 3D con uno uguale ottenuto per stampaggio, si nota che per il componente ottenuto per AM le proprietà meccaniche sono inferiori circa del 20-30%.

3.4. Conclusioni

L'approccio utilizzato in questo studio ha consentito il pieno controllo sul processo completo, dall'estrusione dei filamenti alla stampa di campioni, e un equo confronto (usando esattamente lo stesso materiale) tra tecnologie concorrenti.

Le principali conclusioni parziali di questo studio sono stati le seguenti:

- dato i risultati ottenuti con diversi orientamenti di stampa, l'adesione tra filamenti adiacenti è evidente ma, come previsto, i campioni sono più rigidi nella direzione del filamento
- lo spessore degli strati ha poca influenza sulle prestazioni meccaniche dei campioni
- il grado di riempimento ha un influente effetto lineare sulle proprietà meccaniche
- l'uso di fibre come rinforzo è efficace anche in stampa 3D
- la perdita di prestazioni meccaniche dei campioni stampati è circa 20-30%, a seconda dei valori dei parametri di stampa utilizzate, rispetto a quella dei campioni prodotti dalla compressione e dallo stampaggio;

Come una conclusione definitiva si ritiene che FDM ha il potenziale di superare le limitazioni associate alle prestazioni meccaniche dei pezzi prodotti e non deve essere limitata alla produzione di prototipi. [19]

4. Proprietà meccaniche di componenti ottenuti per PJ rinforzati

4.1. Introduzione

Finora sono state analizzate solamente le proprietà di componenti ottenuti mediante la tecnica più diffusa di AM, ovvero la FDM.

In questa sezione, viene presa in considerazione un'altra tecnologia che è già stata descritta, la Polyjet Technology (PJ).

Resistenza e rigidità ottenuti per PJ sono in genere inferiori alle medesime ottenute per FDM e quindi è una tecnica difficilmente utilizzabile per applicazioni di ingegneria. Per massimizzare la rigidità, questo studio esplora la nuova metodologia, introducendo un nuovo materiale rinforzato, definito come Additive Manufacturing Multi Material (AMMM). La base da cui si parte è comunque solitamente di ABS.

E' stata effettuata una prova di trazione monoassiale e un'analisi della superficie di frattura per comprendere l'influenza del rinforzo. Il risultato sperimentale mostra che il rinforzo comporta

un miglioramento del modulo elastico tra il 7% e il 21%. Insieme a questo, è stato proposto un metodo di analisi più semplice basato sulla Regola di miscela (ROM), un'equazione che prevede il modulo elastico di una struttura rinforzata. [20]

4.2.Regola della miscela (ROM)

La regola della miscela è una relazione usata per prevedere le proprietà di resistenza di strutture a matrice polimerica rinforzate. La ROM fornisce il valore del modulo elastico del materiale, conoscendo la frazione volumetrica dei rinforzi. [21]

La regola si basa su delle ipotesi fondamentali:

- il legame tra rinforzo e matrice è perfetto
- il modulo elastico è uniforme nello spazio
- i rinforzi sono continui all'interno della matrice

$$E1 = Er \cdot Vr + Em \cdot Vm$$

E1=modulo elastico della struttura rinforzata

Er, Em=modulo elastico del rinforzo e della matrice

Vr, Vm=frazione volumetrica di rinforzo e matrice

4.3.Effetti benefici del rinforzo

Si è visto come, in un componente stampato per PJ, che normalmente non presenta buone proprietà meccaniche, il rinforzo porta ad un aumento delle proprietà meccaniche e riduce l'anisotropia delle stesse.

In particolare in questa sezione, si è visto come il modulo elastico aumenti in media del 10-20%, a seconda delle direzioni in cui è applicato.

5.Considerazioni finali

I diversi studi che sono stati analizzati possono portare a fare delle considerazioni generali riguardanti le proprietà meccaniche che si ottengono col processo di AM.

Creando dei provini che poi sono stati sottoposti a una prova di trazione, sono stati misurati principalmente due indicatori per le proprietà meccaniche, ovvero il modulo elastico E e il carico ultimo di trazione (UTS).

In un polimero mediamente le proprietà meccaniche sono molto più scadenti rispetto ad un acciaio. Negli esperimenti fatti, il modulo elastico va da 1 GPa fino ad un massimo di 3 GPa.

Un'altra considerazione importante che è stata fatta nel caso del PP, ma che si può verosimilmente estendere anche agli altri materiali, è quella delle prestazioni meccaniche derivate da un processo di AM rispetto a uno di stampaggio a iniezione. Il risultato mostra

infatti che in media le proprietà di un componente ottenuto per AM sono del 20-30% inferiori di quelle ottenuto con un processo tradizionale.

I parametri principali che influenzano i risultati sono:

- spessore dello strato depositato
- orientazione del filamento
- numeri di ugelli (e filamenti) usati per riempire il perimetro
- grado di riempimento del perimetro
- fibre di rinforzo presenti

Maggiore è lo spessore dello strato, migliore è la resistenza meccanica del campione, comunque non in maniera significativa. Tuttavia, ci sono dei limiti nell'esecuzione degli strati. Lo spessore infatti, non può eccedere gli 0,5 mm. Lo spessore tipico di uno strato è nell'ordine dei 0,2 mm.

Se i filamenti sono orientati secondo la direzione in cui vengono sollecitati, si avrà la massima resistenza meccanica ottenibile in quelle condizioni. Se si aumenta l'angolo rispetto alla direzione di sollecitazione, si ottengono proprietà meccaniche via via minori.

Un'ulteriore considerazione si può fare considerando il filamento. Per riempire una certa superficie possono venire adoperati più di un ugello e la superficie può essere perfettamente riempita oppure no. Sulla base di ciò, si è notato che, maggiore è il numero di filamenti usati, maggiori saranno le proprietà risultanti. Inoltre, come si può intuitivamente dedurre, se il perimetro viene completamente riempito (grado di riempimento del 100%), la proprietà misurate sono più elevate. Infatti, se il perimetro viene completamente riempito, la densità sarà maggiore e si avrà minore porosità residua. E' quindi facilmente intuibile che le proprietà meccaniche aumentano all'aumentare della densità e al diminuire di porosità residua.

Nelle applicazioni industriali, vengono richieste proprietà meccaniche migliorate. Per questo si è pensato di rinforzare le matrici polimeriche con delle fibre di rinforzo. Come è facilmente intuibile, le fibre portano a un miglioramento delle proprietà meccaniche. Questo è utile perché è possibile ottenere le caratteristiche desiderate in una o nell'altra direzione.

E' stato inoltre dimostrato come non ci sia una differenza apprezzabile nella resistenza meccanica per un componente stampato in XYZ rispetto che uno in ZXY. Si è notato invece come, con l'apporto di adeguati rinforzi nella matrice polimerica, si arriva ad ottenere una minore anisotropia delle proprietà meccaniche.

CAPITOLO 5

Vantaggi dell'Additive Manufacturing

Dopo aver visto, nelle sezioni precedenti, una panoramica sull'uso delle principali tecnologie di AM e dopo aver visto nel dettaglio che cosa influenza le proprietà meccaniche dei componenti ottenuti grazie all'uso di questa tecnologia, si può ora passare ad analizzare quali sono gli aspetti più vantaggiosi dell'AM e quali sono invece i suoi aspetti più critici.

1.Vantaggi dell'AM

L'AM presenta delle funzionalità esclusive, che nessun altro processo riesce ad avere, soprattutto per il fatto che questa tecnica è additiva, quindi non si avrà alcuno spreco di materiale. Lo schema presentato in fig. 5.1 è utile per capire il processo di AM e le relative applicazioni. [22]

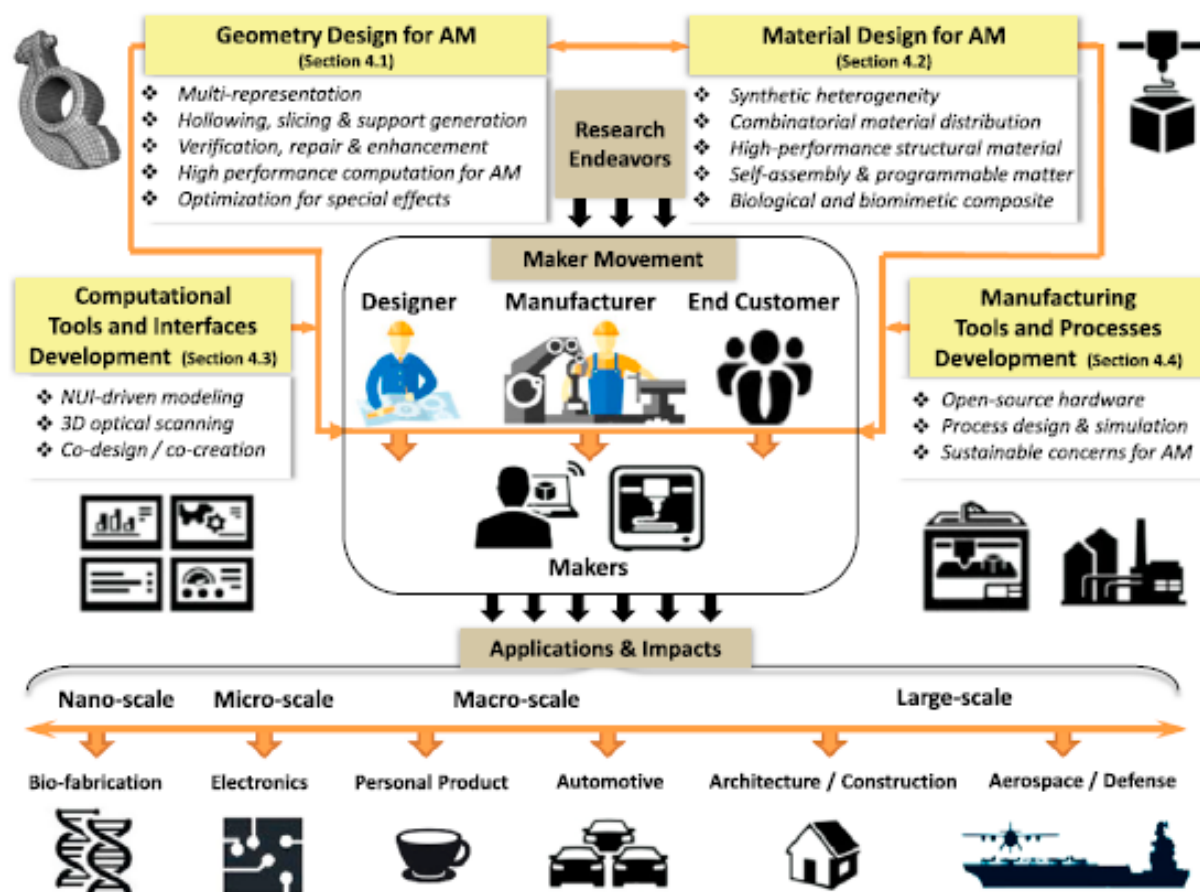


Figura 5.1-Schema del processo AM che correla geometria, materiale e macchina [22]

1.1.Flessibilità di progetto e geometrie ottenibili

- La tecnologia AM permette un'ampia flessibilità nelle forme da ottenere, in quanto non bisogna stare attenti alle problematiche che possono portare l'asportazione di truciolo o la deformazione plastica, come la necessità di disporre di utensili.
- Le geometrie ottenibili sono estremamente complicate, senza alcun costo aggiuntivo, a differenza di quanto avviene ad esempio nel processo di stampaggio a iniezione, dove il costo dello stampo dipende dalla complessità della forma da ottenere.

1.2.Impatto ambientale

La tecnologia AM comporta sprechi di materiale ridotti al minimo. Essendo un processo additivo, non vi sono rimozioni di materiale o scarti di lavorazione, come può avvenire invece per l'asportazione di truciolo o la deformazione plastica.

Solamente nel caso in cui vi sia bisogno dell'utilizzo di un materiale di supporto per riuscire a produrre una certa geometria, il materiale di supporto verrà scartato.

1.3.Precisione ottenibile e risorse usate

- La precisione che si può ottenere in un processo AM è di gran lunga maggiore rispetto a un processo tradizionale, può infatti essere dell'ordine dei micron.
- Il vantaggio principale è comunque quello che, rispetto a un processo tradizionale, viene saltata completamente la fase di attrezzaggio macchina. Infatti, il disegno al CAD può essere trasferito direttamente alla macchina che stamperà il prodotto. I costi dovuti all'attrezzaggio macchina utensile e al disegno degli stampi vengono completamente rimossi.

1.4.Costo

Un vantaggio rilevante della tecnica AM è quello del costo ridotto per la produzione di un prodotto.

Le macchine possono essere molto sofisticate e costose, ma anche molto economiche (vedi RepRap, cap. 4), con stampanti che costano anche meno di 1000 €. Grazie a ciò, è possibile anche stampare un oggetto "in casa". Inoltre non vi sono costi aggiuntivi come ci possono essere i costi di attrezzaggio o di disegno degli stampi in altre tecniche.

2.Svantaggi dell'AM

2.1.Anisotropia delle proprietà meccaniche

L'anisotropia delle proprietà meccaniche è una caratteristica indesiderata osservata nei componenti fabbricati per AM. Nella maggior parte dei casi, l'anisotropia delle proprietà meccaniche viene osservata attraverso l'analisi del carico di rottura (UTS) o resistenza all'impatto per parti fabbricate in varie direzioni.

Mentre parametri della macchina come la direzione di deposizione, lo spessore dello strato, e il numero di filamenti svolgono un ruolo nelle proprietà meccaniche (come già visto), per quanto riguarda il livello di anisotropia non esiste una strategia ben definita per l'analisi delle differenze nelle proprietà meccaniche base sull'orientamento. Un potenziale percorso verso la limitazione delle differenze di proprietà meccaniche a causa dell'orientamento, è lo sviluppo di nuovi sistemi di materiali (soprattutto compositi) compatibili con le piattaforme di stampa 3D progettate per evidenziare un minor livello di anisotropia.

1.2.Tempi e di produzione

I processi tradizionali di produzione dei polimeri, come ad esempio lo stampaggio a iniezione, in quanto a tempi sono nettamente migliori rispetto alla tecnologia AM.

Per il processo AM, il tempo di fabbricazione dipende dalla complessità dell'elemento da ottenere, ma solitamente ci vogliono diverse ore per concludere la fabbricazione di un elemento anche semplice. Con un processo tradizionale, essendo pensato per grandi lotti di prodotti, i tempi di produzione si abbassano nettamente.

1.3.Post-processing

Certe geometrie complesse richiedono l'uso del materiale di supporto. Il materiale di supporto deve essere utilizzato qualora la geometria finale presenti delle parti "che cadrebbero" una volta fabbricate se non ci fosse niente a supportarle (fig. 5.2). Se il materiale di supporto è idro-solubile, basterà lavare il prodotto per rimuoverlo. In caso contrario sarà necessario rimuovere le geometrie di supporto con le macchine utensili.

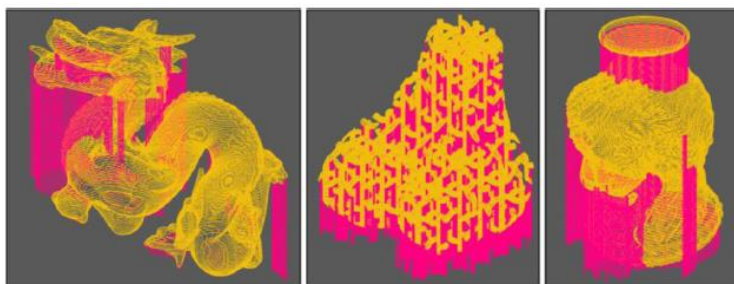


Figura 5.2-Componenti che necessitano di materiale di supporto [22]

3.Futuro dell'AM e considerazioni conclusive

Recentemente, dagli studiosi è stata fatta l'ipotesi che l'avvento di queste nuove tecnologie additive possano portare alla cosiddetta "terza rivoluzione industriale". Sono state fatte diverse interessanti considerazioni. [22]

3.1.Fabbricazione "da scrivania"

Negli anni futuri, potrebbe divenire normale la presenza di una stampante 3D sopra le scrivanie degli uffici, accanto alle tradizionali stampanti 2D.

Per questo, in un futuro, ognuno potrà "autoprodursi" gli oggetti di cui ha bisogno in casa, senza più dover andare al supermercato per acquistarli.

3.2.Ricerca del giusto equilibrio fra materiali, processi e macchine.

La ricerca nell'ambito dei materiali per AM è sempre più in sviluppo. Recentemente, gli studi si stanno concentrando soprattutto sui bio-materiali (non inquinano). Finora il PLA è il bio-materiale più usato nell'AM. Le macchine per AM si stanno sempre più evolvendo e stanno progressivamente diminuendo il loro costo.

La ricerca inoltre, sta guardando a un contesto più ampio, che punta all'integrazione dei processi AM con i processi tradizionali, per arrivare all'ottimizzazione della logistica della produzione dei prodotti.

CONCLUSIONI

Con questo lavoro si è visto come questa tecnologia di AM è più che un'alternativa ai processi tradizionali. Per certi impieghi (grandi lotti di produzione) si è ancora distanti del sostituire le tecniche tradizionali di produzione dei polimeri.

In altri ambiti, come la produzione di modelli e prototipi o di oggettistica, si vede come i prodotti per AM sono già utilizzati e il loro impiego sta prendendo sempre più piede, grazie a un ottimizzazione delle proprietà meccaniche derivata dal controllo dei fattori che le influenzano. I fattori che influenzano le proprietà meccaniche sono principalmente la direzione di stampa, l'orientazione del filamento, lo spessore dello strato, il numero di ugelli utilizzati, il grado di riempimento del perimetro e le fibre di rinforzo.

Ultimamente, la ricerca si concentra soprattutto su compositi che presentino delle proprietà meccaniche sempre migliori. Un problema che presentano i componenti prodotti per AM è l'anisotropia delle proprietà meccaniche, cioè un comportamento diverso a seconda della direzione di sollecitazione.

Nonostante l'AM si stia sviluppando sempre più, le proprietà meccaniche dei componenti ottenuti per AM sono mediamente inferiori rispetto a componenti ottenuti con processi tradizionali.

Comunque principali vantaggi della tecnica AM sono la sua economicità, la precisione e la possibilità di ottenere geometrie anche molto complesse. Queste caratteristiche la portano ad essere la tecnologia del futuro. Se si riesce a migliorare le proprietà meccaniche dei componenti ottenuti per AM, questa tecnologia potrebbe andare a sostituire sempre più i processi di produzione tradizionali.

Bibliografia:

- [1] Kalpakijan S., Schmidt S.R., Tecnologia meccanica, Perason, 2014.
- [2] B. L., Dispense del corso di Tecnologia dei Materiali.
- [3] «www.reteimprese.it,» [Online].
- [4] «www.wikipedia.org,» [Online].
- [5] Gibson I., Rosen D., Stucker B., Additive Manufacturing Technologies, Springer, 2013.
- [6] «www.consorziotecnopolo.it,» [Online].
- [7] «www.mac-pro.it,» [Online].
- [8] «www.3daddfab.it,» [Online].
- [9] Too M., Leong K., Chua C., Du Z., Yang S.F., Chaeah C., Ho S.L., «Investigation of 3D non-random porous structures by fused deposition modeling,» *Additive Manufacturing Technologies*, 2002.
- [10] «www.whatischemistry.urina.it,» [Online].
- [11] «www.stampa3d-forum.it,» [Online].
- [12] «www.stratasys.com,» [Online].
- [13] Van Wijk A., Van Wijk I., «www.hva.nl,» 2012. [Online].
- [14] «www.3ders.org,» [Online].
- [15] Lanzotti A., Grasso M., Staiano G., Martorelli M., «The impact of process parameters on mechanical properties of parts fabricated in PLA with an open-source 3D printer,» *Rapid Prototyping Journal*, 2015.
- [16] Tymrak B., Kreiger M., Pearce J.M., «Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-D printers under realistic environmental conditions,» *Material and Design*, 2014.
- [17] Torrado A., Shemelya C., English J., Lin Y., Wicker R., Roberson D., «Characterizing the effect of additives to ABS on the mechanical property anisotropy of specimens fabricated by material extrusion 3D printing,» *Additive Manufacturing*, 2015.
- [18] Torrado A., Roberson D., Wicker R., «Fracture Surface Analysis of 3D-Printed Tensile Specimens of novel ABS-based materials,» 2015.
- [19] Carneiro O.S., Silva A.F., Gomes R., «Fused deposition modeling with polypropylene,» *Materials and Design*, 2015.

- [20] Campoli G., Boerleffs M., Amin Yavari S., Wauthle R., Weinans H., Zapdoor A., «Mechanical properties of open-cell metallic biomaterials manufactured using additive manufacturing,» *Mater Des 2000*, 2013.
- [21] Arumaikkannu G., Sugavaneswaran M., «Analytical and experimental investigation on elastic modulus of reinforced additive manufactured structure,» *Materials and Design*, 2015.
- [22] Rodriguez J., Thomas J., Renaud E., «Mechanical behaviour of acrylonite butadiene styrene fused deposition materials modeling,» *Rapid Prototyping Journal*, 2003.
- [23] Sood A.K., Ohdar R., Mahapatra S., «Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modeling,» *Material and Design*, 2010.