FACOLTÀ DI INGEGNERIA
CIVILE E INDUSTRIALE

SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Elaborato finale per il conseguimento
della Laurea in Ingegneria aerospaziale

Prove sperimentali su componenti polimerici realizzati mediante stampa 3D

Candidato: Giuseppe Francesco Gentile
Matricola: 1424451

Relatore: prof. Paolo Gasbarri
SSD: Costruzioni e Strutture Aerospaziali

Abstract. La stampa 3D rappresenta una tecnica di progettazione rapida e a basso costo, che permette di ottenere componenti di estrema precisione in tempi relativamente brevi. Con questa tesi si è svolto un lavoro sperimentale finalizzato a determinare, in prima approssimazione, le principali proprietà meccaniche dei componenti realizzati mediante tale tecnica e di individuare quale dei due materiali comunemente utilizzati, ABS e PLA, presenti le migliori caratteristiche dal punto di vista ingegneristico. Il metodo di analisi utilizzato è quello della prova di trazione. Sono stati, quindi, realizzati provini ad *"osso di cane"* e se ne è studiata la risposta a sollecitazione al variare del numero di strati di rivestimento esterno (shell). I dati ottenuti mediante la prova di trazione sono stati poi trattati e utilizzati per costruire i relativi diagrammi di sforzo – deformazione. I risultati sono stati, infine, raffrontati con quanto disponibile in letteratura.

1. Introduzione

La possibilità di stampare molteplici oggetti, dalle parti del corpo umano alle opere d'arte, ai componenti dei motori dei razzi, sta cambiando rapidamente il mondo della produzione. Molte aziende sono state coinvolte nei progetti di stampa 3D a partire dagli anni '90, quando essa era ancora una tecnologia emergente e veniva chiamata *"prototipazione rapida"*. I progettisti la utilizzavano per realizzare modelli di plastica al fine di esplorarne le varie possibilità prima di costruire le parti di metallo, più costose. E' chiaro che la possibilità di progettare componenti di precisione in tempi brevissimi rappresenta un grande vantaggio nel campo della prototipazione, in quanto il rapido passaggio dal modello tridimensionale virtuale a quello reale permette di ottenere una chiara visione della struttura finale, nonché un suo test, dando la possibilità, qualora ce ne sia bisogno, di una veloce modifica al progetto. Anche la NASA [1] è stata coinvolta in tale processo tecnologico. Infatti, per testare questo nuovo tipo di tecnologia, l'Agenzia spaziale statunitense sta stampando parti di razzi, telescopi ottici e apparecchiature sperimentali. Essa prevede di sfruttare questa tecnologia in molte missioni, dai veicoli di lancio alla produzione di attrezzature necessarie in ambiente spaziale. In questo senso, la SSI è diventata un banco di prova al fine di valutare la produzione additiva nello spazio, il primo passo verso l'utilizzo di risorse *in situ* in orbita o in destinazioni di esplorazione. In effetti, la tecnologia potrebbe rivelarsi fondamentale per esploratori spaziali

durante le future missioni a lungo termine e nello spazio profondo.
L'università la Sapienza di Roma dispone di una macchina di stampa Makerbot Replicator 2X, sita nei laboratori ubicati presso l'aeroporto dell'Urbe. Con questa tesi si è voluto testare preliminarmente quali fossero le proprietà dei componenti prodotti con le procedure normalmente utilizzate dai tecnici di laboratorio, come tali proprietà cambino al variare dello spessore dei componenti e come si differenzi il comportamento dei due materiali utilizzati nel processo di stampa.

2 Tipologie di polimeri testati

I materiali testati sono l'ABS e il PLA.
Il PLA [2] è un poliestere alifatico, le cui catene macromolecolari hanno una struttura ad elica. E' uno dei pochi polimeri la cui struttura stereochimica può essere facilmente modificata attraverso la polimerizzazione di una miscela controllata delle due forme enantiomeriche L e D. In tal modo si ottiene un polimero ad elevato peso molecolare, più o meno amorfo o cristallino.
Il PLA amorfo è solubile in molti solventi organici, mentre il polimero cristallino è solubile in solventi clorurati o benzene ad elevate temperature. I polimeri dell'acido lattico vanno incontro a degradazione a temperature superiori ai 200°C, a causa di fenomeni di idrolisi, scissione della catena principale a causa di ossidazioni e reazioni di transesterificazione inter- e intra- molecolari. La degradazione dipende dal tempo di permanenza, dalla temperatura, dalla presenza di impurità a basso peso molecolare e dalla concentrazione di eventuali catalizzatori.
Catalizzatori e oligopolimeri diminuiscono la temperatura di degradazione aumentandone il grado. Possono, inoltre, causare un cambiamento nelle proprietà reologiche del polimero e una diminuzione delle proprietà meccaniche.
Il PLA è molto utilizzato nelle applicazioni biomediche per la sua biodegradabilità, biocompatibilità e non tossicità. Esiste in due forme enantiomeriche (L-D), ma soltanto dall'isomero otticamente attivo (L) è possibile ottenere il polimero cristallino che fonde a 180° C. L'unico modo per ottenere la forma otticamente attiva è ricorrere alla fermentazione che produce l'isoforma L, poiché per via chimica si ottiene solo la forma racema che porta ad un acido polilattico amorfo.
Le principali proprietà sono:
- *Reologiche*: elasticità del fuso inferiore a quella delle olefine;
- *Meccaniche*: variano da quelle di un polimero amorfo a quelle di un polimero semicristallino; proprietà intermedie a quelle del PET e del polistirene. La temperatura di transizione vetrosa è maggiore della temperatura ambiente;
- *Biodegradabilità*: così come prodotto non risulta biodegradabile; lo diventa in seguito a idrolisi a temperatura maggiore di 60° C e umidità maggiore del 20%.

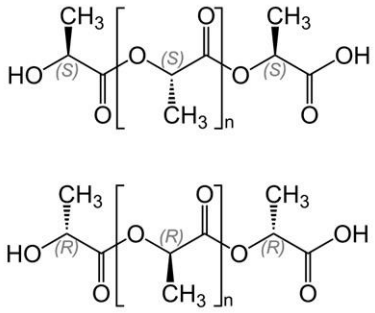


Fig. 1 Formula Acido Polilattico

Formula molecolare	(C3H4O2)n
Densità g·cm^3	1.210-1.430 g·cm^3
Punto di fusione	150-160 °C
Temperatura di cristallizzazione	115°-120° C
Solubilità in acqua	Insolubile
Temperatura di transizione vetrosa	57 °C

L'acrilonitrile-butadiene-stirene o ABS [3] è un comune polimero termoplastico, utilizzato per creare oggetti leggeri e rigidi come tubi, strumenti musicali, teste di mazze da golf, parti o intere carrozzerie automobilistiche.
L'ABS è un copolimero derivato dallo stirene polimerizzato insieme all'acrilonitrile in presenza di polibutadiene, e perciò può essere definito come terpolimero. Le proporzioni possono variare dal 15% al 35% di acrilonitrile, dal 5% al 30% di butadiene e dal

40% al 60% di stirene. Le proprietà dell'ABS sono dovute al contributo simultaneo di ognuno dei suoi costituenti.
L'acrilonitrile incrementa la resistenza termica, quella chimica e la tenacità; il butadiene fornisce la resistenza all'urto, essendo un elastomero; lo stirene fornisce lucentezza superficiale, rigidità e facilità di lavorazione. La resistenza all'urto cresce con l'aumento del contenuto di gomma (p-butadiene), ma contemporaneamente diminuisce la resistenza a trazione e la temperatura di distorsione al calore.
La struttura dell'ABS può essere considerata una vera e propria miscela di un copolimero vetroso (stirene-acrilonitrile) e di domini gommosi (copolimero del butadiene).

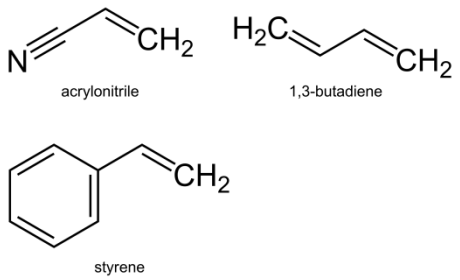
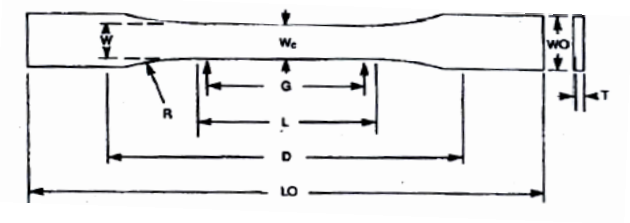


Fig. 2 Monomeri dell'ABS

Formula bruta o molecolare	(C8H8·C4H6·C3H3N)n
Massa molecolare (u)	60.000–200.000
Aspetto	solido da incolore a grigio
Numero CAS	[9003-56-9]
Densità (g/cm3, in c.s.)	1,04-1,12
Solubilità in acqua	insolubile
Temperatura di fusione	105 °C (378,15 K)
Temperatura di transizione vetrosa	da 80°C a 120°C

3.1 Provini Utilizzati

I provini sono stati sagomati *"ad osso di cane"* con le dimensioni riportate in tabella:



W – Larghezza parte stretta	**19**	**± 0.5**
L – Lunghezza della parte stretta	57	± 0.5
WO – Larghezza delle estremità	29	± 6.4
T– Spessore raccomandato	[7;14]	± 0.4
LO – Lunghezza Totale	256	no max
G – Lunghezza di misura	50	± 0.25
D – Distanza iniziale tra i morsetti	115	± 5
R – Raggio	76	± 1

Sono stati realizzati in totale 7 provini, aventi differente numero di shell e dotati inoltre delle seguenti caratteristiche geometrico - fisiche:

Tipologia provino	Area sezione resistente [mm^2]	Peso [g]
ABS 2 SHELL	54	18
ABS 5 SHELL	78	23
ABS 7 SHELL	98	28
PLA 2 SHELL	54	22
PLA 5 SHELL	78	27
PLA 7 SHELL	98	33
PLA 10 SHELL	111	39

3.2 Realizzazione dei provini

La realizzazione dei provini è avvenuta presso i laboratori dell'Università Sapienza siti nell'aeroporto Roma Urbe. Sulla base di indicazioni normative (ASTM D 638) e dei vincoli derivanti dalle specifiche attrezzature sperimentali adottate per la caratterizzazione meccanica dei materiali, è stata definita la forma dei provini.
E' stato, quindi, necessario progettare provini ad *"osso di cane"*, le cui dimensioni sono state specificate nel relativo paragrafo. La realizzazione è avvenuta mediante la stampante 3D Makerbot Replicator 2X, utilizzante la Fused Filament Fabrication.

La Fused Filament Fabrication (FFF) è una tecnologia produttiva utilizzata per applicazioni di modellazione, prototipazione e produzione di oggetti, che si basa su un principio di "additività": il materiale fuso viene estruso attraverso un ugello e depositato a strati.

Il processo inizia con l'utilizzo di un software che elabora un *file* STL (formato di *file* stereolitografico), divide il modello matematicamente e lo orienta per la produzione. In seguito, un filo di plastica viene svolto da una bobina e spinto, tramite una vite senza fine, ad un ugello riscaldato. L'ugello, che viene spostato orizzontalmente e verticalmente con un meccanismo di controllo numerico, segue un percorso utensile elaborato da un software per la produzione automatizzata. Estruso sottoforma di un sottile filamento, il materiale, che indurisce istantaneamente, viene stratificato dal basso verso l'alto costruendo il pezzo desiderato.

La temperatura dell'ugello è stata fissata a 230°C, sia per l'estrusione dell'ABS che del PLA.

La piattaforma su cui è stato realizzato il componente è stata riscaldata a 110°C per la lavorazione dell'ABS e a 80°C per quanto riguarda il PLA.

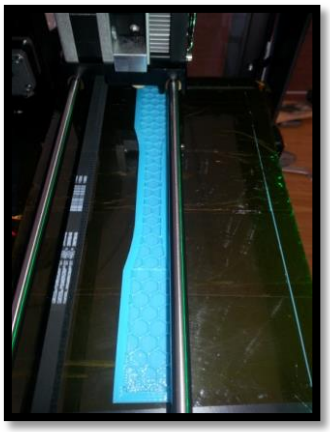


Fig. 3 Provino in fase di realizzazione

4.1 Test di trazione

La prova di trazione trova indicazioni procedurali nella norma ASTM D 638 *"Standard test method for tensile properties of plastics"* [4]. La prova è stata svolta nei laboratori del dipartimento di Ingegneria Strutturale e Geotecnica dell'Università Sapienza, siti in Via Eudossiana n. 18 in Roma. Nella prova di trazione, il provino è stato allungato lungo il suo asse longitudinale maggiore a velocità costante fino a rottura. Per tutto il tempo della prova sono stati misurati il carico sostenuto dal provino e l'allungamento.

4.2 Apparecchiatura

L'apparecchiatura utilizzata, conformemente alla ISO 5893 [5], consente una velocità di prova che va da 1 mm/min a 500 mm/min con tolleranze del ±20% per valori tra 1-10 mm/min e del ±10% per valori tra 20-500 mm/min.

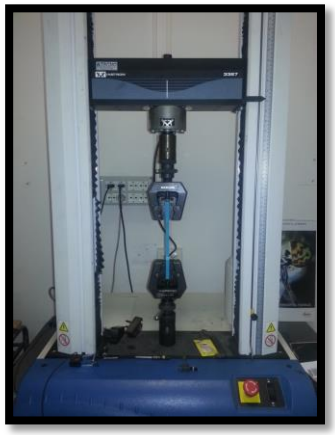


Fig. 4 Macchina di trazione utilizzata

I morsetti sono tali da vincolare alla macchina il provino prevenendo lo scivolamento dello stesso e facendo si che il suo asse principale coincida con la direzione della forza passante per il centro di serraggio dei morsetti. E' presente un indicatore di carico con un meccanismo capace di registrare il carico totale di trazione supportato dal provino sotto test e tale da avere un'accuratezza non minore dell'1% del valore reale. La variazione di lunghezza è stata misurata senza l'utilizzo di un estensimetro, poiché i provini hanno mostrato rottura al di fuori del tratto utile.

4.3 Procedimento

Per ciascun provino sono stati misurati la larghezza, con accuratezza di 0.1 mm, e lo spessore, con accuratezza di 0.02 mm, al centro ed entro 5 mm da ciascuna estremità della lunghezza di misurazione. Tali valori sono stati registrati, accertando che essi rientrassero nelle tolleranze indicate nella norma applicata al materiale testato. E' stato sistemato il provino in modo tale che il suo asse longitudinale coincidesse con la direzione di trazione della macchina di prova. Sono stati stretti i morsetti in modo uniforme per evitare ogni scivolamento, assicurandosi di non caricare in modo eccessivo i provini prima del test. E' stata misurata la distanza iniziale (lunghezza di misurazione se necessario) e regolata la velocità di prova in accordo con la norma appropriata per

il materiale sottoposto al test. Un sistema automatico di registrazione ha fornito i valori di carico e allungamento.
I dati stabiliti per l'esecuzione di tale procedura sono:

Velocità traversa [mm/min]	5 mm/min
Temperatura	73°F
Umidità	50%
Tratto utile provino	50 mm
Distanza tra i morsetti	120 mm

5 Risultati ottenuti

I dati ottenuti dalla prova di trazione sono stati importati in Matlab e opportunamente trattati per ottenere i grafici di sforzo – deformazione e le relative grandezze di interesse.
Di seguito sono, quindi, riportati i diagrammi relativi alle prove di trazione effettuate sui provini.

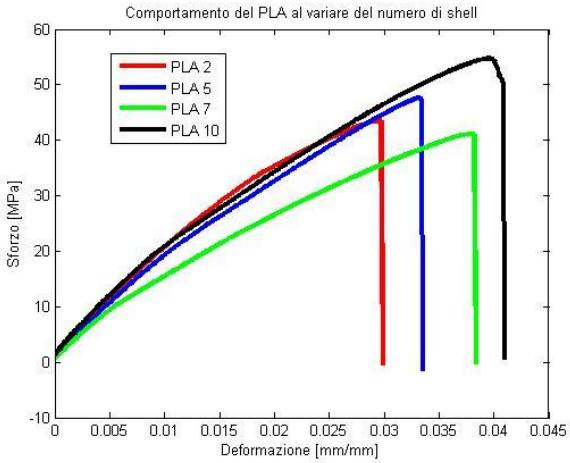


Fig. 5 Grafici Sforzo – Deformazione del PLA

Il grafico sottostante mostra il comportamento del PLA sottoposto a trazione al variare del numero di shell.
Il materiale mostra una condotta assimilabile a quello di un materiale fragile. Raggiunto il carico massimo, infatti, il provino giunge quasi immediatamente a rottura, senza mostrare una zona di deformazione plastica in cui dovrebbe manifestarsi una strizione del provino stesso e che è tipica dei materiali duttili. Si può notare come, all'aumentare del numero di shell, aumenti la massima deformazione ammissibile.

E', inoltre, possibile osservare come lo sforzo massimo tenda a stabilizzarsi intorno ad un dato valore.
Il grafico sottostante mostra il comportamento dell'ABS al variare del numero di shell.

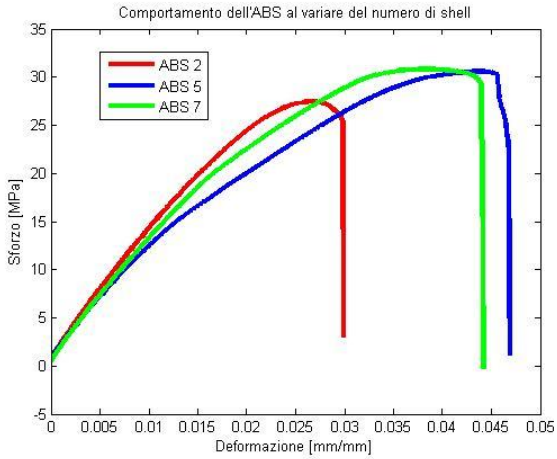


Fig. 6 Grafici Sforzo – Deformazione dell'ABS

Il comportamento dell'ABS ha un andamento del tutto simile a quello del PLA e valgono, quindi, le stesse considerazioni fatte precedentemente.
Di seguito si confrontano le curve dei provini in ABS e PLA aventi lo stesso numero di shell. Nelle rispettive tabelle sono riportati i valori ottenuti per le principali grandezze di interesse.

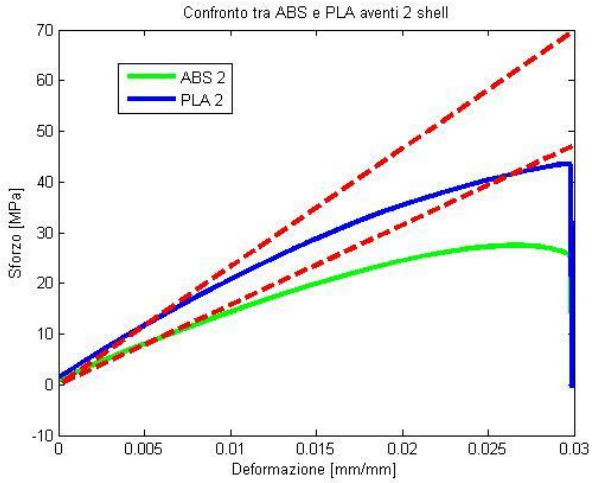


Fig. 7 Grafici Sforzo – Deformazione del PLA e dell'ABS aventi 2 shell

	ABS	PLA
Numero di dati acquisiti	431	431
Carico massimo [kN]	1.39550	2.21261
Corsa massima [mm]	3.58398	3.58441
Sforzo massimo [Mpa]	27.4705	43.5553
Deformazione massima	0.0299	0.0299
Modulo di Young	1.5748e+03	2.3248e+03
Deformazione percentuale a rottura	2.9867%	2.9870%
Resilienza [J]	3.266	4.811

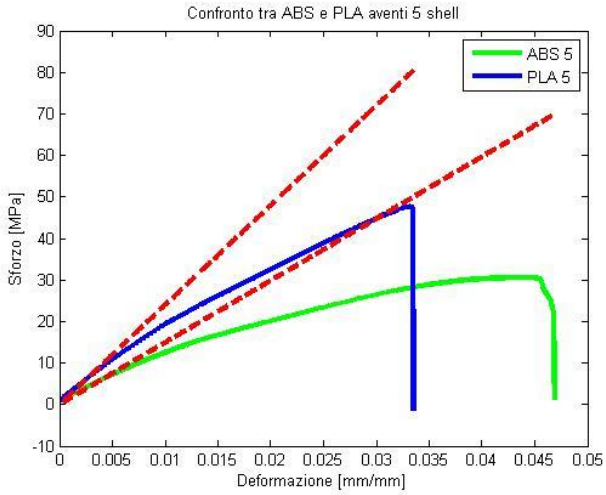


Fig. 8 Grafici Sforzo – Deformazione del PLA e dell'ABS aventi 5 shell

	ABS	PLA
Numero di dati acquisiti	676	483
Carico massimo [kN]	2.14045	3.33316
Corsa massima [mm]	5.62548	4.01828
Sforzo massimo [MPa]	30.5779	47.6166
Deformazione massima	0.0469	0.0335
Modulo di Young	1.4909e+03	2.4008e+03
Deformazione percentuale a rottura	4.6879%	3.3486
Resilienza [J]	8.025	7.614

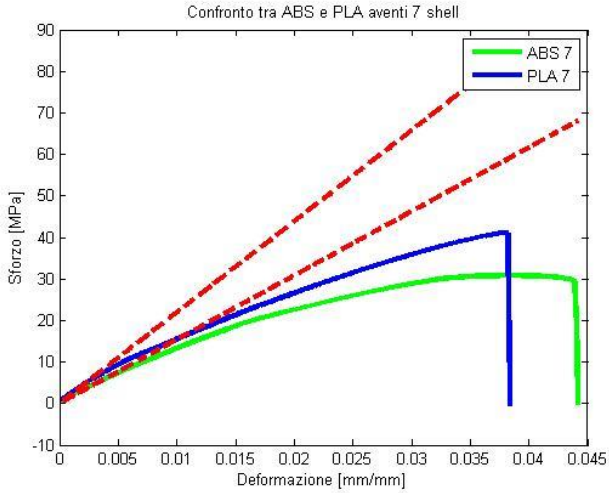


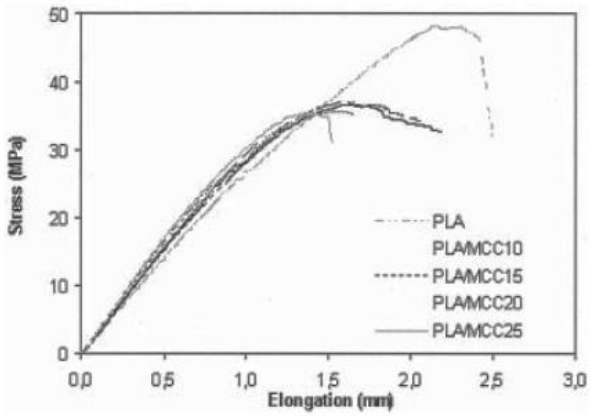
Fig. 9 Grafici Sforzo – Deformazione del PLA e dell'ABS aventi 7 shell

	ABS	PLA
Numero di dati acquisiti	637	553
Carico massimo [kN]	2.64892	3.54028
Corsa massima [mm]	5.30067	4.60210
Sforzo massimo [MPa]	30.8014	41.1660
Deformazione massima	0.0442	0.0384
Modulo di Young	1.5423e+03	2.1916e+03
Deformazione percentuale a rottura	4.4172%	3.8351%
Resilienza [J]	9.697	9.531

6 Confronto con dati di letteratura

Di seguito si riportano i grafici e i risultati relativi a test di trazione effettuati sul PLA presso il Dipartimento di Ingegneria di Trondheim in Norvegia e il Centro di Scienze della Terra di Toronto in Canada.

Fig. 10 Grafici Sforzo – Deformazione del PLA ottenuti presso il Dipartimento di Ingegneria di Trondheim in Norvegia e il Centro di Scienze della Terra di Toronto in Canada.



Sforzo massimo a rottura [6] pari a 49.6 (±1) MPa, allungamento percentuale a rottura pari a 2.4 (±0.1) e modulo elastico pari a 3.6 (± 0.2) GPa.
Per quanto concerne l'ABS [7], la letteratura, attenendosi alla normativa ASTM D 638, riporta uno sforzo massimo a rottura pari a 36 – 44 MPa e un modulo elastico pari a 2208 - 2622 MPa.
I valori risultano perfettamente compatibili con quanto ottenuto sperimentalmente.

7 Conclusioni

Da quanto su esposto, si evince che i dati forniscono solo indicazioni primarie sui comportamenti dei due materiali e incoraggiano una $\mathbf{2^a}$ fase sperimentale. I dati presentati sono, infatti, relativi a singoli provini e non a lotti di provini omogenei, cosicchè è impossibile considerare una media e una deviazione standard. Ciò a cui ci si è interessati, è stato la validazione del processo di realizzazione dei provini, descrivendo a livello globale come vari il grafico sforzo – deformazione all'aumentare del numero di shell. A rigore, i provini devono essere considerati dei laminati a 0°, ± 45° con una struttura a nido d'ape al loro interno. Nel processo di produzione, infatti, al fine di conservare il rapporto pieno-vuoto del 10% imposto alla stampante, viene prodotto dapprima lo strato di rivestimento perimetrale, poi lo strato inferiore a +45° e -45°, al fine di conservare la simmetria del provino rispetto al suo piano di simmetria, poi lo strato interno a nido d'ape e infine lo strato superficiale identico a quello sottostante. Il provino risulta costituito da 4 strati aventi una differente geometria: quello a 0°, quello a 45°, quello a -45° e l'*honeycomb*. Complessivamente è impossibile considerare la struttura omogenea e isotropa, in quanto è presente anisotropia geometrica. Tali strati danno un diverso contributo alla risposta del materiale allo stato sollecitativo; tuttavia, essendo in questa sede interessati soltanto alla comparazione dei due materiali, i cui provini hanno esattamente le stesse proprietà geometriche, si è potuto trascurare l'effetto che tale struttura ha sul singolo provino. L'analisi delle tabelle relative alle grandezze determinate mostra che il PLA giunge a rottura in un tempo inferiore a quello dell'ABS, come riscontrabile dal numero di dati acquisiti. Esso presenta, inoltre, un più elevato valore del carico massimo associato ad una minore deformazione massima, rispetto ai valori relativi al polimero sintetico. Per quanto concerne l'attitudine a resistere alle sollecitazioni d'urto i due materiali mostrano un comportamento pressochè identico, assorbendo una quantità di energia simile prima di giungere alla rottura. In conclusione, questo lavoro mostra che tanto l'ABS quanto il PLA, trattati con la stampante 3D, hanno proprietà meccaniche che ne consentono l'utilizzo per la creazione di componenti ingegneristici, anche complessi.

8 Ringraziamenti

Ringrazio:
l'ingegnere Marco Sabatini, per l'assistenza tecnica fornitami nella fabbricazione dei provini;
il professor Andrea Brotzu, per l'aiuto fornitomi nello svolgimento del test di trazione;
il professor Paolo Gasbarri, per l'opportunità di tesi offertami e per l'aiuto nella stesura dell'elaborato finale.

9 Bibliografia

[1]http://www.nasa.gov/topics/technology/3-D-printing/index.html;
[2] "Plasticizing Polylactide-The Effect of Different Plasticizers on the Mechanical Properties"
S. JACOBSEN" and H. *G.* FRITZ;
[3] "Scienza e tecnologia dei materiali" William F.Smith/Javad Hashemi – McGraw-Hill;
[4] ASTM D 638 "Standard test method for tensile properties of plastics"
[5] UNI ISO 5893:1994 – "Strumenti di prova per gomma e plastica. Strumenti per prove in trazione, flessione e compressione (a velocità costante della traversa). Descrizione."
[6] "Mechanical Properties of Biodegradable Composites from Poly Lactic Acid (PLA) and Microcrystalline Cellulose (MCC)" Aji P. Mathew, Kristiina Oksman, Mohini Sain;
[7]http://www.efunda.com/materials/polymers/properties/polymer_datasheet.cfm?MajorID=ABS&MinorID=10