

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PAVIA
FACOLTÀ DI INGEGNERIA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE ED ARCHITETTURA

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA CIVILE E AMBIENTALE

TITOLO:

Caratterizzazione meccanica a trazione
di Acido Polilattico additivato con grafene e stampato in 3D,
con tecnologia FDM.

Relazione discussa in sede di esame finale
dal candidato: Michele Torre

Docente tutore: Prof. Alessandro Reali
Correlatori: Ing. Gianluca Alaimo
Ing. Stefania Marconi

A.A. 2016/2017

Indice

1	Descrizione dei materiali compositi utilizzati in processi Fused Deposition Modelling	5
1.1	Descrizione della tecnologia Fused Deposition Modelling	5
1.2	Additivi di rinforzo in carbonio alla matrice di base polimerica	7
1.3	Preparazione del materiale composito	8
1.4	Caratteristiche dei manufatti in materiale composito al variare delle condizioni di stampa	9
1.5	Possibili applicazioni per i materiali compositi in polimero e carbonio	10
1.6	Materiale indagato nella presente trattazione	11
1.7	Descrizione del legame costitutivo proposto per manufatti stampati Fused Deposition Modelling	11
2	Prove sperimentali di trazione quasi statiche	15
2.1	Standard per la caratterizzazione di materiali plastici	15
2.2	Descrizione dei provini stampati	16
2.2.1	Caratteristiche indagate	16
2.2.2	Dimensioni	16
2.2.3	Tabs e markers	16
2.3	Strumentazione utilizzata nelle prove di trazione mono-assiali	17
2.3.1	Macchina di prova Insight Material Testing System	17
2.3.2	Video estensimetro	18
2.3.3	File di output	18
3	Elaborazione dati	21
3.1	Codice di elaborazione dei dati longitudinali	21
3.2	Codice di elaborazione dei dati trasversali	23
3.3	Rappresentazione dei risultati	24
3.4	Correzioni ai risultati del codice di elaborazione dei dati longitudinali	24
3.5	Correzioni ai risultati del codice di elaborazione dei dati trasversali	26
4	Risultati e discussione	27
4.1	Comportamento a rottura	27
4.2	Comportamento a snervamento	28
4.3	Pendenza della curva stress-strain	30
4.4	Coefficiente di Poisson	31
4.5	Calcolo delle costanti elastiche	32
5	Conclusioni	35
A	Codice di elaborazione MATLAB[®] dei dati di deformazioni longitudinali	37
B	Codice di elaborazione MATLAB[®] dei dati di deformazioni trasversali	45
C	Confronto tra i risultati dei diversi codici di elaborazione	51

Sommario

In questa Tesi si indaga la risposta meccanica di un materiale composito, stampato usando la tecnologia Fused Deposition Modelling (FDM), tramite prove di trazione. Si svolgono le sperimentazioni su provini in materiale composito a base di Acido Polilattico e differenti cariche di nano-piastrelle di grafene. Dai risultati delle prove si ricavano i parametri meccanici di un possibile legame costitutivo.

Confrontando i risultati delle prove di trazione non si evidenziano miglioramenti delle caratteristiche meccaniche del materiale dovute all'aggiunta di grafene alla matrice base, rispetto al polimero non additivato.

I materiali compositi stampati FDM presentano normalmente il massimo della rigidità in direzione parallela alle fibre. I provini con aggiunta di grafene analizzati mostrano un comportamento anomalo e presentano la massima rigidità in direzione inclinata di circa 40° rispetto alla direzione delle fibre.

Capitolo 1

Descrizione dei materiali compositi utilizzati in processi Fused Deposition Modelling

Le ricerche nel campo della struttura dei materiali e l'utilizzo dei computer portano allo sviluppo di teorie e modelli descrittivi del comportamento meccanico dei corpi sempre più precisi. Di conseguenza la richiesta di prodotti con forme geometriche sempre più ottimizzate e complesse è in costante aumento. In questo contesto l'Additive Manufacturing (AM) è un processo produttivo che può adattarsi a queste nuove esigenze. Come descritto per esempio in [1, 2, 3], essa consiste nella creazione di oggetti tramite deposizione di materiale strato per strato, sulla base di un progetto sviluppato attraverso un software di grafica vettoriale, normalmente un sistema Computer Aided Design (CAD). Il principale punto di forza di questa tecnica è la possibilità di ottenere forme complesse e componenti finiti in un singolo passaggio, senza bisogno di ulteriori lavorazioni per la realizzazione di particolari.

In questo Capitolo si fornisce una panoramica generale della tecnologia Fused Deposition Modelling (FDM) e dei materiali impiegati in tale processo. Inizialmente, in Sez. 1.1, si presentano le caratteristiche generali della stampante FDM ed i polimeri più utilizzati con questa tecnologia. Si procede poi, in Sez. 1.2, con la descrizione degli additivi utilizzati nel rinforzo del materiale di stampa ed, in Sez. 1.3, con l'analisi dei processi con cui gli additivi ed i polimeri sono combinati.

In Sez. 1.4 si descrive l'impatto della variazione di alcuni parametri di stampa sulle caratteristiche dei pezzi stampati. La successiva sezione 1.5 è dedicata alle possibili applicazioni tecnologiche dei compositi in polimero e carbonio.

Si conclude il Capitolo con la descrizione del materiale indagato nella presente trattazione, in Sez. 1.6, e del legame costitutivo elastico lineare proposto per analizzare i dati sperimentali ottenuti, in Sez.1.7.

1.1 Descrizione della tecnologia Fused Deposition Modelling

Questo lavoro si focalizza su una particolare tecnologia di AM, denominata "Fused Deposition Modelling" (FDM[®]). Tale processo si basa sulla deposizione di un filamento allo stato fluido, inizialmente su un piatto di base ed in seguito sopra lo strato precedente di materiale. Al termine della lavorazione il risultato è un corpo costituito da filamenti solidificati, adiacenti ed uniti tra loro. La plasticità dei filamenti durante la stampa si ottiene mediante il loro riscaldamento. Questa tecnica richiede quindi l'uso di materiali termoplastici. Per questo motivo, oltre che per il loro basso costo e la loro lavorabilità, alcuni polimeri sono particolarmente adatti allo scopo. I polimeri maggiormente utilizzati nella stampa FDM sono [2]:

- acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS)
- polycaprolactone (PLC)
- polycarbonate (PC)

- polylactic acid (PLA) .

La struttura dei polimeri cambia con la temperatura [4]. Sono di particolare interesse due valori: la temperatura di transizione vetrosa (T_g) e la temperatura di fusione (T_m), la prima è più bassa della seconda. Per valori di temperatura inferiori a T_g i polimeri sono in uno stato solido, cristallino (o semi-cristallino) e fragile. Per valori compresi tra T_g e T_m si trovano in uno stato solido, elastico e amorfo. In questa seconda condizione le catene del polimero possono muoversi tra loro, se soggette a forze. Per temperature superiori a T_m i polimeri sono in fase liquida.

La macchina di stampa FDM si compone, sostanzialmente, in un piatto di stampa e in una testa robotica. Quest'ultima si muove rispetto al piatto e sposta l'ugello riscaldato, da cui esce il filamento. La testa robotica si muove nel piano orizzontale, invece il piano di posa si muove verticalmente.

Il materiale, prima della stampa, è filiforme e organizzato in rocchetti. Durante la lavorazione esso è trascinato sino all'estrusore, dove è riscaldato fino a raggiungere una temperatura maggiore di T_g , e successivamente depositato nella sua destinazione finale. Poiché la stampa è un processo termico, questo avviene all'interno di un involucro mantenuto alla temperatura prescelta.

Delle rotelle movimentano il filamento, esse applicano una certa pressione laterale sul materiale per trascinarlo. L'azione deve evitare lo scivolamento del filamento sulle rotelle stesse. Se questo accadesse porterebbe ad un'errata alimentazione dell'estrusore, con conseguenti errori di stampa, come descritto in [3].

Il materiale sciolto nell'estrusore fluisce spinto dalla porzione di filamento ancora solido. Il filo esercita una forza in direzione dell'asse dell'estrusore, risulta quindi, per equilibrio, compresso. Per questo motivo la porzione di filamento posizionata tra le rotelle del meccanismo di trasporto e l'imboccatura dell'estrusore potrebbe instabilizzarsi lateralmente. Opportune limitazioni alla pressione assiale applicabile al filamento sono funzioni del carico critico euleriano.

Altri aspetti da considerare durante la stampa sono le variazioni di forma del filamento, quali il rigonfiamento del filamento all'uscita dell'ugello e le deformazioni laterali delle fibre stampate. Si studiano entrambe le variazioni di sagoma in relazione alla geometria della superficie di deposizione, alla viscosità del materiale e alla tensione di snervamento del filamento fluido.

La temperatura a cui le fibre sono poste a contatto influenza il legame tra di esse. Quest'ultima caratteristica è condizionata dalla densità, dalla capacità termica e dalla conducibilità del materiale. In [5] si mostra l'influenza della temperatura di stampa sulle le caratteristiche meccaniche del pezzo prodotto. In particolare si studiano le deformazioni termiche e/o le trasformazioni molecolari. Le prime possono comportare stati di coazione tra i filamenti, le seconde possono modificare le proprietà del materiale.

La stampante FDM, come descritto in [1], esegue le istruzioni contenute in un apposito file, detto G-Code. Un software – chiamato “slicing software” o “slicer” – genera tale file sulla base delle informazioni contenute nel file di progetto. Si noti che quest'ultimo file non è necessariamente di tipo CAD, ma può essere, anche, una scansione digitale o un'immagine diagnostica medica. Nella compilazione del G-Code si considerano, oltre alla geometria del corpo realizzato, altre proprietà. Tra queste vi sono le caratteristiche del materiale, della macchina di stampa e delle modalità di realizzazione del manufatto.

Gli oggetti stampati FDM [1] si costituiscono in un guscio esterno – detto perimetro – e in un riempimento interno. Le modalità di stampa del riempimento determinano la struttura del corpo, più comunemente chiamata meso-struttura, da cui derivano le caratteristiche meccaniche del corpo. I principali parametri da considerare durante la progettazione del riempimento sono:

- spessore della fibra
- larghezza della fibra
- sovrapposizione delle fibre
- direzione di estrusione
- temperatura di estrusione

Diversi autori [6, 7, 8, 9, 10] descrivono il comportamento meccanico dei manufatti FDM in funzione dei parametri sopra citati.

Parte dell'attuale attività di ricerca si concentra nel migliorare le caratteristiche dei polimeri stampati attraverso l'aggiunta di additivi. In questo contesto si sviluppa l'idea di utilizzare fibre e/o particelle come rinforzo alla matrice di base polimerica.

Alcuni composti del carbonio possiedono interessanti proprietà meccaniche e funzionali, come un elevato modulo di Young, un'elevata resistenza a trazione ed una buona conducibilità termica ed elettrica. Tra le varie forme allotropiche del carbonio si studiano particolarmente i nanotubi di carbonio e il grafene, come evidenziato in alcuni lavori [4, 11, 12].

1.2 Additivi di rinforzo in carbonio alla matrice di base polimerica

I materiali compositi si compongono di una sostanza presente in misura maggiore, detta matrice, e di altri costituenti, detti additivi, aggiunti per migliorare alcune specifiche proprietà della matrice. Le caratteristiche del materiale composito, solitamente, differiscono da quelle dei singoli componenti. Questo è il motivo per cui è interessante studiarli, al fine di realizzare materiali adatti a particolari applicazioni tecnologiche. In [13] si presenta una descrizione dei principali materiali compositi.

I composti più diffusi sono rinforzati con fibre; ad esempio alcuni polimeri, alcuni metalli e alcune ceramiche sono combinati con alcune sostanze come derivati del vetro, del carbonio, di catene di polietilene, dell'aramide, del boro, della ceramica oppure con composti di origine naturale.

Storicamente il primo utilizzo del carbonio come additivo in un polimero consiste nell'utilizzo del nero di carbonio nella realizzazione degli pneumatici. La scoperta di nuove forme allotropiche del carbonio ha stimolato lo studio di nuovi additivi basati su queste ultime.

Il carbonio presenta la configurazione elettronica $[\text{He}] 2s^2 2p^2$. Questa struttura elettronica, quando diversi atomi di carbonio si legano, permette la formazione di differenti tipi di orbitali di legame a seconda del tipo di ibridazione. Ad ogni tipologia d'ibridazione corrisponde una diversa geometria spaziale del legame, la conseguenza è la formazione di strutture cristalline differenti, dette allotropi. A temperatura ambiente gli allotropi stabili sono: il diamante (ibridazione sp^3), la grafite (ibridazione sp^2), il grafene [14] (ibridazione sp^2), i nanotubi di carbonio [15] (ibridazione sp^2) ed i fullereni [16] (ibridazione sp^2).

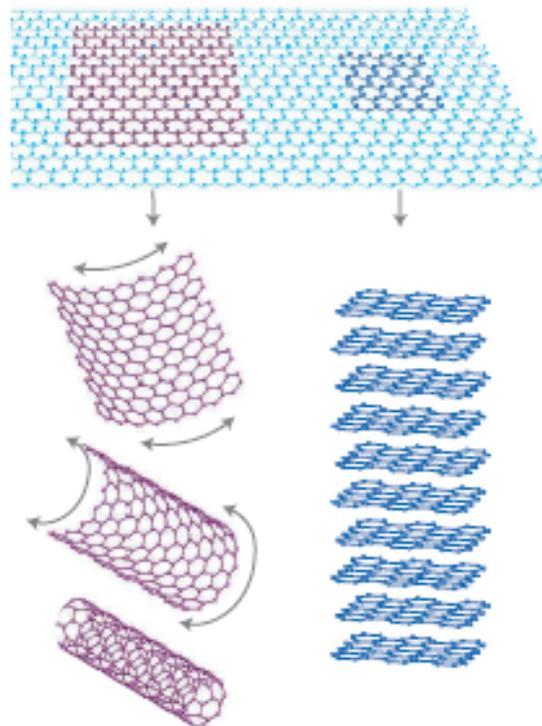


Figura 1.1: Rappresentazione dei nanotubi di carbonio e del grafene, figura tratta da [17].

Nella realizzazione di additivi si utilizzano le seguenti strutture (rappresentate in figura 1.1): i nanotubi di carbonio e il grafene. Alcuni polimeri usano come rinforzo questi additivi [13].

I nanotubi di carbonio sono strutture di forma cilindrica composti da uno o più cilindri coassiali. La lunghezza di un nanotubo (dell'ordine del μm) è molto maggiore del diametro (dell'ordine di 10 nm), per questo sono schematizzabili come elementi monodimensionali, come descritto in [11]. Gli atomi di carbonio sono disposti con geometria esagonale sulla faccia laterale del cilindro e mista esagoni e pentagoni sulle basi di chiusura. Il singolo nanotubo è dotato di un'elevata resistenza meccanica ed è termicamente stabile alle temperature di stampa FDM, caratteristiche di particolare rilievo per il rinforzo dei polimeri. Un'altra particolarità è l'elevata conducibilità elettrica [12]. Questa caratteristica può rendere il materiale interessante per alcune applicazioni, ad esempio la costruzione di sensori. L'efficacia delle proprietà descritte in materiali compositi dipende dal rapporto tra le masse delle due componenti e dall'omogeneità della dispersione dell'additivo nella matrice [11]. Vi sono due sostanziali problemi nell'impiego di nanotubi come rinforzo al materiale di stampa: il primo è la scarsa reperibilità di nanotubi di carbonio di alta qualità [4], il secondo è di tipo tecnologico. I nanotubi hanno la tendenza, a causa della loro forma, ad agglomerarsi tra loro lasciando porzioni di polimero inalterate [11].

Il grafene è una struttura costituita da un singolo piano atomico di grafite, gli atomi di carbonio sono disposti con geometria esagonale. Il rapporto tra le dimensioni nel piano (dell'ordine di 10 μm) e lo spessore del piano stesso (minore di 1 nm) lo rendono schematizzabile come un elemento bidimensionale, come descritto in [11]. La conducibilità termica ed elettrica del grafene puro sono minori rispetto a quelle del singolo nanotubo, però il modulo di Young e la resistenza a trazione sono maggiori [12]. Il grafene è, relativamente, più facilmente reperibile rispetto ai nanotubi di carbonio [4]. Le interazioni tra la struttura bidimensionale e la matrice di materiale polimerico sono difficoltose poiché il carbonio tende a ri-stratificarsi piano atomico su piano atomico, per via delle forze d'interazione molecolare tra i vari piani [11].

Gli additivi aggiunti alla matrice polimerica derivano dalle strutture di carbonio precedentemente descritte. Ad esempio sono sovente utilizzate nano-piastrine composte da vari piani di grafene [2]. In seguito il termine grafene è utilizzato per indicare le nano-piastrine di grafene.

Una buona dispersione degli additivi nella matrice è auspicabile, l'obiettivo è creare una struttura continua mescolata alle catene del polimero. Con questa finalità sono sviluppate alcune varianti degli additivi prima citati e differenti tecniche di miscelazione, adattate ai materiali utilizzati, come riportato in [12]. Le varianti degli additivi sono ottenute per ossidazione dei materiali e/o trattamento con reagenti. Le reazioni sono svolte con l'intento di creare gruppi funzionali sulla superficie degli additivi. Questi gruppi creano legami chimici tra l'additivo e la matrice base e sono utili per migliorare l'adesione tra i componenti. In [11] sono studiati additivi derivanti da combinazioni delle due tipologie di strutture in carbonio, i risultati mostrano un miglioramento delle interazioni tra additivi e matrice polimerica.

1.3 Preparazione del materiale composito

L'unione tra matrice base polimerica e additivi può essere svolta con vari processi, differenziati a seconda delle caratteristiche del composito che si desidera ottenere. In alcuni articoli [4, 12] si descrivono i processi più utilizzati, che sono:

- Solvent processing
- In situ polymerisation
- Melt processing
- Electrospinning
- Electro-deposition

Il metodo solvent processing è un procedimento finalizzato ad unire le molecole del polimero, sciolte in un solvente, con l'additivo. È organizzato in tre fasi. Nella prima si crea un'emulsione di solvente ed additivo, si disperde il materiale con vari procedimenti, per esempio l'ultra-sonicazione. La seconda consiste nel miscelare il polimero con il solvente e l'additivo. Il polimero è sciolto dal solvente e si mescola con all'additivo. Nella terza fase si rimuove il solvente. Solitamente la separazione avviene per evaporazione. Il processo è seguito da un lavaggio con acqua distillata, per rimuovere eventuali residui,

e da un'asciugatura. Il solvente deve essere scelto accuratamente: non deve reagire con l'additivo e deve essere facilmente eliminabile.

Nel metodo in situ polymerization l'additivo si mescola con il costituente di base (monomero) del polimero, a volte in questa fase del processo si utilizza un solvente. Dopo aver unito i due componenti si attiva la reazione di polimerizzazione. Con questo processo è possibile osservare il grado di dispersione dell'additivo nel polimero e come varia la reazione di polimerizzazione in funzione della presenza di additivi.

Il metodo melt processing consiste nel disperdere meccanicamente gli additivi nel materiale base. Si riscalda il polimero sino alla temperatura di fusione (T_m), a questo punto si inserisce l'additivo nel fluido. In seguito si mescolano i componenti con un apparecchiatura meccanica, per esempio un estrusore a vite. I due metodi di preparazione precedentemente esposti sono più efficaci di quest'ultimo. Il composito, realizzato col metodo melt processing, è meno omogeneo e le proprietà meccaniche del materiale sono più limitate. D'altro canto il prodotto risulta biocompatibile, come descritto in [18]. Si coltivano alcuni fibroblasti umani su un materiale composito formato da PLA e 0,25% (in peso) di nanopiastrine di grafene uniti con il metodo melt processing, ne è studiata l'attività metabolica. I risultati dell'esperimento non evidenziano variazioni significative di tale parametro, quindi si ritiene il materiale composito adatto ad utilizzi in campo biomedico. Altri additivi e metodi di preparazione dei compositi non portano agli stessi esiti. L'utilizzo di solventi, spesso, comporta risultati non biocompatibili.

Nel metodo Electrospinning il polimero e l'additivo sono disciolti in un solvente e inseriti in una siringa. Si applica una differenza di potenziale elettrico tra l'ago della siringa e una piastra metallica immersa in una seconda soluzione. Si osservano forze repulsive tra i due fluidi, causate dal campo elettrico generato. Trasferendo il polimero dalla siringa alla seconda miscela si ottiene un filamento particolarmente sottile, di diametro dell'ordine del μm o del nm [12].

Nel metodo Electro-deposition una reazione elettrochimica è utilizzata per preparare il materiale composito. Si discioglie il monomero di base del polimero in una soluzione acquosa assieme all'additivo in carbonio ed eventuali altri composti. Si inserisce la soluzione in un'apposita cella, dotata di elettrodi, dove avviene la reazione di polimerizzazione. Un film di materiale composito formato da polimero e carbonio si deposita su uno degli elettrodi della cella, per effetto della differenza di potenziale elettrico applicata nella cella.

1.4 Caratteristiche dei manufatti in materiale composito al variare delle condizioni di stampa

Le modalità di stampa influenzano la resistenza dei manufatti FDM, tra queste si indaga il percorso seguito dall'estrusore della stampante nello spazio.

In [2] si costruiscono i campioni con un materiale composito formato da ABS e 4% in peso di nanopiastrine di grafene, i componenti sono uniti con il metodo melt processing. Si compie la sperimentazione su una serie di campioni stampati FDM con tre diversi orientamenti rispetto al piatto di stampa. La costruzione del provino avviene strato per strato, con piani paralleli alla base della stampante. Gli orientamenti dei campioni sono contraddistinti dalle direzioni degli assi (maggiore e minore) paralleli ai lati della sezione trasversale (rettangolare) e dell'asse longitudinale del provino. In figura 1.2 si rappresentano schematicamente gli orientamenti.

- L'orientamento orizzontale (H) è caratterizzato dal piano generato dall'asse longitudinale e dall'asse maggiore parallelo al piatto della stampante, l'asse minore risulta perpendicolare a questi piani.
- L'orientamento verticale (V) è caratterizzato dal piano generato dall'asse longitudinale e dall'asse minore parallelo al piatto della stampante, l'asse maggiore risulta perpendicolare a questi piani.
- L'orientamento perpendicolare (P) è caratterizzato dal piano generato dall'asse maggiore e dall'asse minore parallelo al piatto della stampante, l'asse longitudinale risulta perpendicolare a questi piani.

Lo studio delle superfici di rottura (sezioni trasversali) dei provini evidenzia alcune caratteristiche dei materiali stampati:

- Variazioni di forma del filamento durante il processo di stampa.

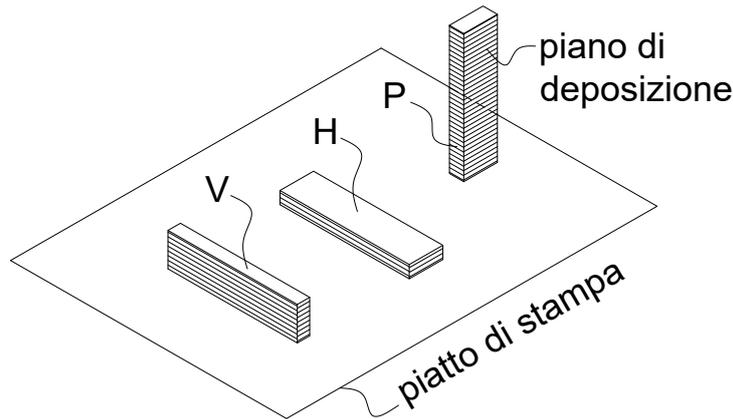


Figura 1.2: Rappresentazione degli orientamenti dei provini, figura tratta da [2].

Sono mostrate nei provini H e V. Il filamento durante il processo di stampa cambia forma dopo il passaggio nell'estrusore e si ha una riduzione della sezione della fibra. L'origine di questo fenomeno è attribuita all'orientamento delle catene del polimero in direzione del moto dell'estrusore durante la stampa.

- Diverse caratteristiche della zona di sovrapposizione tra fibre.

Il tempo intercorso tra la deposizione di fibre adiacenti ne modifica il mutuo legame. I provini P sono costituiti da piani di materiale omogeneo poiché la temperatura a cui sono messe a contatto le fibre adiacenti è prossima alla temperatura di transizione (T_g). Questo accade perché il tempo di realizzazione di un piano, in questo tipo di provini, è ridotto. Non si osservano le stesse caratteristiche negli orientamenti H e V poiché le fibre disperdono più calore prima di essere messe a contatto.

- Differenti disposizioni del grafene nella superficie di rottura.

Le nano-piastrelle di grafene, durante il processo di stampa, tendono ad allinearsi parallelamente al piano di deposizione. I risultati mostrano piastrelle parallele alla superficie di rottura nei provini P, perpendicolari negli orientamenti H e V.

1.5 Possibili applicazioni per i materiali compositi in polimero e carbonio

Si introduce l'utilizzo di additivi in carbonio nei polimeri per migliorare le proprietà strutturali e per conferire al materiale di base caratteristiche funzionali [4].

Il rapporto tra resistenza meccanica e peso specifico rende questi materiali adatti ad usi in mezzi di trasporto a basso consumo energetico, ove è preferibile ridurre la massa del veicolo. Si riporta in tabella 1.1 il confronto di densità e resistenze a trazione tra vari materiali.

La possibilità di ottenere film sottili, fibre e schiume rende questi materiali adatti a vari scopi. Tra questi vi è la costruzione di membrane, utilizzate in molti campi come quello biomedico e quello petrolchimico, la realizzazione di strutture di supporto, usate in campo biomedico, e la composizione di fibre ottiche.

A seconda del quantitativo di additivo aggiunto alla matrice il materiale può comportarsi da conduttore elettrico oppure da isolante. Per questo può essere utilizzato nella costruzione di sensori oppure nell'isolamento degli aeroplani. Si studia l'impiego di questi compositi per la costruzione di elettrodi in batterie, condensatori e celle solari. Si intende sfruttare la capacità di accumulo di carica dei polimeri e la conducibilità del carbonio.

Si studiano le risposte dei materiali a stimoli esterni come la temperatura, il campo elettrico, la radiazione luminosa e il pH. Sono osservate variazioni nelle caratteristiche dei compositi sottoposti ad alcuni di questi stimoli [4].

Materiale	Densità[g/cm ³]	Tensione di rottura per trazione[N/mm ²]
ASTM A266 Grade 1 Carbon Steel	7,8	500
EN AC-21000 Cast Aluminum	3,0	350
PLA	1,3	50
ABS	1,1	41
PC	1,2	66
PLC	1,1	10

Tabella 1.1: Confronto tra densità e resistenza di vari materiali. Dati tratti da [19].

1.6 Materiale indagato nella presente trattazione

Nella seguente trattazione si indaga il comportamento di un materiale composito – chiamato PLA-256 – prodotto dalla business unit FiloAlfa della società Ciceri de Mondel.

Il materiale base è Acido PoliLattico (PLA) a cui si aggiungono, come rinforzo, vari quantitativi di un additivo a base di grafene (1% e 2% in peso), uniti con il metodo melt processing. Il produttore non specifica tutte le caratteristiche del materiale. Il composito è fornito in fili con diametro 1,75 mm. Si realizzano i provini con una stampante 3NTR A4, le cui specifiche tecniche sono certificate dal costruttore [20].

Si analizzano le caratteristiche del materiale al variare della quantità di additivo aggiunto al polimero base. L'intenzione è definire i parametri meccanici del legame costitutivo adatto ad un manufatto stampato FDM, si studia se e come queste relazioni sono influenzate dalla composizione del materiale.

1.7 Descrizione del legame costitutivo proposto per manufatti stampati Fused Deposition Modelling

Nella descrizione del legame tra sforzi e deformazioni per un corpo stampato FDM non vi è concordanza assoluta sul modello da adottare, nello svolgimento della presente trattazione si ritiene che un buon compromesso tra semplicità e precisione sia fornito dal legame elastico lineare ortotropo, isotropo nel piano trasversale alla fibra. Questa tipologia di legame è presentato in [1].

Un parallelepipedo stampato FDM è descritto come composto da lamine ortotrope parallele tra loro, ognuna delle quali corrisponde ad un piano di deposizione del materiale durante la stampa. Ogni lamina è composta da filamenti paralleli.

Si studia il legame inizialmente per una singola lamina, poi si estende la formulazione ad una lastra composta da una molteplicità di lamine.

Nella descrizione si utilizzano due differenti sistemi di riferimento destrorgiri. Il primo $\{o, 1, 2, 3\}$ è locale e solidale con la lamina. Esso ha origine sulla superficie della lamina, i versori sono ortogonali tra loro e così orientati: il primo è parallelo alle fibre, il secondo giace nel piano della lamina ed è perpendicolare al primo, il terzo completa la terna destrorsa. Il secondo sistema $\{o', X, Y, Z\}$ è assunto come riferimento globale. Esso ha origine nel piano medio della lastra laminata, due versori sono disposti nel piano medio ed il terzo completa la terna ortonormale destrorsa. I sistemi di riferimento sono scelti affinché i versori ortogonali ai piani delle lamine appartengano alla stessa retta. Si rappresenta uno schema della disposizione dei sistemi di riferimento in figura 1.3.

La formula 1.1 descrive il legame elastico lineare tra i tensori di sforzo e deformazione.

$$\sigma_{ij} = \sum_{h=1}^3 \sum_{k=1}^3 C_{ijhk} \varepsilon_{hk} \quad \forall i, j = 1, 2, 3 \quad (1.1)$$

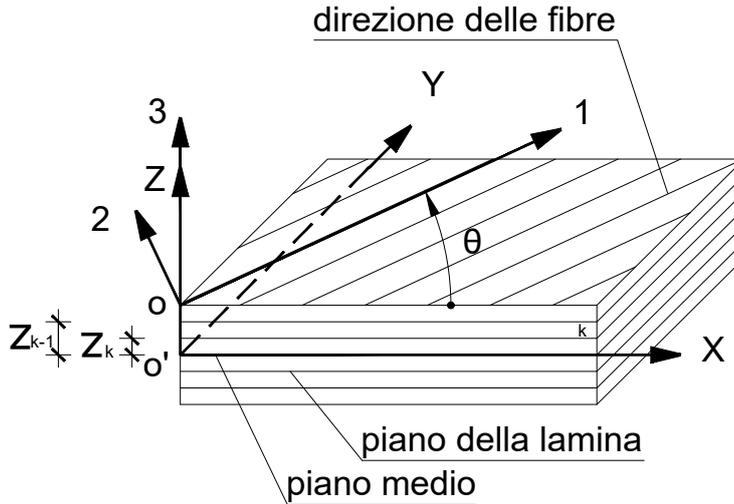


Figura 1.3: Schematizzazione dell'orientamento dei sistemi di riferimento, figura tratta da [1].

C_{ijhk} è una componente del tensore di legame ed è funzione delle costanti elastiche del materiale, σ_{ij} rappresenta una componente del tensore di sforzo mentre ε_{hk} una di quello di deformazione.

Si preferisce però, per semplicità, proseguire la descrizione del legame utilizzando la forma di Voigt. Con questa seconda modalità esso è rappresentato da un prodotto matrice per vettore. Le componenti esplicitate nel legame sono 6 per lo sforzo e 6 per le deformazioni, la matrice di legame risulta quadrata di dimensioni 6×6 . Le componenti che compaiono nel legame sono 6 invece che 9 poiché si assume che i tensori di sforzo e di deformazione siano simmetrici, non sono ripetuti termini uguali. Questa assunzione comporta implicitamente le ipotesi di Cauchy sul corpo continuo e l'ipotesi di piccole deformazioni. La simmetria del tensore di sforzo deriva dalle ipotesi di Cauchy, espresse nelle equazioni 1.2 e 1.3 mentre la simmetria del tensore di deformazione è postulata definendo tale grandezza pari alla parte simmetrica del gradiente di spostamento.

Si richiamano ora le ipotesi di Cauchy sul corpo continuo. Si fa riferimento ad un corpo in equilibrio soggetto all'azione di un sistema di forze auto-equilibrato. Si individua un punto P interno al corpo ed un piano di sezione, passante per P, contraddistinto dalla normale \bar{n} . Le due parti del continuo delimitate dal piano esercitano, attraverso la superficie in comune, azioni l'una sull'altra, la risultante di tali azioni è nulla per equilibrio. $\Delta \bar{F}_n$ e $\Delta \bar{M}_n$ sono le azioni trasmesse da una sola delle parti del continuo attraverso la superficie, nell'intorno di P (ΔA_n), individuata dal piano di sezione. Le ipotesi di Cauchy sono così descritte:

$$\lim_{\Delta A_n \rightarrow 0} \frac{\Delta \bar{F}_n}{\Delta A_n} = \bar{t}_n \quad (1.2)$$

In cui ΔA_n rappresenta l'area dell'intorno di P, $\Delta \bar{F}_n$ simboleggia la forza applicata in P e \bar{t}_n è per definizione lo sforzo agente nel punto P in direzione \bar{n} .

$$\lim_{\Delta A_n \rightarrow 0} \frac{\Delta \bar{M}_n}{\Delta A_n} = \bar{0} \quad (1.3)$$

Il numeratore $\Delta \bar{M}_n$ esprime la coppia applicata in P e $\bar{0}$ è il vettore nullo.

Come evidenziato in [1], la matrice di legame elastico lineare ortotropo si compone in un blocco pieno e simmetrico 3×3 dalla posizione (1;1) alla posizione (3;3) e da un blocco diagonale 3×3 dalla posizione (4;4) alla posizione (6;6), la restante parte della matrice è costituita da 0.

Il legame di un mezzo elastico ortotropo, isotropo in direzione trasversale alla fibra, si caratterizza per 5 costanti elastiche diverse da 0. Assumendo uno stato di sforzo bidimensionale nel piano della lamina le costanti non nulle che compaiono nel calcolo della matrice di legame – identificata con \mathbf{Q} – sono 4 e sono:

- Modulo di Young in direzione dell'asse delle fibre. (E_{11})
- Modulo di Young in direzione trasversale alle fibre. (E_{22})
- Coefficiente di Poisson tra la direzione assiale delle fibre e la direzione ortogonale alla fibre, nel piano della lamina. (ν_{12})
- Modulo a taglio tra le stesse direzioni del coefficiente di Poisson. (G_{12})

Si indica con 1 la direzione assiale della fibra, con 2 la direzione ortogonale alla fibra nel piano della lamina, con 3 la direzione normale al piano della lamina (si veda figura 1.3).

Si esprime il legame costitutivo di una singola lamina nell'equazione 1.4. Sono indicate solo le componenti di sforzo e deformazione non nulle, per questo motivo le dimensioni dei termini dell'equazione non sono quelle inizialmente descritte.

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \tau_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & 0 \\ Q_{12} & Q_{22} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} \quad (1.4)$$

Si descrivono ora le convenzioni utilizzate. Nel termine l.h.s. σ_{aa} indica lo sforzo perpendicolare alla superficie di normale a , τ_{ab} indica lo sforzo di taglio sulla superficie di normale a in direzione b . Nei termini r.h.s. Q_{**} rappresenta una componente della matrice di legame della singola lamina, ε_{aa} esprime la deformazione perpendicolare alla superficie di normale a , γ_{ab} indica la deformazione angolare tra le direzioni a e b .

Il calcolo delle componenti di \mathbf{Q} , in funzione delle costanti elastiche, è riportato in 4.5.

Si definisce il legame costitutivo complessivo di un oggetto FDM composto da più lamine parallele sovrapposte tra loro utilizzando il legame di ogni singola lamina e la distanza della lamina dal piano medio dell'oggetto. Si devono riportare le grandezze ad uno stesso sistema di riferimento, per questo motivo si effettua un cambio di sistema da quello locale della lamina a quello globale (cfr. figura 1.3). La nuova matrice di legame – chiamata $\bar{\mathbf{Q}}$ – riferita alla terna di assi $\{o', X, Y, Z\}$ è calcolata come espresso nelle relazioni 1.5, 1.6, 1.7.

$$\bar{\mathbf{Q}} = \mathbf{TQM}^{-1}\mathbf{T}^{-1}\mathbf{M} \quad (1.5)$$

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad (1.6)$$

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} \cos^2(\vartheta) & \sin^2(\vartheta) & -2\cos(\vartheta)\sin(\vartheta) \\ \sin^2(\vartheta) & \cos^2(\vartheta) & 2\cos(\vartheta)\sin(\vartheta) \\ \cos(\vartheta)\sin(\vartheta) & -\cos(\vartheta)\sin(\vartheta) & \cos^2(\vartheta) - \sin^2(\vartheta) \end{bmatrix} \quad (1.7)$$

Nella matrice \mathbf{T} il simbolo ϑ rappresenta l'angolo antiorario compreso tra la direzione delle fibre e l'asse X.

Per descrivere il legame costitutivo del corpo si utilizza la teoria: "Classic Lamination Theory". Essa ipotizza che un generico segmento rettilineo e perpendicolare al piano medio si conservi rettilineo e perpendicolare anche a deformazioni avvenute.

Le deformazioni nel piano XY di un generico punto del corpo sono date dall'equazione 1.8.

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx}^0 \\ \varepsilon_{yy}^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{bmatrix} + z \begin{bmatrix} k_{xx}^0 \\ k_{yy}^0 \\ k_{xy}^0 \end{bmatrix} \quad (1.8)$$

Il vettore l.h.s. indica le deformazioni nel generico punto chiamato A. I due vettori r.h.s. indicano rispettivamente le deformazioni e le curvature calcolate nel punto – chiamato B – rappresentante la proiezione ortogonale di A sul piano medio del corpo. Lo scalare z rappresenta la distanza lungo l'asse Z di A dal punto B. I pedici utilizzano la convenzione delle direzioni utilizzata nell'equazione 1.4, ma riportata al riferimento $\{o', X, Y, Z\}$.

Le forze normali e di taglio in un generico punto del corpo sono calcolate dall'equazione 1.9, mentre i momenti flettenti e torcente sono calcolati con l'equazione 1.10.

$$\begin{bmatrix} N_{xx} \\ N_{yy} \\ N_{xy} \end{bmatrix} = \mathbf{F} \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx}^0 \\ \varepsilon_{yy}^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{bmatrix} + \mathbf{G} \begin{bmatrix} k_{xx}^0 \\ k_{yy}^0 \\ k_{xy}^0 \end{bmatrix} \quad (1.9)$$

Nel vettore l.h.s. le prime due componenti rappresentano le forze assiali in direzione, rispettivamente, X e Y; la terza componente descrive la forza di taglio tra le direzioni X e Y, per maggior chiarezza si veda figura 1.4.

$$\begin{bmatrix} M_{xx} \\ M_{yy} \\ M_{xy} \end{bmatrix} = \mathbf{G} \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx}^0 \\ \varepsilon_{yy}^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{bmatrix} + \mathbf{H} \begin{bmatrix} k_{xx}^0 \\ k_{yy}^0 \\ k_{xy}^0 \end{bmatrix} \quad (1.10)$$

Nel vettore l.h.s. le prime due componenti indicano i momenti flettenti generati dalle azioni agenti nelle direzioni specificate dai pedici (quindi in direzione rispettivamente Y e X), la terza il momento torcente nel piano Y-Z (quindi in direzione X), per maggior chiarezza si veda figura 1.4.

Le matrici \mathbf{F} \mathbf{G} \mathbf{H} sono definite, componente per componente, come sommatorie degli ingressi delle matrici calcolate per le singole lamine moltiplicati per la distanza della lamina dal piano medio, come mostrato dalle equazioni 1.11, 1.12, 1.13.

$$F_{ij} = \sum_{m=1}^N \bar{Q}_{ij}^m (z_m - z_{m-1}) \quad (1.11)$$

$$G_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N \bar{Q}_{ij}^m (z_m^2 - z_{m-1}^2) \quad (1.12)$$

$$H_{ij} = \frac{1}{3} \sum_{m=1}^N \bar{Q}_{ij}^m (z_m^3 - z_{m-1}^3) \quad (1.13)$$

L'indice di sommatoria m passa in rassegna tutte le N lamine che compongono il corpo, \bar{Q}_{ij}^m è una componente della matrice di legame della m -esima lamina nel riferimento $\{o', X, Y, Z\}$ e z_m è la distanza lungo l'asse Z della m -esima lamina dal piano medio del corpo.

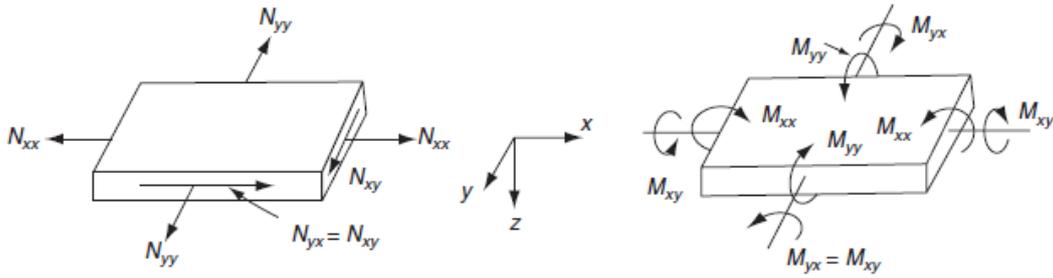


Figura 1.4: Schematizzazione dello stato di sforzo nel laminato, figura tratta da [13].

Capitolo 2

Prove sperimentali di trazione quasi statiche

Nella presente trattazione si svolgono prove di trazione mono-assiali quasi statiche su provini stampati tridimensionalmente mediante una tecnologia FDM. Il fine è indagare la risposta meccanica del materiale preso in esame. In particolare interessano i valori dei parametri meccanici, specifici del materiale, che entrano nella definizione del legame costitutivo tra sforzi e deformazioni proposto.

Si dedica il seguente Capitolo alla descrizione delle prove sperimentali eseguite. Si inizia descrivendo in Sez. 2.1 gli standard utilizzati nella realizzazione delle prove sperimentali, da cui derivano le caratteristiche dei provini, descritti in Sez. 2.2. In Sez. 2.3 si descrive la strumentazione utilizzata nelle prove.

2.1 Standard per la caratterizzazione di materiali plastici

La ripetibilità di un esperimento e la possibilità di confrontare risultati provenienti da differenti laboratori sono alcune delle caratteristiche fondamentali della sperimentazione. Per questo motivo, solitamente, durante lo svolgimento di test si adottano standard riconosciuti a livello internazionale. Nel campo delle prove sperimentali su campioni realizzati attraverso tecnologia FDM non sono presenti in letteratura, al momento, standard appositamente dedicati. Le raccomandazioni della commissione CEN-ISO per i materiali utilizzati nei processi Additive Manufacturing consigliano l'utilizzo dello standard ISO 527.

In letteratura vi sono altri standard differenti tra cui i seguenti: ASTM D3039/D3039M-00 [21], dedicato ai test su polimeri rinforzati da fibre con elevato modulo elastico, e ASTM D638-02a [22], che spiega come eseguire prove su provini di particolari forme in materiali plastici rinforzati. Si noti che gli standard ASTM D638-02a e ISO 527-1 [23], aggiornamento di quello prima citato, sono tecnicamente equivalenti, come evidenziato in [22, nota 1, pagina 46].

Entrambi gli standard ASTM presentano delle criticità, se adottati nella presente trattazione.

Il primo non si adatta al materiale indagato, il PLA-256 non è rinforzato con fibre. Il secondo presenta delle problematiche tecniche.

Lo standard ASTM D638-02a impone l'uso di provini con forma ad osso di cane. Come descritto in [22, paragrafo7, pagina 51] la rottura deve avvenire nella parte centrale del provino, in caso contrario la prova non è valida. In letteratura sono presenti articoli [6, 1] che mostrano come la forma dei provini stampati FDM sia un aspetto critico per la corretta riuscita della prova. Il provino a forma di osso di cane stampato FDM, spesso, porta ad errori. Localizzazioni di sforzi in alcune parti del provino, più precisamente nelle zone in cui il provino cambia larghezza, determinano rotture al di fuori della zona richiesta dallo standard. È la forma stessa del provino a portare ad una rottura prematura e quindi ad un'errata stima delle caratteristiche meccaniche indagate.

Non si hanno indicazioni prescrittive riguardanti lo standard da utilizzare, si decide perciò di seguire la procedura adottata da [1]. Nello svolgimento della trattazione si adottano parti dei seguenti standard ASTM:

- D3039/D3039M-00, da cui si ottengono le caratteristiche geometriche dei provini, i tempi e le velocità per la realizzazione della prova, la precisione degli strumenti necessaria, la definizione del modulo di Young in base al livello deformativo
- D638-02a, da cui deriva la definizione di punto di snervamento e una seconda definizione del modulo di Young, utilizzata in 4.3.

2.2 Descrizione dei provini stampati

I provini sono dei parallelepipedi realizzati in PLA-256 mediante una stampante 3NTR A4. Con riferimento alla convenzione utilizzata in 1.4, i provini sono stampati orizzontali. Si estrude il materiale da un ugello di 0,5mm, di diametro interno, con una portata di $3 \sim 4\text{mm}^3/\text{s}$ la velocità di spostamento dell'estrusore di 20mm/s. Con queste impostazioni il filamento non si stira longitudinalmente durante la stampa. La sezione trasversale delle fibre al termine della stampa risulta, approssimativamente, ellissoidale con assi di dimensioni 0,6mm e 0,3mm. Le fibre si sovrappongono lateralmente per il 10% della dimensione dell'asse.

Il singolo provino è composto da fibre disposte tutte nella stessa direzione. Per questo motivo essi sono stampati senza perimetri, quindi sono costituiti dalla sola meso-struttura.

Le temperature di stampa utilizzate sono 200°C per l'ugello e 55°C per il piatto di stampa.

2.2.1 Caratteristiche indagate

Si progettano i provini per misurare i parametri meccanici del materiale indagato, in particolare il comportamento a trazione del materiale composito al variare della percentuale di grafene aggiunto alla matrice di PLA.

I campioni differiscono per la percentuale in peso di grafene aggiunto alla matrice di PLA – che da ora è chiamato carica – e per l'angolo formato tra le fibre e l'asse longitudinale del provino, questo è chiamato orientamento.

Le concentrazioni di carica esaminate sono: 0% (detto anche PLA base), 1% e 2%. Per ciascuna di esse si analizzano i provini con fibre inclinate di 0°, 45° e 90° rispetto alla direzione di trazione del provino, che coincide con l'asse longitudinale. Per ogni combinazione di carica e orientamento si stampano cinque campioni, contraddistinti da una lettera. In seguito si identificano i provini attraverso le seguenti caratteristiche: materiale di cui sono composti, carica e orientamento.

Ad esempio: PLA-256 0° 0% A individua un provino di PLA-256, con fibre orientate parallelamente all'asse longitudinale del provino ed una carica di grafene dello 0%.

2.2.2 Dimensioni

Nel rispetto dello standard ASTM D3039/D3039M-00 [21, tabelle 1 e 2, pagine 109 e 110] i provini sono parallelepipedi le cui dimensioni differiscono in base all'orientamento delle fibre. Si raccolgono tali dimensioni nella tabella 2.1 e le si rappresenta nella figura 2.3.

orientamento	spessore[mm]	larghezza[mm]	lunghezza[mm]
0°	1,2	15	250
45°	2,4	15	250
90°	2,0	25	175

Tabella 2.1: Dimensioni dei provini utilizzati.

Tre differenti operatori misurano ogni provino con un calibro elettronico, ciascuno misura tre volte, in differenti punti, larghezza e spessore.

2.2.3 Tabs e markers

Il termine “tabs” indica piastrine rettangolari in PLA base, di dimensioni $36 \times 15 \times 1,6$ mm o $25 \times 25 \times 1,6$ mm. Ogni provino ne ha quattro incollati alle estremità. I campioni orientati a 0° e 45° utilizzano tabs

con la prima tipologia di geometria, gli orientati a 90° quelli con la seconda. Lo scopo dei tabs è proteggere il corpo principale del provino dallo schiacciamento operato dalle ganasce della macchina di prova, si veda 2.3.1.

I “markers” sono rettangoli neri di carta stampati su sfondo bianco. Servono per misurare gli spostamenti durante la prova di trazione, attraverso il video estensimetro (descritto in 2.3.2) di cui la macchina di trazione è dotata. Per i provini con fibre parallele al proprio asse longitudinale si misurano gli spostamenti assiali e trasversali, per gli altri due orientamenti solo quelli del primo tipo, questa scelta determina la disposizione dei riferimenti. I markers sono incollati nella parte centrale dei campioni e sono inclinati di circa 85° rispetto all’asse dello spostamento indagato.

Tre operatori differenti misurano, ciascuno una volta, la distanza tra i markers longitudinali e trasversali, ove presenti.

Per maggior chiarezza sulla geometria dei provini corredati di tabs e markers si veda la figura 2.3.

2.3 Strumentazione utilizzata nelle prove di trazione mono-assiali

Si sottopongono i provini a prove di trazione mono-assiali quasi statiche a temperatura ambiente per la determinare lo sforzo e la deformazione a snervamento ed a rottura, i moduli elastici, il modulo a taglio ed il coefficiente di Poisson.

L’apparecchiatura di prova necessita come dati di input:

- le dimensioni della sezione trasversale del provino
- la lunghezza nominale del campione
- la distanza tra i markers

Le dimensioni della sezione servono per il calcolo dello sforzo mediante l’equazione 2.1. La distanza tra markers imposta al video estensimetro una lunghezza iniziale di riferimento, per poter ri-misurare la distanza durante tutta la prova.

Il sistema di controllo dell’apparecchiatura campiona i dati ad una frequenza costante di 10 Hz. La precisione degli strumenti di misura è compatibile con le prescrizioni di [21].

Successivamente si calcolano le deformazioni, con l’equazione 2.2.

Si forniscono i dati all’apparecchiatura in millimetri, i risultati hanno le seguenti unità di misura: gli spostamenti in millimetri, il carico in newton e gli sforzi in megapascal.

$$\sigma = \frac{L}{A_{in}} \quad (2.1)$$

Il termine σ simboleggia lo sforzo normale alla sezione trasversale del provino, L rappresenta il carico agente sul provino misurato dalla macchina di prova ad un dato istante e A_{in} indica l’area della sezione trasversale del campione prima della prova di trazione.

$$\varepsilon^* = \frac{D - D_0}{D_0} \quad (2.2)$$

Il simbolo ε^* rappresenta la deformazione in direzione o longitudinale o trasversale all’asse di trazione, D è la distanza ad un dato istante tra i markers nella direzione in cui si calcola la deformazione e D_0 la distanza tra gli stessi markers prima della prova.

In seguito si indica lo sforzo normale alla sezione trasversale del provino con il simbolo: “ σ ” ed la deformazione nella medesima direzione con il simbolo: “ ε ”.

2.3.1 Macchina di prova Insight Material Testing System

La macchina di prova MTS Insight 10 [24] (schematizzata in figura 2.2) si compone in un corpo principale fisso e in una traversa mobile. La parte fissa è composta da un basamento da cui partono due montanti verticali, la traversa mobile è schematizzabile con un’asta orizzontale che scorre tra i montanti. Per ancorare i provini alla macchina servono due ganasce, una è sul basamento fisso, l’altra sulla traversa.

Idealmente si potrebbe congiungere gli afferraggi con una linea verticale, il movimento del supporto per il campione è possibile solo in questa direzione, definita direzione di trazione. L'asse longitudinale del provino, inserito nella macchina di prova, coincide con la direzione di trazione.

Questa macchina di prova ha la possibilità di montare varie tipologie di ancoraggi per differenti tipologie di provini. La ganascia utilizzata è schematizzata da un pezzo ad U dentro cui scorrono, in guide disposte sui lati, due cunei. Il sistema è progettato perché le superfici laterali dei cunei, interne alla U, rimangano sempre parallele. I provini sono posizionati tra queste superfici, e rimangono bloccati per effetto dell'attrito tra i tabs e i cunei. Per migliorare l'aderenza le superfici degli ancoraggi sono zigurate. Si regola la posizione dei cunei mediante un sistema a vite, spostandoli verso la base della ganascia trasversalmente si avvicinano tra loro. Si posizionano gli afferraggi sulla macchina con l'apertura della U verso lo spazio compreso tra basamento e traversa, il provino li congiungerà.

Si è interessati ad indagare il comportamento del provino anche dopo lo sforzo massimo, fino alla rottura. Per questo motivo durante la prova si controllano gli spostamenti e si misura il relativo carico sopportato dal provino.

Un motore elettrico genera il movimento della traversa, si impone una velocità di spostamento di 2 mm/min, come prescritto da [21, paragrafo 11.3.1, pagina 111]. Si misura il carico con una resistenza elettrica in costantana posizionata nella base della ganascia mobile. La forza sopportata dal provino è trasmessa al dispositivo di misura, che si deforma e varia la sua resistenza elettrica. La macchina di prova calcola il carico agente sul provino sulla base di questa informazione.

2.3.2 Video estensimetro

Il seguente video estensimetro misura la distanza tra markers: ME-46 Video Extensometer [25], con risoluzione 1,6 μm , campo visivo della telecamera 200 mm, visione in bianco e nero ed illuminazione del provino con lampada appositamente dedicata.

Lo strumento è una videocamera che calcola le distanze tra punti sulla base del numero di pixel compresi tra i riferimenti dei punti nell'immagine digitale. Se un oggetto ha parti di colorazioni differenti, il programma di controllo dell'estensimetro riconosce i punti di confine tra un colore e l'altro. Il passaggio di colorazione però deve essere netto e il contrasto tra i differenti colori deve essere nitido, da qui deriva la scelta della tipologia di marker.

Per misurare le distanze durante la prova si sceglie come riferimento, sul marker, l'intersezione tra il confine del rettangolo stampato in nero e il bordo bianco del foglio ed una linea immaginaria longitudinale al provino tracciata dall'estensimetro stesso.

2.3.3 File di output

Il programma di controllo della macchina di trazione e dell'estensimetro video fornisce in output per ogni provino un file .txt. Si riporta un esempio in figura 2.1.

```
""
"Test Method","MTS Tensile Sample (ASTM D638)_trasv.msm"
"Sample I. D.," Gruppo di campioni6.mss"
"Specimen Number","1"

"Load(N)","Time(s)","Extension(mm)","Stress(MPa)","Strain(mm/mm)",
"Strain_Traversa(mm/mm)","Trasversale(mm)"
-0.194,0.500,0.00040749,-0.01003,****,0.00000000,7.499
```

Figura 2.1: Parte di un file output dell'apparecchiatura di prova.

N.B. nell'immagine il testo è a capo, nel file originale .txt la riga Strain Traversa e Trasversale non esiste, i caratteri sono allineati alla riga precedente dopo Strain (mm/mm).

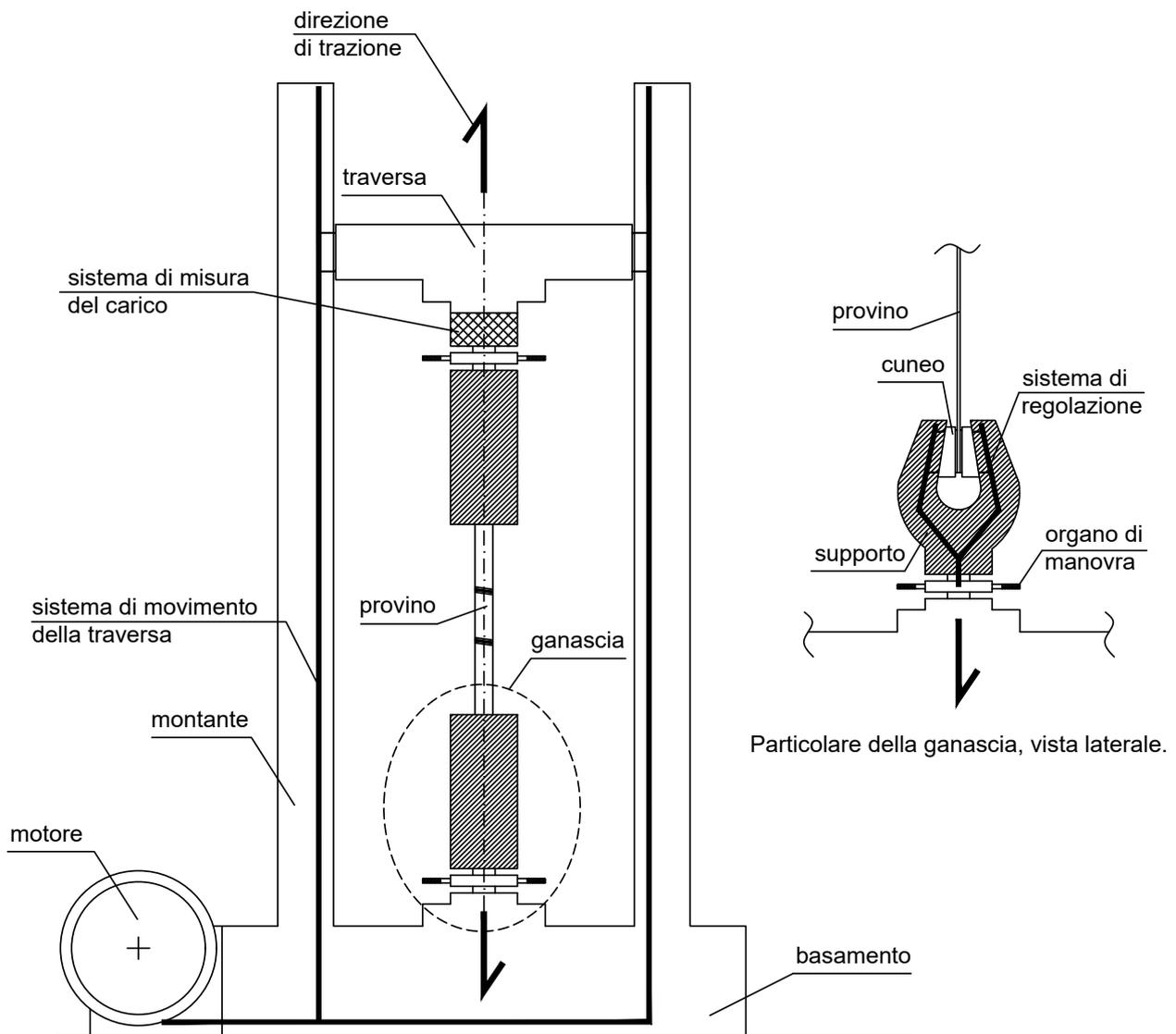


Figura 2.2: Schematizzazione della macchina di prova.

N.B. la figura ha il solo scopo illustrativo, la reale conformazione della macchina MTS Insight 10 è differente.

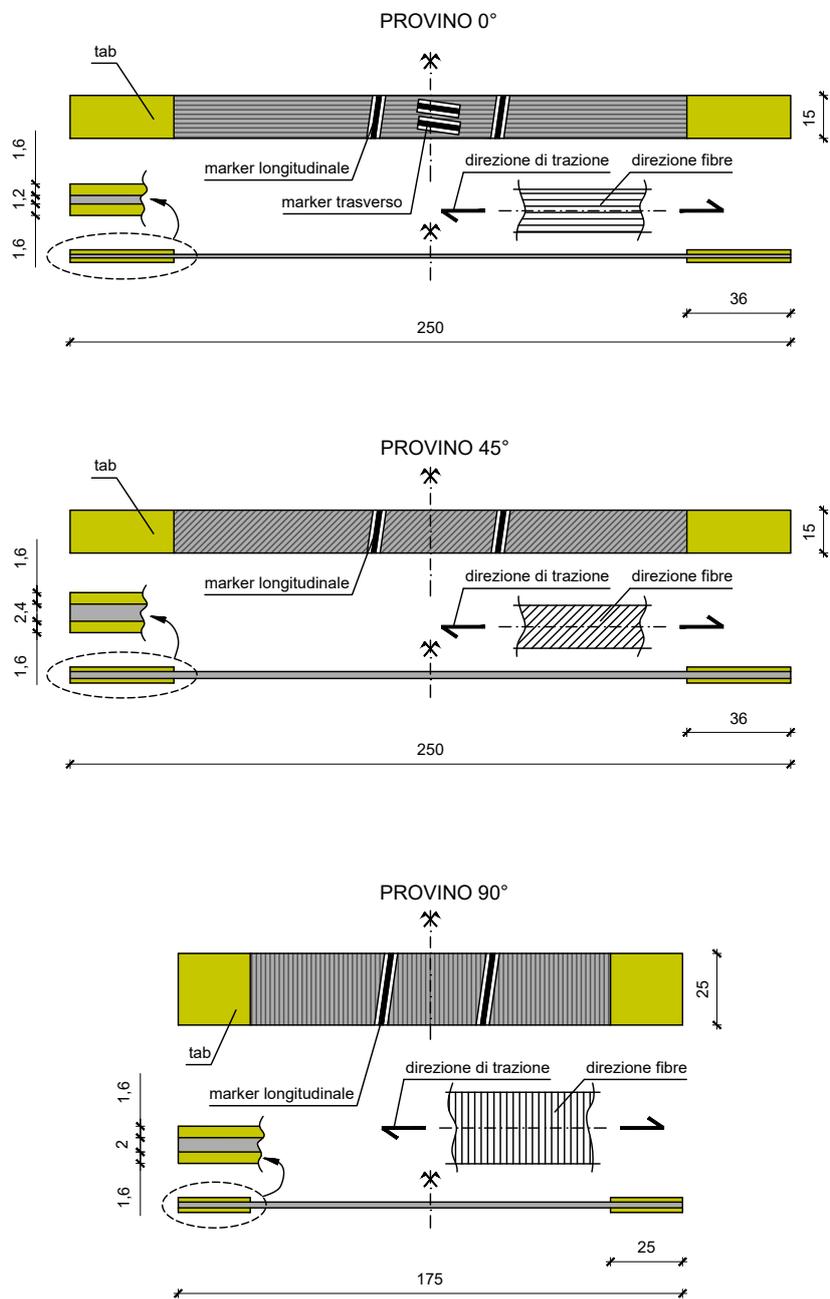


Figura 2.3: Rappresentazione dei provini, misure in millimetri.

Capitolo 3

Elaborazione dati

Il seguente Capitolo è dedicato all'elaborazione dei risultati forniti della macchina di prova. Inizialmente si presenta, in Sez. 3.1, il codice utilizzato per elaborare i parametri di snervamento e rottura e la pendenza della curva stress-strain. Nella sezione seguente 3.2 si descrive il codice utilizzato per calcolare il coefficiente di Poisson.

Si procede poi in Sez. 3.3 con la descrizione di come sono realizzati i grafici box-plot e delle convenzioni usate per rappresentare i risultati.

Nelle sezioni conclusive si correggono i risultati dei codici prima descritti. La Sez. 3.4 revisiona i risultati del primo codice, la Sez. 3.5 quelli del secondo.

Si elaborano i dati di output della macchina di prova per ottenere sei parametri meccanici:

- lo sforzo a snervamento (σ_s)
- la deformazione a snervamento (ε_s)
- lo sforzo a rottura (σ_r)
- la deformazione a rottura (ε_r)
- la pendenza della curva stress-strain (σ - ε) nel regime di deformazione lineare corrispondente al tratto iniziale della curva
- il coefficiente di Poisson (ν)

Si mantengono le unità di misura utilizzate dalla macchina di prova, di conseguenza, si esprime la pendenza della curva σ - ε in megapascal.

Si raccolgono i risultati in grafici "box plot", che mostrano le distribuzioni statistiche dei risultati ottenuti. Si elaborano i dati di output della macchina di prova, a seconda della direzione a cui fanno riferimento, con due differenti codici. Il primo analizza i dati relativi alla direzione longitudinale del provino, l'altro quelli relativi alla direzione trasversale.

3.1 Codice di elaborazione dei dati longitudinali

Si svolge l'elaborazione dei dati sperimentali, relativi alla direzione longitudinale, su tutti i provini con un codice scritto in linguaggio MATLAB[®](riportato in appendice A) articolato in sette fasi. Queste sono:

- l'importazione dei dati
- l'eliminazione dei dati non significativi
- la correzione del rumore sui dati di deformazione
- l'individuazione del punto di snervamento
- l'interpolazione del tratto iniziale della curva stress-strain

- la traslazione della curva
- la raccolta dei risultati

Inizialmente si importano i file a partire dalla riga tredici, si sceglie questa condizione per eliminare le prime righe di testo e alcune serie di dati non complete presenti nei dati. La macchina inizia a registrare, con completezza, i dati con un certo ritardo rispetto all'inizio della prova. La valutazione del numero di riga da cui iniziare l'importazione dei dati deriva dal confronto manualmente dei file output della macchina di prova. Si noti che questa scelta non influenza il risultato del codice, si scartano comunque i dati iniziali per altre motivazioni specificate nel seguito.

In questa sezione si fa riferimento alle sole deformazioni longitudinali del provino (ε), si tratteranno successivamente le deformazioni trasversali.

Il codice effettua un'eliminazione dei dati iniziali, contraddistinti da sforzo e/o da deformazione negativi, e di quelli successivi alla rottura. I dati iniziali possono avere segno opposto a quello atteso poiché si è in un intorno dell'origine di σ - ε e le misure sono affette da rumore di fondo. Sono controllate le prime cento righe di dati, cancellandole sino al primo sforzo non negativo, poi si esegue lo stesso controllo sulle deformazioni. In seguito si tagliano i dati finali, successivi alla rottura. Il punto di rottura del provino è il primo dato in cui la velocità di variazione del carico sopportato dal campione, che chiameremo V_L , supera una certa soglia V_L^* . Facendo un'analisi preliminare dei dati si nota che un valore $V_L^* = 50$ N/s è ragionevole. Si evidenzia che, essendo i dati campionati a frequenza costante (10 Hz), controllare V_L equivale a controllare la variazione del solo carico o del solo sforzo. Il valore di V_L^* scelto è pari ad una differenza di carico di 5 N tra due punti consecutivi. Sarebbe possibile svolgere lo stesso ragionamento sulle deformazioni, non è compiuto in quanto il rumore della misura è maggiore e non garantisce la derivazione di risultati robusti. Si effettua poi un nuovo controllo su sforzi e deformazioni negativi, con il criterio precedente, esteso a tutti i dati rimasti.

Si applica una media mobile centrata ai dati di deformazione, nel tentativo di correggere il rumore della misura. Questa funzione esamina undici punti, cinque prima e cinque dopo il punto selezionato. Per i primi ed ultimi cinque punti si esaminano meno dati, quelli per cui è possibile mantenere la media centrata. Ad esempio il primo punto non è mediato, il secondo lo è ma con soli tre punti, gli altri a seguire.

Si individua il punto di snervamento, in accordo con [22, allegato A2, pagina 58], attraverso lo sforzo massimo. Si noti che in caso di incrudimento questo criterio potrebbe risultare errato, ma le prove effettuate non mostrano questi problemi. In linea teorica è possibile calcolare il rapporto incrementale "stress/strain" e scegliere, come punto di snervamento, il primo valore non positivo. Questa soluzione però porta ad errori significativi poiché le misure sono più influenzate dal rumore.

Si implementano tre diversi algoritmi di interpolazione lineare della curva stress-strain: due utilizzano solo due punti scelti opportunamente, il terzo applica una procedura più complessa che sarà descritta in seguito.

- Il primo algoritmo – chiamato $M1$ – utilizza la retta passante per i punti approssimanti, per difetto, le deformazioni 0,1% e 0,3%, come disposto da [21, tabella 3, pagina 112].
- Il secondo – chiamato $M2$ – usa la retta passante per il primo punto e quello di snervamento.
- Il terzo – chiamato $M3$ – calcola la regressione lineare su un sottoinsieme ottimale di dati.

Per fare ciò procede svolgendo calcoli iterativi aumentando ad ogni passo il numero di punti considerati – denominati n – fino ad esaminare la curva σ - ε dal primo punto sino a quello di snervamento. In questa fase si calcolano i coefficienti di correlazione lineare tra sforzi e deformazioni mediate attraverso la funzione "corr" elevata al quadrato, questi valori si chiamano, da ora, R^2 . Contestualmente si determinano le rette di regressione nel senso dei minimi quadrati, utilizzando un numero sempre maggiore di dati. Si implementa questo comando utilizzando la funzione "polyfit".

Per decidere, in funzione di n , quale sia la miglior retta si procede come segue: inizialmente si restringe l'intervallo di ricerca a quella porzione di curva σ - ε che ha un numero di punti superiore al 15% di n a snervamento e per la quale lo sforzo è compreso tra il 50% e il 66% del massimo. Successivamente nella selezione così fatta si mette in relazione il numero di punti usati nel calcolo con R^2 . Si restringe la ricerca a quei punti corrispondenti ad un valore di R^2 maggiore del 99,95% del massimo.

A questo punto si compie la ricerca dei punti che massimizzano R^2 e n con il criterio di Pareto, i punti così individuati sono detti di ottimo. Mettendo in grafico R^2-n i punti di ottimo sono quelli per i quali, fissato un valore di n , i dati con n maggiore hanno un R^2 inferiore. Infine si sceglie tra i punti di ottimo quello con n massimo.

La regressione lineare utilizzata è quella che prende in esame tutti i dati sino al punto precedentemente selezionato.

Con ognuno dei tre metodi d'interpolazione si traslano i dati di deformazione sino ad imporre il passaggio della retta selezionata per l'origine degli assi $\sigma-\varepsilon$. Tutti i valori di deformazione forniti dal codice si riferiscono alla curva $\sigma-\varepsilon$ traslata, quindi differiscono a seconda del tipo di algoritmo d'interpolazione utilizzato.

Il programma infine disegna il grafico di $\sigma-\varepsilon$ e la regressione lineare (di cui si riportano alcuni esempi nelle figure C.3 e C.4) e salva i valori di pendenza, sforzo e deformazione a snervamento e a rottura. Inoltre, a seconda del tipo di algoritmo usato, fornisce anche:

- per *M1* i valori di n relativi ai punti con deformazione pari a 0,1% e 0,3%
- per *M2* il valore di n del punto di snervamento
- per *M3* il valore di n del punto usato per l'interpolazione e il suo valore di R^2

Si raccolgono i risultati numerici in file .txt.

3.2 Codice di elaborazione dei dati trasversali

Si svolge l'elaborazione dei dati sperimentali, relativi alla direzione trasversale, solamente sui provini con orientamento 0° con un codice scritto in linguaggio MATLAB[®] (riportato in appendice B). Il programma si articola in sei fasi, queste sono:

- l'importazione dei dati
- il calcolo delle deformazioni trasversali (ε_t)
- l'eliminazione dei dati non significativi
- la correzione del rumore sui dati di deformazioni, sia longitudinali (ε) che trasversali (ε_t)
- l'interpolazione del tratto iniziale della curva $\varepsilon-\varepsilon_t$
- la raccolta dei risultati

Il codice presenta vari passi in comune con l'algoritmo *M3* del codice di elaborazione dei dati longitudinali (si veda 3.1).

I comandi d'importazione e di eliminazione dei dati non significativi utilizzano le stesse procedure del precedente codice.

La macchina di trazione fornisce la distanza tra i markers trasversali, per calcolare le deformazioni si utilizza l'equazione 2.2. In questa formula si assume come distanza iniziale tra i markers trasversali il primo dato misurato dal video estensimetro. Si svolge il calcolo delle deformazioni prima dell'eliminazione dei dati non significativi.

Si implementa la correzione del rumore sui dati di deformazione allo stesso modo per le deformazioni longitudinali e trasversali. Anche in questo codice si utilizza la media mobile centrata precedentemente descritta, si noti però che per i dati di ε_t l'intervallo considera settantuno punti, mentre nel calcolo di ε ne usano solo undici. Questa scelta deriva dall'osservazione di un rumore più importante sulle misure di distanze tra i markers trasversali.

L'obiettivo del codice è ricercare la miglior retta di regressione lineare tra ε e ε_t . Le modalità d'interpolazione sono simili a quelle della curva $\sigma-\varepsilon$ presentate nell'altro codice di elaborazione *M3*. Si calcolano i coefficienti di correlazione lineare (R^2), con la funzione "corr" elevata al quadrato, tra ε e ε_t . Si relazionano questi risultati con il numero di dati (n) utilizzati nel calcolo. Si applica poi il criterio di scelta, descritto nell'algoritmo *M3*, per la selezione l'insieme di dati su cui calcolare la retta di regressione. I dati numerici impostati per la determinazione dell'intervallo sono uguali a quelli

del codice in appendice A. Nel codice si applica il criterio di Pareto tra R^2 e n per la ricerca dei punti di ottimo (definiti come nel precedente codice), si sceglie poi quello con n maggiore. Il coefficiente di Poisson è la pendenza della retta di regressione nel senso dei minimi quadrati. La retta scelta, calcolata con la funzione “polyfit”, è quella che analizza i dati partendo dal primo punto sino a quello di ottimo selezionato.

Si salvano i risultati, ossia il coefficiente di Poisson, il valore di n del punto di ottimo e il suo valore di R^2 , in un file .txt.

3.3 Rappresentazione dei risultati

Si importano i file di output dei codici di elaborazione in file excel¹, in cui, per ogni parametro meccanico di ogni tipologia di campione, si calcola:

- media
- deviazione standard
- valore minimo (v_{\min})
- primo quartile (q_1)
- mediana
- terzo quartile (q_3)
- valore massimo (v_{\max})
- termine dei “baffi” (ba_s, ba_i)

Si raccolgono queste informazioni in grafici “box plot”, chiamati anche grafici a “scatola e baffi”.

Nel grafico il primo e il terzo quartile delimitano la “scatola”, la barra interna alla scatola rappresenta la mediana e una “×” individua la media. I “baffi” sono due, uno superiore e uno inferiore, congiungono il bordo superiore (inferiore) della scatola al valore terminale ba_s (ba_i).

Le equazioni 3.1 e 3.2 forniscono i valori dei punti finali dei “baffi”, rispettivamente superiore ed inferiore.

$$ba_s = \min[q_3 + 1, 5(q_3 - q_1); v_{\max}] \quad (3.1)$$

$$ba_i = \max[q_1 - 1, 5(q_3 - q_1); v_{\min}] \quad (3.2)$$

Teoricamente i valori esterni all’intervallo (ba_i, ba_s) sarebbero da considerare anomali, in pratica non sono esclusi dato il numero esiguo di prove su cui compiere una trattazione statistica. Si generano differenti file excel, uno per ogni codice (o variante di codice) utilizzato.

Si mostrano alcuni box plot nelle figure: 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, C.1, C.2.

3.4 Correzioni ai risultati del codice di elaborazione dei dati longitudinali

Si effettuano alcune correzioni ai risultati del codice di elaborazione. Non è possibile prevedere ogni comportamento anomalo dei provini, il controllo dei risultati deve sempre essere svolto.

- Il provino PLA-256 90° 2% D giunge a rottura in meno di trenta secondi quindi la prova non è valida, come prescritto dallo standard [21, paragrafo 11.3, pagina 111].
- I provini PLA-256 0° 2% A e PLA-256 45° 2% D presentano alcune anomalie nel tratto finale della curva $\sigma-\varepsilon$. In particolare si nota una diminuzione delle deformazioni prima della rottura, quando la macchina di prova sta ancora tirando i provini. Questo comportamento potrebbe essere spiegato con una rottura parziale in una zona del provino. A titolo esemplificativo si riporta un disegno

¹solamente la versione Excel 2016 possiede la funzione grafico: “box plot”

schematico dell'interpretazione del fenomeno, in figura 3.1, e la curva stress-strain del provino PLA-256 0° 2% A, in figura 3.2. La misurazione degli spostamenti, con cui sono calcolate le deformazioni (equazione 2.2), utilizza i markers longitudinali. Questi rilevano solo una porzione del provino. La prova di trazione impone la distanza tra le ganasce e conseguentemente quella tra i tabs. Vi è la possibilità che durante la prova si formino delle rotture localizzate – fessure – che non portino immediatamente alla rottura dell'intero provino. Si può supporre che la variazione di distanza tra i tabs nel tempo di formazione della fessura sia trascurabile, o comunque sia minore dell'apertura della fessura stessa. Per questo motivo si rappresentano i tabs allineati in figura 3.1. La formazione della fessura dissipa energia e potrebbe portare ad una contrazione nelle fibre del provino ancora elastiche. Ragione per cui si potrebbe avere uno spostamento dei lembi della fessura verso i tabs, come rappresentato in figura 3.1 disegno B. Se la fessura si sviluppasse all'esterno dei markers, la distanza tra di essi potrebbe ridursi di una quantità W . Conseguentemente le deformazioni nella parte terminale della curva stress-strain diminuirebbero, come mostrato in figura 3.2. Questa potrebbe essere una spiegazione del comportamento esibito da questi campioni, supportata dalla effettiva rottura dei provini al di fuori dei markers. Si eliminano manualmente i dati finali dei provini PLA-256 0° 2% A e PLA-256 45° 2% D a partire, rispettivamente, dalle righe 1072 e 722.

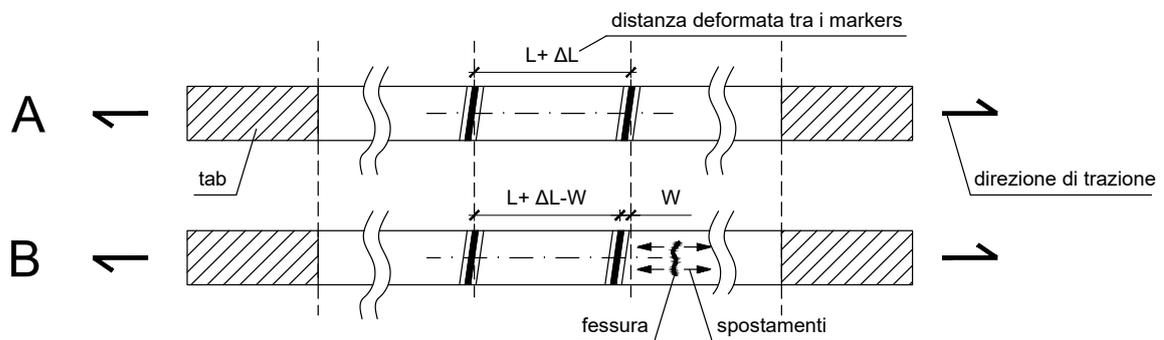


Figura 3.1: Schematizzazione del meccanismo di rottura parziale.
 Disegno A: situazione appena prima della fessurazione.
 Disegno B: situazione appena dopo la fessurazione.

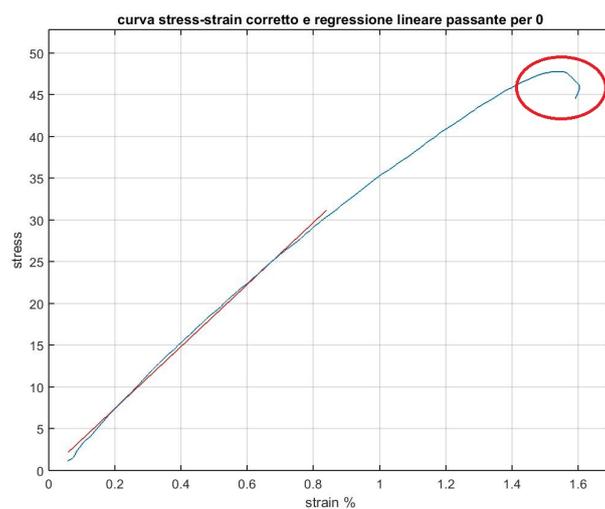


Figura 3.2: PLA-256 0° 2% A, curva σ - ε e algoritmo M3, sforzo [MPa].

- Il provino PLA-256 45° 1% E presenta un'oscillazione anomala nelle deformazioni e una successiva ripresa del comportamento atteso. Questo fenomeno potrebbe essere dovuto ad un errore di misura dovuto alla movimentazione di carichi pesanti nelle vicinanze della macchina di prova. Visto che questa anomalia non altera significativamente i risultati cercati, la si trascura.

3.5 Correzioni ai risultati del codice di elaborazione dei dati trasversali

La teoria dell'elasticità lineare prevede che il coefficiente di Poisson sia compreso nell'intervallo chiuso $\left(-1, \frac{1}{2}\right)$, i valori usuali però rientrano nel range $\left(0, \frac{1}{2}\right)$. Valori negativi del coefficiente caratterizzano materiali che si espandono lateralmente se sottoposti a trazione. Sulla base di queste osservazioni si commentano i risultati ottenuti dal codice di elaborazione dei dati trasversali.

- Il provino PLA-256 0° 1% A porta ad un risultato ritenuto errato. Il valore calcolato del coefficiente di Poisson è -2,67, il valore è inferiore al minimo previsto dalla teoria dell'elasticità. La macchina di prova misura una dilatazione trasversale del provino durante la trazione, questo comportamento non è teoricamente impossibile ma non è esibito da nessun altro provino. Si interpreta questo risultato come conseguenza di un errore durante la prova sperimentale. Non si considera il dato nelle successive elaborazioni.
- Il provino PLA-256 0° 0% D porta ad un risultato non completamente accettabile. Il coefficiente di Poisson calcolato su questo provino risulta superiore di 0,007 il limite massimo teorico. Visto il rumore della misura, si arrotonda questo risultato al limite teorico e lo si considera valido.

Capitolo 4

Risultati e discussione

Si è interessati ad osservare le variazioni delle caratteristiche meccaniche del materiale in funzione della presenza di additivi, perciò si confronta il PLA base con il PLA caricato.

I diversi algoritmi d'interpolazione non presentano particolari differenze tra i risultati dei valori di deformazione, nonostante le traslazioni di σ - ε non sono uguali. Si decide di fare riferimento ai risultati di deformazioni ottenuti con il metodo *M3*. Si utilizzano i risultati dei codici per calcolare le costanti elastiche descritte in 1.7.

Nel seguente Capitolo si raccolgono e descrivono i risultati delle prove sperimentali elaborati. Si inizia in 4.1 con la presentazione del comportamento a rottura dei provini e successivamente, in 4.2, si descrive il comportamento a snervamento.

Si procede poi con l'analisi della pendenza della curva stress-strain, in 4.3, e con il calcolo del coefficiente di Poisson, in 4.4.

Utilizzando i risultati di queste ultime due sezioni si calcolano, in 4.5, le costanti elastiche del materiale indagato.

4.1 Comportamento a rottura

Si mostrano i risultati di riferimento nelle figure 4.1 e 4.2.

Si ipotizza che la rottura dei provini sia governata da differenti meccanismi a seconda dell'orientamento delle fibre. Per i campioni orientati a 0° domina la resistenza nella sezione trasversale delle fibre, per quelli con fibre disposte a 90° le forze di adesione tra le fibre adiacenti, come evidenziato in [1]. Per i provini orientati a 45° si ha una combinazione dei due fattori precedenti.

Si nota come lo sforzo e la deformazione sopportati dai provini sono maggiori quando si sollecitano le fibre assialmente piuttosto che trasversalmente, indipendentemente dall'eventuale presenza di additivi nella matrice. Il crescente inserimento di grafene porta differenti comportamenti per i vari orientamenti:

- Nei provini orientati a 0° si vede una riduzione dei valori di sforzo, più evidente tra il PLA base e additivato, che tra le diverse concentrazioni di carica. Le deformazioni risultano maggiori con carica all'1%, seguite dalla carica 2% e dal materiale base. Questi valori sono però abbastanza dispersi e le differenze potrebbero non essere statisticamente significative.
- Nei provini orientati a 90° si ha una decrescita più uniforme sia per i valori di sforzo che per quelli di deformazione.
- Nei provini orientati a 45° non si osservano particolari variazioni di comportamento, una leggera diminuzione dei valori di sforzo e deformazione, resa incerta dalla dispersione dei dati.

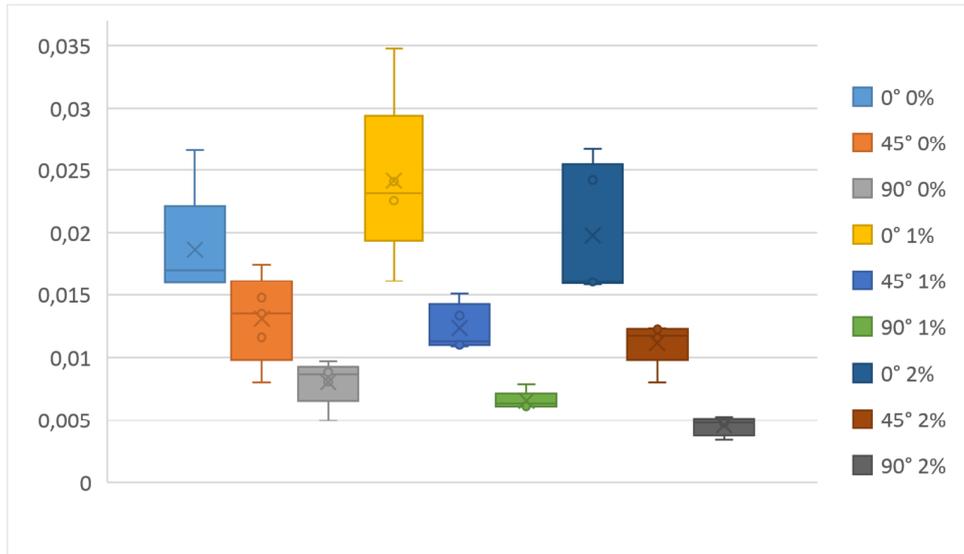


Figura 4.1: Deformazioni a rottura, calcolate con $M3$.

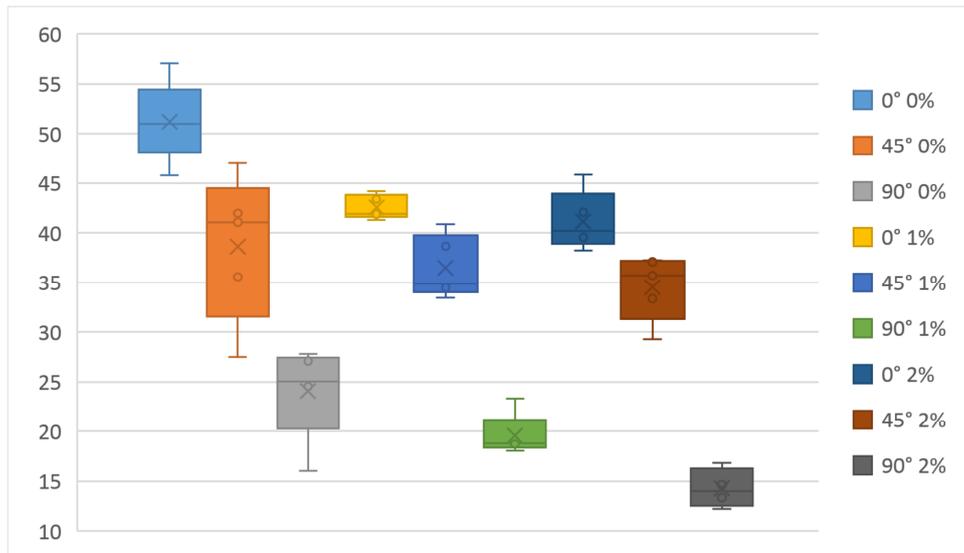


Figura 4.2: Sforzo a rottura [MPa].

4.2 Comportamento a snervamento

Si mostrano i risultati di riferimento nelle figure 4.3 e 4.4.

Il comportamento a snervamento dei provini presenta le medesime caratteristiche per gli sforzi e per le deformazioni, in effetti le due quantità sono strettamente correlate. Si evidenzia, come per il comportamento a rottura, una maggiore resistenza alle sollecitazioni assiali rispetto a quelle trasversali. L'inclusione di grafene, in quantità crescente, nella matrice di PLA comporta:

- Nei provini orientati a 0° una sostanziale uguaglianza tra materiale puro e quello con carica 1%, più marcata è la perdita di elasticità per il materiale con la carica 2%.
- Nei provini orientati a 90° si ha una decrescita più uniforme sia per i valori di sforzo che per quelli di deformazioni, come nel comportamento a rottura.
- Nei provini orientati a 45° non si osservano particolari differenze, una leggera diminuzione dei valori di sforzo e deformazione, resa incerta dalla dispersione dei dati, come nel comportamento a rottura.

I risultati di snervamento e rottura evidenziano la fragilità dei provini.

Gli orientamenti 45° e 90° sono i più fragili, i punti di snervamento e rottura coincidono. Nei campioni orientati a 0° la differenza tra deformazioni a rottura e snervamento è dell'ordine del 25% della deformazione a rottura per i caricati, del 10% per il PLA base. I risultati presentati derivano dai valori medi, si noti che la deviazione standard è dello stesso ordine di grandezza della differenza tra deformazioni a snervamento e rottura.

Dopo lo snervamento lo sforzo sopportato dai provini a 0° si riduce circa del 10% dello sforzo a rottura nei provini caricati, del 3% nel PLA base.

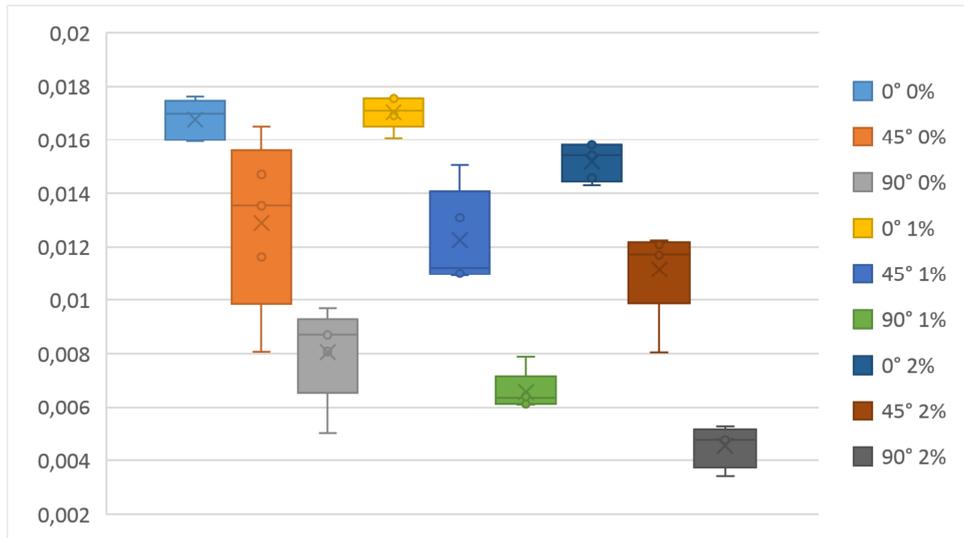


Figura 4.3: Deformazioni a snervamento, calcolate con $M3$.

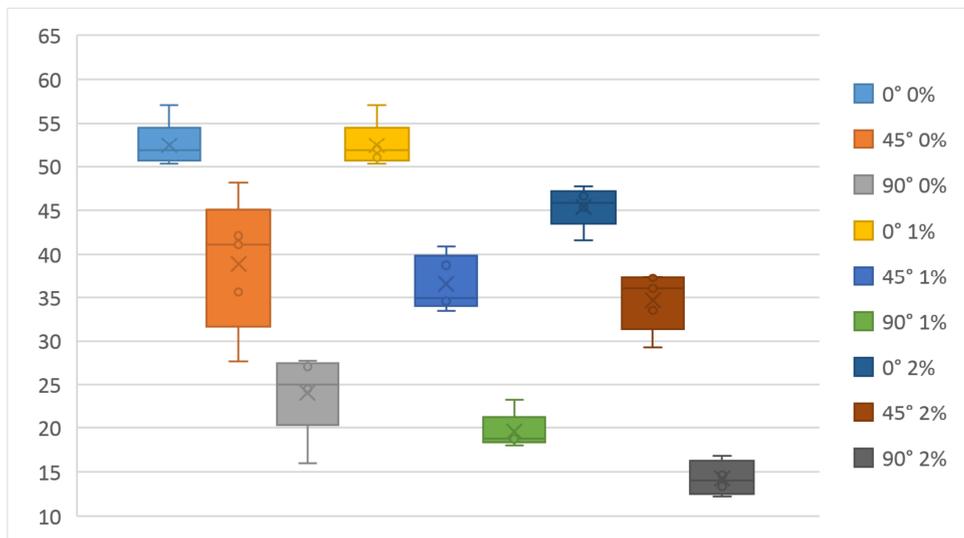


Figura 4.4: Sforzo a snervamento [MPa].

4.3 Pendenza della curva stress–strain

Si calcolano le pendenze con i tre tipi di algoritmo d'interpolazione (si veda 3.1). L'algoritmo *M2* è il più impreciso perché sottostima la reale pendenza, serve solo per avere una conferma di massima dei risultati. Gli altri due metodi hanno risultati simili tra loro. In generale la modalità *M3* restituisce risultati accurati per una parte di curva σ – ε più ampia (si confrontino le figure C.3 e C.4). Gli standard ASTM forniscono differenti interpretazioni della pendenza della curva: uno [21] la definisce sulla base del livello deformativo, l'altro [22] più genericamente in base alla retta che approssima il tratto iniziale della curva. Sulla base di questa osservazione si utilizzano i risultati di entrambi gli algoritmi (*M1* e *M3*).

Dai risultati mostrati in figura 4.5 si osserva che:

- Le pendenze dei provini di PLA base hanno un andamento leggermente decrescente con l'aumentare dell'inclinazione delle fibre.
- I campioni caricati esibiscono le pendenze più elevate con orientamento a 45° , seguite dalla disposizione a 0° e infine da quelle relative ai campioni orientati a 90° . Questo comportamento non è usuale, ma possibile da un punto di vista teorico, non contraddice la teoria utilizzata per descrivere il legame costitutivo (sezione 1.7). Come presentato in [13][paragrafo 3.2.2.2] la pendenza della curva σ – ε nei provini a 45° può essere maggiore della pendenza nei provini 0° , dipende dal modulo a taglio tra le direzioni parallela e ortogonale alla fibra. Non è possibile, invece, avere una pendenza dei provini a 90° maggiore della corrispondente a 0° . L'intervallo di valori entro cui deve essere compreso il modulo a taglio per avere una pendenza della curva σ – ε sempre compresa tra quella a 0° e quella a 90° , per ogni angolo di orientamento, è dato dall'equazione 4.1. Per valori minori del limite inferiore si possono avere, per alcuni orientamenti, pendenze più basse di quella a 90° . Per valori maggiori del limite superiore si possono avere, per alcuni orientamenti, pendenze più alte di quella a 0° . Lo studio dell'andamento della rigidezza in funzione dell'orientamento può essere stimolo per studi e approfondimenti futuri.

$$\frac{E_{11}}{2 \left(\frac{E_{11}}{E_{22}} + \nu_{12} \right)} < G_{12} < \frac{E_{11}}{2(1 + \nu_{12})} \quad (4.1)$$

Nell'equazione 4.1 le convenzioni sulle direzioni espresse dai pedici sono le stesse di 1.7, E è il modulo di Young, ν è il coefficiente di Poisson e G è il modulo a taglio.

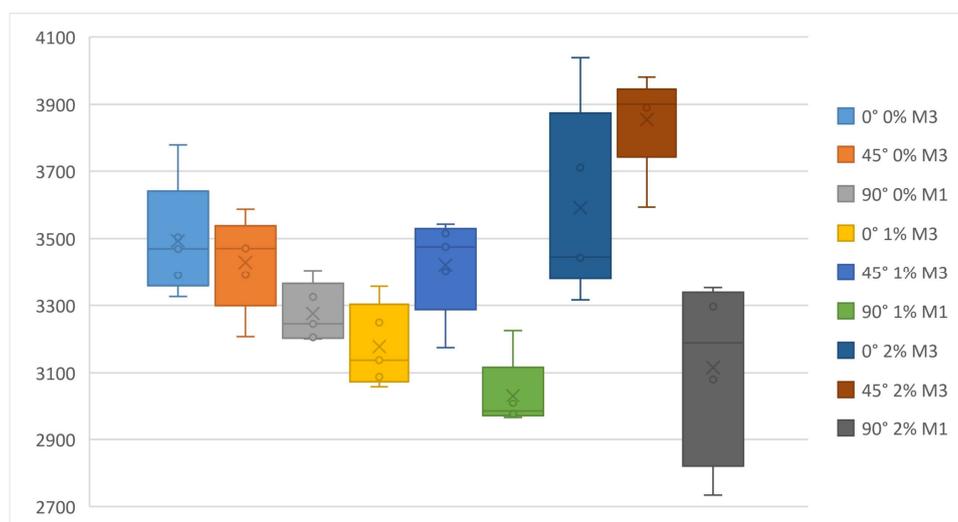


Figura 4.5: Pendenze ottenute con algoritmi d'interpolazione *M1* e *M3* [MPa].

L'aggiunta di grafene aumenta il valore di alcune pendenze e diminuisce quello di altre. Si presentano queste considerazioni confrontando tra loro i dati con deviazione standard minore, non tutti ottenuti dallo stesso tipo di algoritmo di interpolazione. Si nota che la dispersione minore dei dati è fornita

dall'*M3* per i campioni con orientamenti 0° e 45° , dall'*M1* per quelli con disposizione delle fibre a 90° (si confrontino le figure C.1 e C.2).

Si evidenzia una curvatura localizzata, in $\sigma-\varepsilon$, per alcuni campioni con orientamento 90° . Il fenomeno interessa livelli deformativi inferiori allo 0,1%. Il fenomeno potrebbe essere spiegato come una iniziale rottura di alcuni contatti, più deboli, tra fibre. La mancata adesione di un numero contenuto di fibre non porta alla rottura dell'intero provino, ma ad una perdita di rigidità. Per maggiori chiarimenti si veda l'appendice C.

Non si riesce ad individuare un algoritmo d'interpolazione capace di contenere le dispersioni dei risultati per ogni tipo di provino. L'algoritmo *M1* è più aderente alle prescrizioni dello standard [21], ma i risultati sono meno utilizzabili per eventuali modellizzazioni elastiche-lineari del materiale, in confronto a quelli di *M3*. Infatti il primo fornisce esiti accurati per tratti di curva $\sigma-\varepsilon$ più brevi.

Il materiale non esibisce un comportamento puramente lineare, si nota una curvatura in $\sigma-\varepsilon$. Questo andamento potrebbe essere attribuito a fenomeni viscosi manifestati dal materiale studiato, indagini più approfondite potrebbero interessare tale aspetto. In [11] si indagano aspetti del comportamento viscoso dei compositi a base di PLA.

4.4 Coefficiente di Poisson

I risultati delle prove sperimentali evidenziano un coefficiente di Poisson strettamente positivo. L'aggiunta di grafene modifica i valori del coefficiente, ma non con modalità facilmente interpretabili. Sulla base dei confronti tra costanti elastiche del materiale, calcolate utilizzando anche il coefficiente di Poisson, si presentano considerazioni più significative.

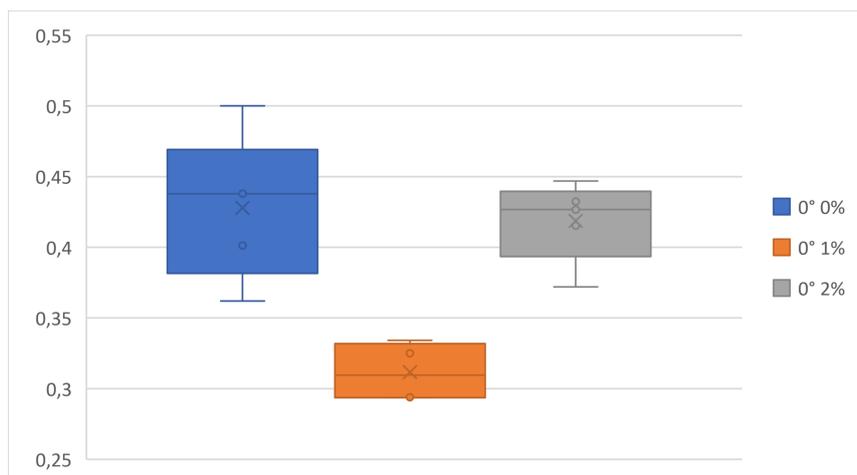


Figura 4.6: Coefficienti di Poisson misurati.

4.5 Calcolo delle costanti elastiche

Nello studio del legame costitutivo elastico lineare tra sforzi e deformazioni si fa riferimento al modello descritto in 1.7, i valori numerici di utilizzati sono le medie calcolate alle sezioni precedenti.

Si utilizza la procedura seguita in [1] per il calcolo delle costanti elastiche. Viste le modalità di prova di trazione i moduli di Young E_{11} e E_{22} coincidono con le pendenze delle curve σ - ε rispettivamente dei provini con orientamento 0° e 90° , il coefficiente di Poisson ν_{12} coincide con quello calcolato nella sezione 4.4. Si calcola il modulo a taglio G_{12} utilizzando l'equazione 4.2, suggerita in [1].

$$G_{12} = \left(\frac{4}{E_{45}} - \frac{1}{E_{11}} - \frac{1}{E_{22}} + \frac{2\nu_{12}}{E_{11}} \right)^{-1} \quad (4.2)$$

Il denominatore E_{45} rappresenta la pendenza della curva σ - ε dei provini orientati a 45° .

Utilizzando questi risultati è possibile calcolare le componenti della matrice di legame \mathbf{Q} (cfr. equazione 1.4), con le relazioni 4.3, 4.4, 4.5, 4.6.

$$Q_{11} = \frac{E_{11}^2}{E_{11} - \nu_{12}^2 E_{22}} \quad (4.3)$$

$$Q_{22} = \frac{E_{11} E_{22}}{E_{11} - \nu_{12}^2 E_{22}} \quad (4.4)$$

$$Q_{12} = \frac{\nu_{12} E_{11} E_{22}}{E_{11} - \nu_{12}^2 E_{22}} \quad (4.5)$$

$$Q_{33} = G_{12} \quad (4.6)$$

Si raccolgono i risultati, divisi per carica di grafene presente nel materiale, nelle tabelle 4.1, 4.2.

carica	E_{11} [MPa]	E_{22} [MPa]	E_{45} [MPa]	ν_{12}	G_{12} [MPa]	$\frac{E_{11}}{2(1 + \nu_{12})}$ [MPa]
0%	3493	3276	3429	0,43	1219	1223
1%	3178	3032	3422	0,31	1387	1211
2%	3591	3116	3855	0,42	1489	1265

Tabella 4.1: Moduli elastici del materiale indagato al variare della carica di grafene.

Osservando le ultime due colonne della tabella 4.1 è possibile confrontare il modulo a taglio e il limite superiore espresso nell'equazione 4.1. Come previsto G_{12} è maggiore del limite per le cariche 1% e 2%, coerentemente le pendenze delle curve σ - ε di questi provini a 45° sono maggiori di quelle a 0° . Tale conferma conferisce maggior robustezza ai risultati sperimentali, infatti essa coinvolge misure ottenute da prove differenti.

carica	Q_{11} [MPa]	Q_{22} [MPa]	Q_{12} [MPa]	Q_{33} [MPa]
0%	4218	3956	1693	1219
1%	3503	3338	1041	1387
2%	4236	3676	1540	1489

Tabella 4.2: Costanti elastiche della matrice \mathbf{Q} al variare della carica di grafene.

Conoscendo le costanti elastiche del materiale indagato è possibile studiare la rigidità di una lamina stampata FDM in funzione dell'orientamento delle fibre. Si definisce la rigidità in funzione dell'orientamento delle fibre come il rapporto tra lo sforzo mono-assiale nel piano della lamina, inclinato di un

certo angolo rispetto alle fibre, e la deformazione nella stessa direzione. La formula 4.7 descritta in [13] esprime la rigidezza.

$$E(\vartheta) = \frac{\sigma_{aa}}{\varepsilon_{aa}} = \left[\frac{\cos^4 \vartheta}{E_{11}} + \frac{\sin^4 \vartheta}{E_{22}} + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{G_{12}} - \frac{2\nu_{12}}{E_{11}} \right) \sin^2(2\vartheta) \right]^{-1} \quad (4.7)$$

Il simbolo ϑ rappresenta l'angolo antiorario tra la direzione "a" e la direzione "1".

Si presenta l'andamento della funzione di rigidezza espressa nell'equazione 4.7 nelle figure 4.7, 4.8, 4.9 e nella tabella 4.3.

La rigidezza è sempre minima in direzione ortogonale alla fibra.

carica	rigidezza massima [MPa]	orientamento ϑ [deg]
0%	3493	0
1%	3429	41,4
2%	3782	35,2

Tabella 4.3: Rigidezza massima dei provini.

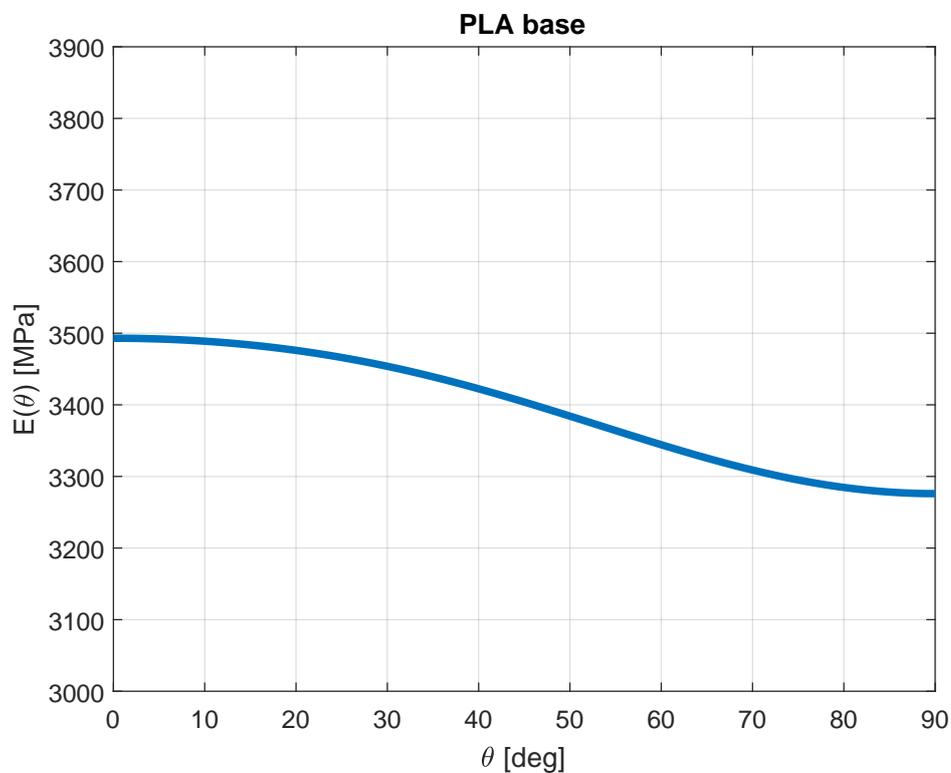


Figura 4.7: Rigidezza in funzione di ϑ per lamina in PLA base.

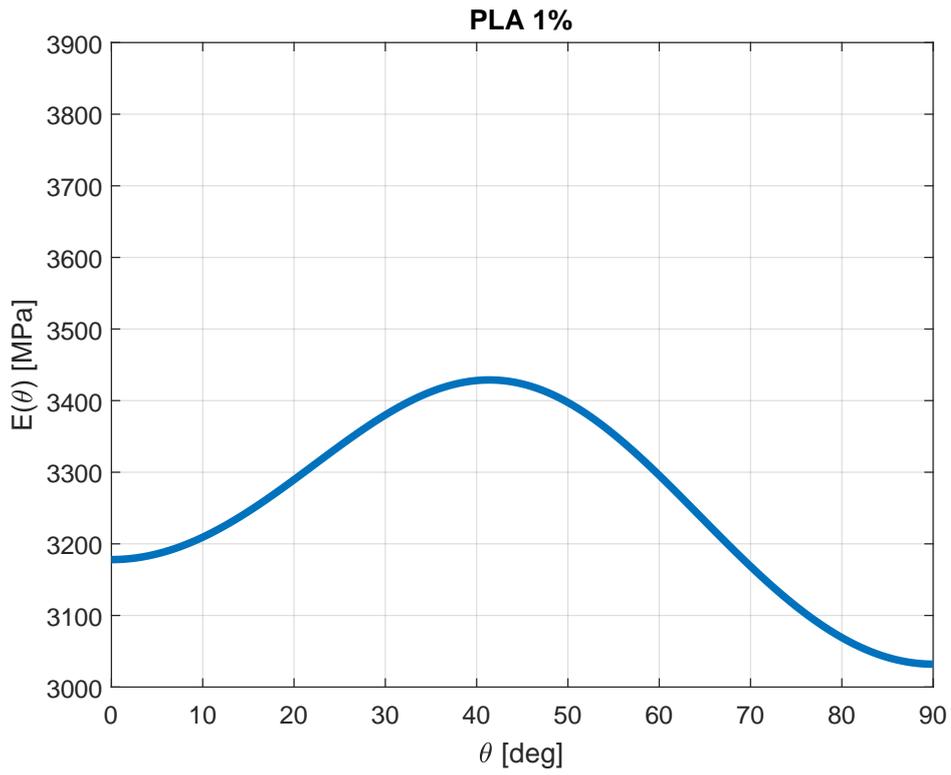


Figura 4.8: Rigidezza in funzione di ϑ per lamina in PLA 1%.

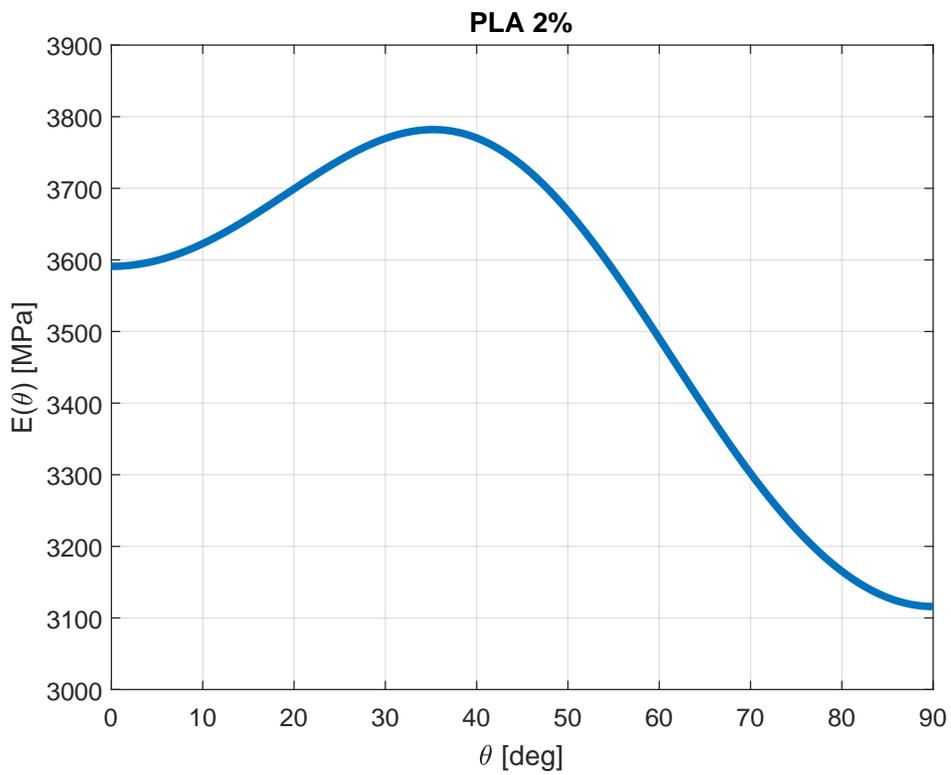


Figura 4.9: Rigidezza in funzione di ϑ per lamina in PLA 2%.

Capitolo 5

Conclusioni

Il materiale esaminato è un composito a base di Acido PoliLattico a cui si aggiungono varie cariche di nano-piastrelle di grafene (1% e 2%) con il metodo melt processing. Si sottopongono i campioni a prove di trazione quasi statiche, utilizzando i risultati di questi test si raggiungono le seguenti conclusioni.

Il PLA-256 è un materiale fragile, indipendentemente dalla carica di grafene. Solo un numero limitato di provini orientati a 0° mostra un tratto plastico nella curva stress-strain. In questi provini dopo lo snervamento si ha una riduzione dello sforzo sopportato.

I campioni non esibiscono un comportamento puramente lineare, le curve stress-strain mostrano questo fenomeno. Esse presentano una curvatura, ulteriori approfondimenti potrebbero indagarne la causa.

I provini caricati non esibiscono il massimo della rigidità nella direzione delle fibre, ma in direzione inclinata di circa 40° rispetto alla direzione delle fibre. Questo comportamento non è usuale ma teoricamente compatibile con il legame elastico lineare ortotropo trasversalmente isotropo ipotizzato per descrivere la risposta meccanica. Non si evidenziano incongruenze tra i valori sperimentali e le ipotesi del modello di legame. Studi futuri potrebbero approfondire le origini di questa anomalia.

Con l'aumentare della carica le tensioni e le deformazioni a rottura diminuiscono.

Le cariche di grafene aggiunte alla matrice sono limitate, quantitativi maggiori potrebbero portare risultati differenti.

Le caratteristiche del composito descritte derivano da prove di trazione, nulla può essere dedotto sul comportamento in compressione. Non vi sono evidenze, in questa Tesi, su una possibile simmetria di comportamento tra le due condizioni di sforzo.

Appendice A

Codice di elaborazione MATLAB[®] dei dati di deformazioni longitudinali

Si riporta il codice di elaborazione, per il corretto funzionamento è necessario utilizzare solo una delle alternative dei vari algoritmi ($M1$, $M2$, $M3$), alcune parti sono in comune.

L'elaborazione dei dati è gestita con uno script principale che richiama la function qui definita:

```
%ALTERNATIVA ALGORITMO M1:
```

```
function [risultati]=elaboratore_modulo_snervamento(filename)
```

```
%FINE ALTERNATIVA ALGORITMO M1
```

```
%ALTERNATIVA ALGORITMO M2:
```

```
function [risultati]=elaboratore_modulo_corda(filename)
```

```
%FINE ALTERNATIVA ALGORITMO M2
```

```
%ALTERNATIVA ALGORITMO M3:
```

```
function [risultati]=elaboratore_R2(filename)
```

```
%FINE ALTERNATIVA ALGORITMO M3
```

```
%programma per l' elaborazione dei dati della macchina di prova  
%di trazione ,
```

```
%effettua una selezione delle colonne di stress e strain ,
```

```
%effettua un'eliminazione dei dati iniziali con strain negativo ,
```

```
%effettua un'eliminazione dei dati iniziali con stress negativo ,
```

```
%effettua un'eliminazione dei dati finali dal punto prima dello
```

```
%stress negativo ,
```

```
%ricontrolla che tutti i dati che non abbiano strain negativo
```

```
%calcola la media centrata dello strain
```

```
%calcola il punto di snervamento come punto di massimo stress
```

```
%ALTERNATIVA ALGORITMO M1:
```

```
%calcola la regressione lineare tra il punto a deformazione
```

```
%0.1% e 0.3%
```

```
%corregge la media centrata sommando intercetta/pendenza dell '
```

```
%interpolatore
```

```
%raccolge i risultati: modulo elastico(pendenza della
```

```
%regressione lineare)
```

```
%stress e strain snervamento , stress e strain rottura , numero
```

```
%del punto a deformazione 0.1% , numero del punto a deformazione 0.3%
```

```
%N.B. il punto di snervamento puo' essere sbagliato
```

```

%se il materiale ha un incrudimento
%FINE ALTERNATIVA ALGORITMO M1

%ALTERNATIVA ALGORITMO M2:
%calcola l'interpolatore lineare tra il primo punto e il punto
%a snervamento
%corregge la media centrata sommando intercetta/pendenza del punto
%di snervamento
%raccolge i risultati: modulo elastico(pendenza della
%regressione lineare)
%stress e strain snervamento, stress e strain rottura, numero del
%punto iniziale (1)(solo per uniformita' nel numero di output con altri
%elaboratori),
%numero del punto di snervamento
%FINE ALTERNATIVA ALGORITMO M2

%ALTERNATIVA ALGORITMO M3:
%calcola la regressione lineare e i coefficienti di correlazione
%R2(Pearson) fino al punto di snervamento
%corregge la media centrata sommando intercetta/pendenza del punto
%con R2 scelto
%raccolge i risultati: modulo elastico(pendenza della regressione
%lineare nel punto con R2 massimo scelto)
%stress e strain snervamento, stress e strain rottura, numero di
%punti considerati nella regressione lineare, valore di R2 utilizzato
%FINE ALTERNATIVA ALGORITMO M3

%N.B. il punto di snervamento puo' essere sbagliato se il materiale
%ha un incrudimento
%nel file di desto i dati devono essere cosi' incolonnati:
%Load (N)" ," Time (s)" ," Extension (mm)" ," Stress (MPa)" ,
%" Strain (mm/mm)" ," Strain_Traversa (mm/mm)"
%input=nome completo del file da importare scritto tra apici ('nome.txt')
%inizia ad importare dalla linea 13
%servono almeno un centinaio di punti prima della rottura,
%a tagli effettuati servono almeno 50 punti (queste impostazioni
%possono essere cambiati nei limiti dei cicli for
%di taglio e di ricerca del R2)

close all

%% importazione dati

delimiterIn= ','; %separatore colonne
headerlinesIn = 13; %riga iniziale di importazione
A=importdata(filename,delimiterIn,headerlinesIn);
B=A.data; %matrice dei dati
[r,~]= size(B);
format long;

%% selezione colonne stress e strain
f=1; %indice di colonna del carico
d=4; %indice di colonna dello stress
e=5; %indice di colonna dello strain
t=2; %indice di colonna dei tempi

```

```

%% taglio dati iniziali (si tiene il primo stress non negativo)

contatore=0;           %si tiene il primo valore dopo il contatore
for i=1:1:100;         %controlla solo i primi 100 punti
    if(B(i,d))<0;      %contolla che lo stress sia non negativo
        contatore=i;
    end
end
%contatore=           %eventuale taglio manuale
B=B(contatore+1:1:r,:); %taglia i dati con stress negativo
[r,~]= size(B);

%% taglio dati iniziali (si tiene il primo strain non negativo)

contatore=0;           %si tiene il primo valore dopo il contatore
for i=1:1:100;         %controlla solo i primi 100 punti
    if(B(i,e))<0;      %contolla che lo strain sia non negativo
        contatore=i;
    end
end
%contatore=           %eventuale taglio manuale
B=B(contatore+1:1:r,:); %taglia i dati con strain negativo
[r,~]= size(B);

%% velocita' di carico con dati tagliati
velcar2=zeros(r-1,1);
for i=1:1:r-1
    velcar2(i)=(abs((B(i+1,f))-abs(B(i,f))))./(B(i+1,t)-B(i,t));
end

rigarottura=find(velcar2 >50);
rigarottura=min(rigarottura);

%% taglio finale individuando la rottura per velocita'
%di carico assorbito

%rigarottura=         %eventuale taglio manuale
B=B(1:1:rigarottura,:);
[r,~]= size(B);

%% eventuale nuovo taglio dati con strain negativo
contatore=0;         %controlla che non siano rimasti strain negativi
for i=1:1:r
    if (B(i,e))<0;
        contatore=i;
    end
end
%contatore=         %eventuale taglio manuale
B=B(contatore+1:1:r,:); %taglia i dati con strain negativo
[r,~]= size(B);

%% eventuale nuovo taglio dati con stress negativo
contatore=0;         %controlla che non siano rimasti stress negativi
for i=1:1:r
    if (B(i,d))<0;
        contatore=i;
    end
end

```

```

    end
end
%contatore=                                %eventuale taglio manuale
B=B(contatore+1:1:r,:);                    %taglia i dati con strain negativo
[r,~]= size(B);
%% media centrata strain

n=11;                                       %numero punti con cui fare media centrata
                                           %(deve essere dispari)
m=(n-1)/2;                                 %variabile non necessaria, semi-ampiezza intervallo
                                           %non contando il punto centrale
medcen=zeros(r,1);                         %inizializzazione media centrata

for i=m+1:1:r-m;                            %media centrata per punti "centrali"
    medcen(i)=sum(B(i-m:1:i+m,e))./n;
end

for i=1:1:m;                                %media centrata per punti "iniziali"
                                           %(dal punto iniziale fino a m punti dopo)
    medcen(i)=sum(B(1:i+(i-1),e))/(2*i-1);
end

for i=r-m+1:1:r;                            %media centrata per punti "finali"
                                           %(da m punti prima fino all' ultimo)
    medcen(i)=sum(B(i-(r-i):1:r,e))/(2*(r-i)+1);
end

%% individua punto di snervamento

maxstr=max(B(:,d));                         %viene individuato come picco dello stress
numsnerv=find(B(:,d)==maxstr); %e' la riga a cui si ha lo snervamento

%ALTERNATIVA ALGORITMO M1:
%% calcolo modulo corda

r1=max(find(medcen<0.001)); %trova il punto con strain= 0.1%
r3=max(find(medcen<0.003)); %trova il punto con srain= 0.3%
dainterpolaremedcen=[medcen(r1);medcen(r3)];
dainterpolarestress=[B(r1,d);B(r3,d)];

retta=polyfit(dainterpolaremedcen,dainterpolarestress,1);
                                           %polinomio interpolatore, vettore di due
                                           %componenti uguali ai coefficienti del polinomio
pendenza=retta(1);
intercetta=retta(2);

%%correzione media centrata

facorr=intercetta/pendenza; %fattore di correzione intercetta/pendenza
vettofcorr=facorr.*(ones(r,1));
medcorr=medcen+vettofcorr;

%%raccolta dei risultati

```

```

MODULO=pendenza;
STRESS.SNERVAMENTO=B(numsnerv,4);
STRAIN.SNERVAMENTO=medcorr(numsnerv);
STRESS.ROTTURA=B(r,4);
STRAIN.ROTTURA=medcorr(r);
risultati=[MODULO,STRESS.SNERVAMENTO,STRAIN.SNERVAMENTO,...
STRESS.ROTTURA,STRAIN.ROTTURA,r1, r3]';
recta=pendenza.*medcorr;

figure
plot(100.*medcorr,recta,'r')
hold on
plot(100.*medcorr,B(:,d))
title('curva stress-strain corretto e regressione lineare passante per 0')
xlabel('strain %')
ylabel('stress')
axis([0 100.*max(medcorr(:,1))+0.1 0 maxstr+5])
grid
%FINE ALTERNATIVA ALGORITMO M1

```

```

%ALTERNATIVA ALGORITMO M2:
%% calcolo modulo corda

```

```

r1=1; %trova il primo punto
r3=numsnerv; %trova il punto di snervamento
dainterpolaremedcen=[medcen(r1);medcen(r3)];
dainterpolarestress=[B(r1,d);B(r3,d)];

retta=polyfit(dainterpolaremedcen,dainterpolarestress,1);
%polinomio interpolatore, vettore di due
%componenti uguali ai coefficienti del polinomio

pendenza=retta(1);
intercetta=retta(2);

%%correzione media centrata

facorr=intercetta/pendenza; %fattore di correzione intercetta/pendenza
vettofcorr=facorr.*(ones(r,1));
medcorr=medcen+vettofcorr;

```

```

%%raccolta dei risultati

```

```

MODULO=pendenza;
STRESS.SNERVAMENTO=B(numsnerv,4);
STRAIN.SNERVAMENTO=medcorr(numsnerv);
STRESS.ROTTURA=B(r,4);
STRAIN.ROTTURA=medcorr(r);
risultati=[MODULO,STRESS.SNERVAMENTO,STRAIN.SNERVAMENTO,...
STRESS.ROTTURA,STRAIN.ROTTURA,r1, r3]';
recta=pendenza.*medcorr;

```

```

figure

```

```

plot(100.*medcorr,recta,'r')
hold on
plot(100.*medcorr,B(:,d))
title('curva stress-strain corretto e regressione lineare passante per 0')
xlabel('strain %')
ylabel('stress ')
axis([0 100.*max(medcorr(:,1))+0.1 0 maxstr+5])
grid
%FINE ALTERNATIVA ALGORITMO M2

```

```

%ALTERNATIVA ALGORITMO M3:

```

```

%% calcolo pendenza e intercetta della retta di regressione lineare

```

```

pendenza=zeros(numsnerv,1);
intercetta=zeros(numsnerv,1);
R2=zeros(numsnerv,1);
for i=2:numsnerv;          %inizia ad interpolare dal secondo punto
    retta=polyfit(medcen(1:i),B(1:i,d),1);

                                %polinomio interpolatore,
                                %vettore di due componenti uguali
                                %ai coefficienti del polinomio

    pendenza(i)=retta(1);
    intercetta(i)=retta(2);
end

for i=1:1:numsnerv;
    R2(i)=(corr(B(1:i,d),medcen(1:i,1))).^2;

                                %coefficiente di correlazione
                                %di Pearson (funzione RQ in excel)
end

```

```

%% dove applicare il Pareto front (numero di riga)

```

```

inizio1=round(0.15*numsnerv);
inizio2=min(find(B(:,d)>0.5*maxstr));
inizio=max(inizio1,inizio2);
fine=max(find(B(:,d)<0.66*maxstr));

```

```

%% scelta di R2 massimo (Pareto front)

```

```

maxR2=max(R2(inizio:1:fine));

```

```

                                %individua R2 massimo dopo il punto 50

```

```

numR2max=find(R2(inizio:1:fine)==maxR2)+inizio-1;

```

```

                                %individua la riga R2 massimo
toll=0.0005;                    %valore tolleranza sul valore di R2 massimo
                                %entro cui cercare gli ottimi
infint=(1-toll).*maxR2;         %valore soglia di R2
                                %(non cerca nulla al di sotto)

```

```

rigint=find(R2(numR2max:1:fine)>infint);

```

```

                                %numeri riga maggiori del massimo e

```

```

                                %con R2 maggiore della tolleranza

rigint=(numR2max-1).*ones(length(rigint),1)+rigint;

                                %dato che la ricerca di R2 inizia dalla
                                %riga con R2 max devo aggiungere
                                %numR2max-1 all'indice di riga trovato

ottimi=zeros(length(rigint),1);
for i=1:1:length(rigint)
    valore=max(R2(rigint(i:end)));
    if R2(rigint(i))==valore;
        ottimi(i)=rigint(i);
    end
end

numR2=max(ottimi);

%% correzione media centrata

facorr=intercetta(numR2)/pendenza(numR2);

                                %fattore di correzione intercetta/pendenza
                                %nel punto R2 max scelto

vettofcorr=facorr.*(ones(r,1));
medcorr=medcen+vettofcorr;

%% raccolta dei risultati

MODULO=pendenza(numR2);
STRESS.SNERVAMENTO=B(numsnerv,4);
STRAIN.SNERVAMENTO=medcorr(numsnerv);
STRESS.ROTTURA=B(r,4);
STRAIN.ROTTURA=medcorr(r);
risultati=[MODULO,STRESS.SNERVAMENTO,STRAIN.SNERVAMENTO,...
STRESS.ROTTURA,STRAIN.ROTTURA,numR2,maxR2]';
recta=pendenza(numR2).*medcorr(1:1:numR2);

figure
plot(100.*medcorr(1:1:numR2),recta,'r')
hold on
plot(100.*medcorr,B(:,d))
title('curva stress-strain corretto e regressione lineare passante per 0')
xlabel('strain %')
ylabel('stress')
axis([0 100.*max(medcorr(:,1))+0.1 0 maxstr+5])
grid
%FINE ALTERNATIVA ALGORITMO M3

finenome=length(filename);
namegraf=filename(1:finenome-4);
name0='%sgrafico.fig';
name01='%s grafico';

```

```
name00=sprintf(name0,namegraf);  
name001=sprintf(name01,namegraf);  
print(name001,'-djpeg')  
end
```

Appendice B

Codice di elaborazione MATLAB[®] dei dati di deformazioni trasversali

Si riporta il codice di elaborazione.

L'elaborazione dei dati è gestita con uno script principale che richiama la function qui definita:

```
function [risultati]=elaboratore_poisson(filename)

%programma per l' elaborazione dei dati della macchina di prova di trazione
%calcola le deformazioni trasversali
%effettua una selezione delle colonne di stress e strain
%effettua un'eliminazione dei dati iniziali con strain negativo
%effettua un'eliminazione dei dati iniziali con stress negativo
%effettua un'eliminazione dei dati finali dal punto prima
% dello stress negativo
%ricontrolla che tutti i dati che non abbiano strain negativo
%calcola la media centrata dello strain longitudinale
%calcola la media centrata dello strain trasversale
%calcola il punto di snervamento come punto di massimo stress
%N.B.il punto di snervamento puo' essere sbagliato se il materiale
%ha un incrudimento
%calcola la retta di regressione lineare tra media centrata longitudinale
%e trasversale
%calcola i coefficienti di correlazione lineare tra media centrata
%longitudinale e trasversale
%sceglie la miglior correlazione lineare tra alcuni dati, appositamente
%selezionati, di media centrata longitudinale e trasversale
%salva il coefficiente di Poisson, che e' la pendenza della regressione
%lineare selezionata con il criterio prima implementato

%nel file di decto i dati devono essere cosi' incolonnati:
%'Load (N)", "Time (s)", "Extension (mm)", "Stress (MPa)", "Strain (mm/mm)",
%' "Strain-Traversa (mm/mm)", "Trasversale (mm)"
%input=nome completo del file da importare scritto tra apici ('nome.txt')
%inizia ad importare dalla linea 13 perche' prima ci sono gli asterischi
%servono almeno un centinaio di punti prima della rottura, a tagli
%effettuati servono almeno 50 punti (queste impostazioni possono essere
%cambiati nei limiti dei cicli for di taglio e di ricerca del R2)
```

```

%% importazione dati

delimiterIn= ','; %separatore colonne
headerlinesIn = 13; %riga iniziale di importazione (titoli)
A=importdata(filename,delimiterIn,headerlinesIn);
B=A.data; %matrice dei dati
[r,~]= size(B);
format long;

%% selezione colonne stress e strain
f=1; %indice di colonna del carico
d=4; %indice di colonna dello stress
e=5; %indice di colonna dello strain
t=2; %indice di colonna dei tempi
g=7; %indice di colonna dello strain trasversale

liniz=B(1,g); % distanza iniziale tra i markers trasversali

B(:,g)=(B(:,g)-liniz)./liniz; % calcolo delle deformazioni trasversali

%% plot dati macchina

figure
hold on
subplot(2,2,1)
plot(B(:,e),B(:,g)); %plotta stress in funzione dello strain
title('dati macchina');
xlabel('strain')
ylabel('strain trasversale')
grid

%% taglio dati iniziali (si tiene il primo stress non negativo)

contatore=0; %si tiene il primo valore dopo il contatore
for i=1:1:100 %controlla solo i primi 100 punti
    if(B(i,d)<0 %controlla che lo stress sia non negativo
        contatore=i;
    end
end
%contatore= %eventuale taglio manuale
B=B(contatore+1:1:r,:); %taglia i dati con stress negativo
[r,~]= size(B);

%% taglio dati iniziali (si tiene il primo strain non negativo)

contatore=0; %si tiene il primo valore dopo il contatore
for i=1:1:100 %controlla solo i primi 100 punti
    if(B(i,e)<0 %controlla che lo strain sia non negativo
        contatore=i;
    end
end

```

```

end
%contatore=                                %eventuale taglio manuale
B=B(contatore+1:1:r,:);                    %taglia i dati con strain negativo
[r,~]= size(B);

%%plot dati macchina tagliati all'inizio
subplot(2,2,3)
plot(1:1:r,B(:,g));                        %plotta strain trasversale
                                           %in funzione del numero di riga

title('dati macchina');
xlabel('indice riga');
ylabel('strain trasversale');
grid

%%velocita' di carico con dati tagliati
velcar2=zeros(r-1,1);
for i=1:1:r-1
    velcar2(i)=(abs((B(i+1,f))-abs(B(i,f))))./(B(i+1,t)-B(i,t));
end

rigarottura=find(velcar2 > 50);
rigarottura=min(rigarottura);

%% taglio finale individuando la rottura per velocita' di carico assorbito

%rigarottura=                                %eventuale taglio manuale
B=B(1:1:rigarottura,:);
[r,~]= size(B);

%% eventuale nuovo taglio dati con strain negativo
contatore=0;                                %controlla che non siano
                                           %rimasti strain negativi

for i=1:1:r
    if (B(i,e))<0
        contatore=i;
    end
end
%contatore=                                %eventuale taglio manuale
B=B(contatore+1:1:r,:);                    %taglia i dati con strain negativo
[r,~]= size(B);

%% eventuale nuovo taglio dati con strain negativo
contatore=0;                                %controlla che non siano
                                           %rimasti strain negativi

for i=1:1:r
    if (B(i,d))<0
        contatore=i;
    end
end
%contatore=                                %eventuale taglio manuale
B=B(contatore+1:1:r,:);                    %taglia i dati con strain negativo
[r,~]= size(B);

```

```

%% media centrata strain

n=71; %numero punti con cui fare
%la media centrata (deve essere dispari)
m=(n-1)/2; %variabile non necessaria,
%semi-ampiezza intervallo non contando il punto centrale
medcentrasv=zeros(r,1); %inizializzazione media centrata
medcen=zeros(r,1);

for i=m+1:1:r-m %media centrata per punti "centrali"
    medcen(i)=sum(B(i-m:1:i+m,e))./n;
    medcentrasv(i)=sum(B(i-m:1:i+m,g))./n;
end

for i=1:1:m %media centrata per punti "iniziali"
    % (dal punto iniziale fino a m punti dopo)
    medcen(i)=sum(B(1:i+(i-1),e))/(2*i-1);
    medcentrasv(i)=sum(B(1:i+(i-1),g))/(2*i-1);
end

for i=r-m+1:1:r %media centrata per punti "finali"
    % (da m punti prima fino all' ultimo)
    medcen(i)=sum(B(i-(r-i):1:r,e))/(2*(r-i)+1);
    medcentrasv(i)=sum(B(i-(r-i):1:r,g))/(2*(r-i)+1);
end

%% individua punto di snervamento

maxstr=max(B(:,d)); %viene individuato come picco dello stress
numsnerv=find(B(:,d)==maxstr); %e' la riga a cui si ha lo snervamento

%%plot media centrata stress
subplot(2,2,2)
plot(100.*medcen,100.*medcentrasv);
title('stress-media centrata strain ');
xlabel('media centrata strain %')
ylabel('media centrata strain trasversale %')
%axis([0 100.*max(medcen(:,1))+0.01 0 maxstr+5])
grid

%% calcolo pendenza e intercetta della retta di regressione lineare
%(passaggio lento)

pendenza=zeros(numsnerv,1);
intercetta=zeros(numsnerv,1);
R2=zeros(numsnerv,1);
for i=2:numsnerv %inizia ad interpolare dal secondo punto
    retta=polyfit(medcen(1:i),medcentrasv(1:i),1); %polinomio interpolatore,

```

```

        %vettore di due componenti uguali ai coefficienti del polinomio
pendenza(i)=retta(1);
intercetta(i)=retta(2);
end

for i=1:1:numserv
    R2(i)=(corr(medcentrasv(1:i,1),medcen(1:i,1))).^2;
        %coefficiente di correlazione di Pearson (funzione RQ in excel)
end

subplot(2,2,4)    %plotta R2 in funzione della media centrata trasversale
plot(medcentrasv(1:numserv),R2)
xlabel('media centrata trasversale')
ylabel('R2')
grid

%% dove applicare il Pareto front (numero di riga)
inizio1=round(0.15*numserv);
inizio2=min(find(B(:,d)>0.5*maxstr));
inizio=max(inizio1,inizio2);
fine=max(find(B(:,d)<0.66*maxstr));

%%scelta di R2 massimo (Pareto front)
maxR2=max(R2(inizio:1:fine));    %individua R2 massimo dopo il punto 50
numR2max=find(R2(inizio:1:fine)==maxR2)+inizio-1;
        %individua la riga R2 massimo
toll=0.0005;    %valore tolleranza sul valore di R2 massimo
        %entro cui cercare gli ottimi
infint=(1-toll).*maxR2; % valore soglia di R2 (non cerca nulla al di sotto)
rigint=find(R2(numR2max:1:fine)>infint); %numeri riga maggiori del massimo
        %e con R2 maggiore della tolleranza
rigint=(numR2max-1).*ones(length(rigint),1)+rigint; %dato che la ricerca
%di R2 inizia dalla riga con R2 max
%devo aggiungere numR2max-1 all'indice di riga trovato

ottimi=zeros(length(rigint),1);
for i=1:1:length(rigint)
    valore=max(R2(rigint(1:i)));
    if R2(rigint(i))==valore
        ottimi(i)=rigint(i);
    end
end

numR2=max(ottimi);
poisson=pendenza(numR2);

figure
hold on
plot(medcen.*100,medcentrasv.*100)
plot(medcen(1:numR2).*100,...
    (intercetta(numR2)+pendenza(numR2).*medcen(1:numR2)).*100)
xlabel('media centrata strain %')
ylabel('media centrata strain trasversale %')
grid

```

```
finenome=length(filename);
namegraf=filename(1:finenome-4);
name01='%s grafico ';
name001=sprintf(name01,namegraf);

print(name001,'-djpeg')

risultati=[poisson,numR2,R2(numR2)];

end
```

Appendice C

Confronto tra i risultati dei diversi codici di elaborazione

Si riportano alcune figure esplicative di fenomeni esposti nella trattazione.

Si confrontino le dispersioni dei risultati del PLA caricato al 2% orientato a 90° (figure C.1 e C.2), l'algoritmo *M3* fornisce risultati molto più dispersi dell'algoritmo *M1*. Questo fenomeno è attribuito all'iniziale curvatura in $\sigma-\varepsilon$, prima del livello deformativo 0,1%. Il metodo *M3* è particolarmente influenzato da questo fenomeno perché è un algoritmo che utilizza come parametro il numero di punti della curva, i provini a 90° hanno meno punti in $\sigma-\varepsilon$ rispetto agli altri orientamenti. Una possibile spiegazione fisica del fenomeno di curvatura è così formulata: inizialmente tutti i contatti tra fibre sono resistenti, quindi il provino ha una certa rigidezza. Poco dopo l'inizio della prova i contatti più deboli – forse perché stampati male – cedono e non forniscono più nessuna resistenza, la rigidità del provino diminuisce. Il metodo *M1* è meno influenzato da questo comportamento perché non considera direttamente il tratto iniziale di $\sigma-\varepsilon$.

Si confrontino ora i risultati delle figure C.3 e C.4. Si nota come l'algoritmo *M3* fornisce un'interpolazione dei dati accurata per una parte di curva $\sigma-\varepsilon$ maggiore. In particolare a deformazione 1% il metodo *M3* si discosta dalla curva di circa un megapascal, il metodo *M1* di circa cinque megapascal.

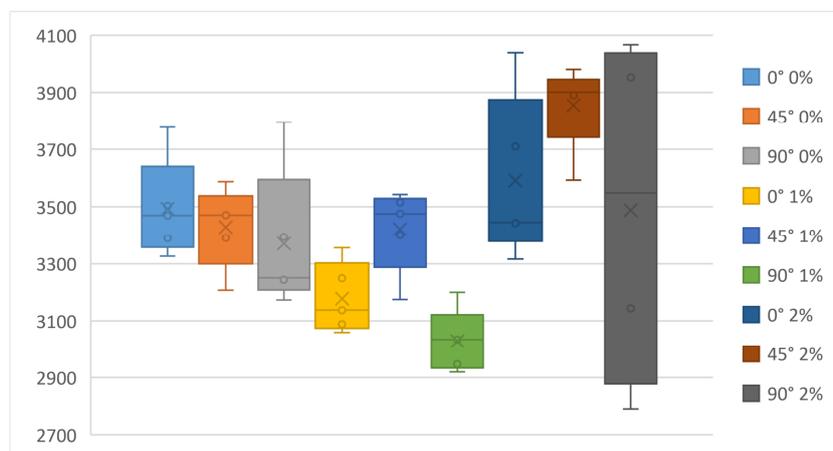


Figura C.1: Pendenze M3 [MPa].

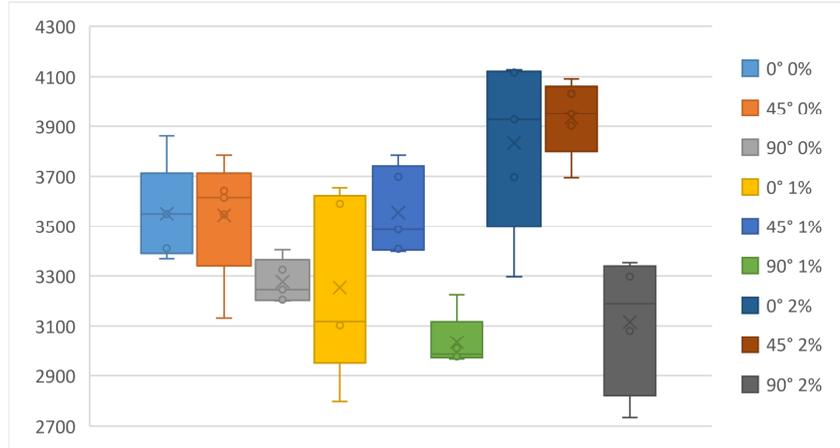


Figura C.2: Pendenze $M1$ [MPa].

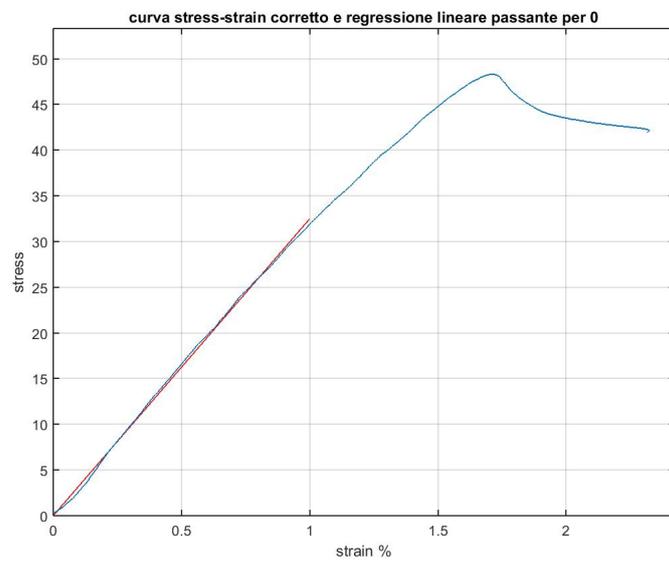


Figura C.3: PLA-256 0° 1% B, curva σ - ε e algoritmo M3, sforzo [MPa].

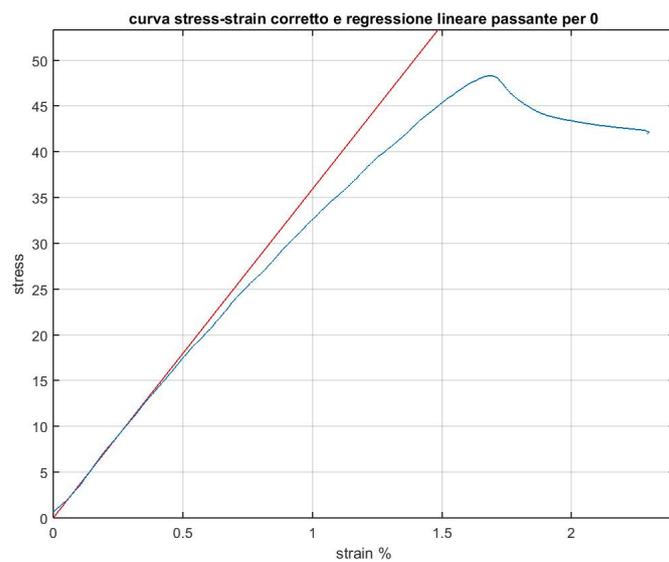


Figura C.4: PLA-256 0° 1% B, curva σ - ε e algoritmo M1, sforzo [MPa].

Bibliografia

- [1] G. Alaimo, S. Marconi, L. Costato, and F. Auricchio, *Influence of meso-structure and chemical composition on fdm 3d-printed parts*, Composites Part B: Engineering **113**, 371 (2017).
- [2] S. Dul, L. Fambri, and A. Pegoretti, *Fused deposition modelling with abs-graphene nanocomposites*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **85**, 181 (2016).
- [3] B. N. Turner, R. Strong, and S. A. Gold, *A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. process design and modeling*, Rapid Prototyping Journal **20**, 192 (2014).
- [4] R. Verdejo, M. M. Bernal, L. J. Romasanta, and M. A. Lopez-Manchado, *Graphene filled polymer nanocomposites*, Journal of Materials Chemistry **21**, 3301 (2011).
- [5] X. Wei, D. Li, W. Jiang, Z. Gu, X. Wang, Z. Zhang, and Z. Sun, *3d printable graphene composite*, Scientific reports **5** (2015).
- [6] S.-H. Ahn, M. Montero, D. Odell, S. Roundy, and P. K. Wright, *Anisotropic material properties of fused deposition modeling abs*, Rapid prototyping journal **8**, 248 (2002).
- [7] A. K. Sood, R. K. Ohdar, and S. S. Mahapatra, *Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modelling processed parts*, Materials & Design **31**, 287 (2010).
- [8] A. K. Sood, R. K. Ohdar, and S. S. Mahapatra, *Experimental investigation and empirical modelling of fdm process for compressive strength improvement*, Journal of Advanced Research **3**, 81 (2012).
- [9] B. Lee, J. Abdullah, and Z. Khan, *Optimization of rapid prototyping parameters for production of flexible abs object*, Journal of materials processing technology **169**, 54 (2005).
- [10] C. Lee, S. Kim, H. Kim, and S. Ahn, *Measurement of anisotropic compressive strength of rapid prototyping parts*, Journal of materials processing technology **187**, 627 (2007).
- [11] A. Rostami, H. Nazockdast, and M. Karimi, *Graphene induced microstructural changes of pla/mwcnt biodegradable nanocomposites: rheological, morphological, thermal and electrical properties*, RSC Advances **6**, 49747 (2016).
- [12] W. Chee, H. Lim, N. Huang, and I. Harrison, *Nanocomposites of graphene/polymers: a review*, Rsc Advances **5**, 68014 (2015).
- [13] P. K. Mallick, *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design*, CRC press (2007).
- [14] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, Science **306**, 666 (2004).
- [15] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature **354**, 56 (1991).
- [16] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *C60: Buckminsterfullerene*, Nature **318**, 162 (1985).
- [17] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *The rise of graphene*, Nat Mater **6**, 183 (2007).
- [18] C. Gonçalves, A. Pinto, A. V. Machado, J. Moreira, I. C. Gonçalves, and F. Magalhães, *Bicompatible reinforcement of poly(lactic acid) with graphene nanoplatelets*, Plastics Research Online (2016).

- [19] 7329873 Canada Ltd, <http://www.makeitfrom.com>, *MakeItFrom.com*.
- [20] 3ntr, <http://www.3ntr.eu/wp-content/uploads/2015/11/A4-A2-manual.pdf>, *User manual 3d printers A4v3 A2v2 V.201015*.
- [21] ASTM International, *ASTM D3039/D3039M-00, Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials* (2006).
- [22] ASTM International, *ASTM D638-02a, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics* (2002).
- [23] International Organization for Standardization, *ISO 527-1, Plastics – Determination of tensile properties – Part 1: General principles* (1993).
- [24] MTS, http://www.upc.edu/sct/documents_equipament/d_69_id-423.pdf, *MTS Insight® Electromechanical Testing Systems*.
- [25] Messphysik, http://www.messphysik.com/fileadmin/messphysikdaten/Download/Video_extensometer_en.pdf, *VIDEO EXTENSOMETER ME 46 VISUAL STRAIN WITH DIGITAL IMAGE PROCESSING*.

Ringraziamenti

Ringrazio il professor Alessandro Reali per la disponibilità; Gianluca Alaimo, Stefania Marconi, Valeria Mauri e Luca Costato per l'aiuto, il supporto e le conoscenze trasmesse.

Ringrazio papà, mamma e Iacopo per la pazienza.

Ringrazio gli amici e il gruppo scout Pavia 1 per l'incoraggiamento.

Ringrazio tutte le persone che in qualche modo hanno contribuito a questo risultato.