



Italian National Agency for New Technologies,
Energy and Sustainable Economic Development

Sviluppo di compound polimerici per l'Additive Manufacturing

Roberto Terzi



1101 0110 1100
0101 0010 1101
0001 0110 1110
1101 0010 1101
1111 1010 0000

Bergamo



07 luglio 2022



Sviluppo di compound termoplastici

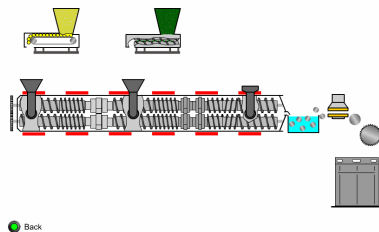
Compound PP/PA6 e fibre di basalto per applicazioni nel settore dei trasporti



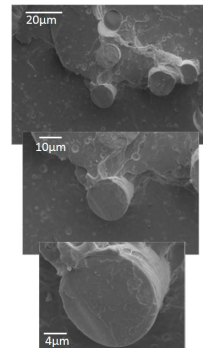
PA6/PP



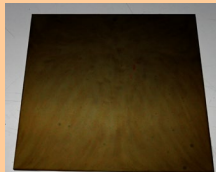
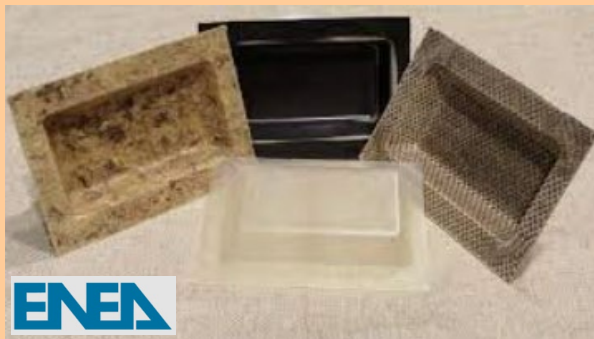
fibre di basalto



Compound PA6/Basalto in granuli



Compound termoplastici biodegradabili rinforzati con fibre naturali e filler di origine vegetale per applicazioni nel settore del Packaging e dei Trasporti



ENEA

Compound di LLDPE Antifiamma per l'arredamento



ENEA

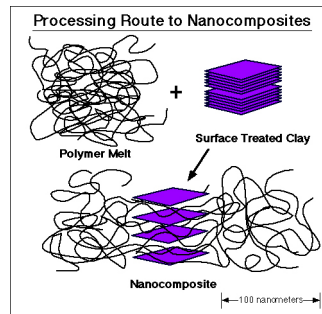
mal
ind

Sviluppo di nanocompositi termoplastici resistenti al fuoco – Prog. Strategico regionale INCOR

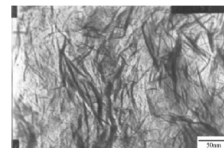
Nanocompositi a matrice termoplastica con

- Buone caratteristiche meccaniche
- Elevate caratteristiche di resistenza al fuoco (UL 94, ISO 5660)
- Elevata resistenza ai solventi
- Processabili per Rotational Moulding (FDM)
- Fabbricazione di oggetti cavi di grosse dimensioni

Polipropilene (Moplen® HP540J), Poliammide 6 (Ultramid® B40),
Poliammide 66 (Ultramid® B32), Poliammide semiaromatica
(Durethan® T40 – LANXESS), Polibutilentereftalato (PBT
Ultradur® B2550 – BASF), Dellite® HPS, 43B, 72T, 67G



Impianto di estrusione bivate



Prototipo di contenitore per
liquidi infiammabili in PA6
Nanocomposito

I compound per la stampa FDM:

Progetto SIADD “Soluzioni Innovative per la qualità e la sostenibilità dei processi di ADDitive manufacturing”

ARS 01_00806 – Fabbrica intelligente nel PNR 2015-2020 – Capofila DTA

Obiettivi del progetto:

Sviluppo di processi di **Manifattura Additiva** per metalli e compositi per la produzione industriale di componenti e strutture a geometria complessa in ambito aeronautico.

Qualità e sostenibilità dei processi di AM In termini di:

- Maggiore qualità del prodotto finito (**Materiale, Processo**)
- Minore produzione di inquinanti
- Minor consumo di risorse
- Sicurezza di processo
- Benessere operativo



Sviluppo di compound a matrice termoplastica per la stampa FDM

L'obiettivo primario del mondo aerospace, è sicuramente quello di

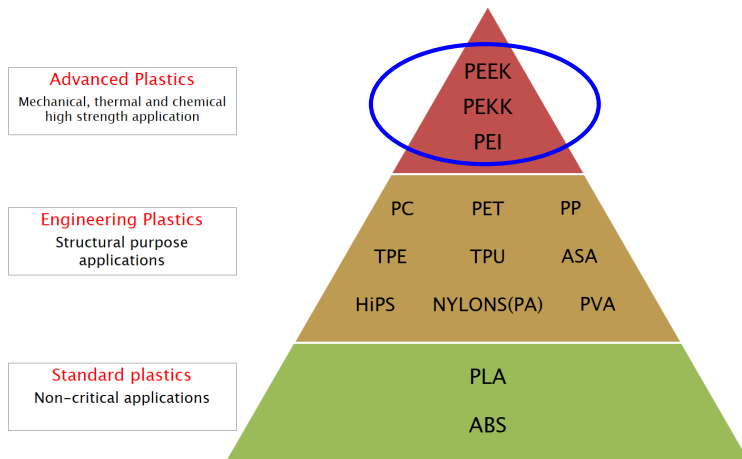
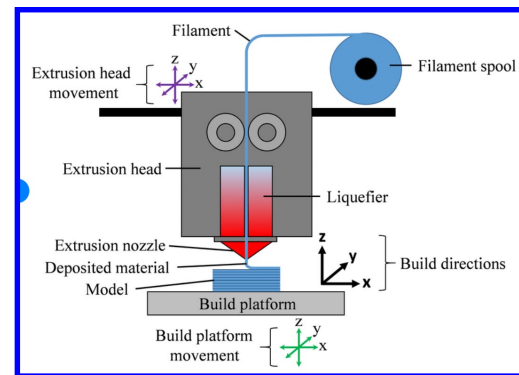
- ridurre i pesi dei propri velivoli con parti più leggere
- mantenere alti standard prestazionali dei componenti prodotti.

Dimostratori individuati

- Attuatore con Stelo metallico con ricoprimento in Composito per AFP
- Carter di un attuatore elettromeccanico in composito per AFP
- Rotore di un motore elettrico in composito per AFP o FDM

REQUISITI RICHIESTI AI MATERIALI PER LA STAMPA FDM DI COMPONENTI AERONAUTICI

- Elevate proprietà meccaniche
- Elevata resistenza ai solventi
- Resistenza alla temperatura
- Buona processabilità per la stampa FDM
- Elevate proprietà di adesione del composito a substrati metalliche
- Elevata resistenza all'usura



I materiali di partenza e le formulazioni

- Caratteristiche meccaniche superiori
- Migliore adesione CF/Matrice
- Migliore adesione Composito/Metallo
- Migliorare processabilità

Maggiore resistenza all'usura

**Polietereterechetone PEEK
Victrex 450 CA 20**

**Polietereimmide
PEI SABIC (Ultem 1010)**

Nano Zirconia (30 nm) Alroko

VICTREX™ PEEK 450G™



Product Description	
High performance thermoplastic material, unreinforced Poly(etheretherketone) (PEEK), semi-crystalline, granules for injection molding and extrusion, standard flow, FDA food contact compliant, color: natural beige.	
Typical Application Areas	
Applications for higher strength and stiffness available for modification for medical and food.	
MATERIAL PROPERTIES	
Mechanical Data	
Tensile Strength	Break, 23°C ISO 527 MPa 238
Tensile Elongation	Break, 23°C ISO 527 % 2.1
Tensile Modulus	23°C ISO 527 GPa 3.5
Flexural Strength	23°C ISO 178 MPa 340
Flexural Modulus	23°C ISO 178 GPa 3.5
Charpy Impact Strength	Notched, 23°C ISO 180A kJ/m² 40
Notched Impact Strength	Unnotched, 23°C ISO 180A kJ/m² 40
Thermal Data	
Melting Point	Cryst. ISO 11357 °C 343
Glass Transition (Tg)	Cryst. ISO 11357 °C 143
Coefficient of Thermal Expansion	
Average Value	Along the axis
Average Value	Along the axis
Average Value	Along the axis
Heat Deflection Temperature	
Heat Deflection Temperature	1.8 MPa
Use	
Melt Viscosity	400°C
Manufacturing	
Crystallinity	Crystalline
Shore D Hardness	23°C
Water Absorption by Immersion	Saturation, 23°C
Water Absorption by Immersion	Saturation, 10
Thermal Properties	
Volume Resistance	23°C, 10

VICTREX® PEEK 450CA20

High performance thermoplastic material, 20% carbon fiber reinforced Poly(etheretherketone) (PEEK), semi-crystalline, granules for injection molding and extrusion, standard flow, FDA food contact compliant, color: natural beige.

Typical Application Areas
Applications for higher strength and stiffness in a static or dynamic system. Excellent wear resistance, low coefficient of friction, low coefficient of thermal expansion. Chemically resistant to aggressive environments.

MATERIAL PROPERTIES

Mechanical Data

Tensile Strength Break, 23°C ISO 527 MPa 238

Tensile Elongation Break, 23°C ISO 527 % 2.1

Tensile Modulus 23°C ISO 527 GPa 3.5

Flexural Strength 23°C ISO 178 MPa 340

Flexural Modulus 23°C ISO 178 GPa 3.5

Charpy Impact Strength Notched, 23°C ISO 180A kJ/m² 40

Notched Impact Strength Unnotched, 23°C ISO 180A kJ/m² 40

Thermal Data

Melting Point Cryst. ISO 11357 °C 343

Glass Transition (Tg) Cryst. ISO 11357 °C 143

Coefficient of Thermal Expansion

Average Value Along the axis

Average Value Along the axis

Average Value Along the axis

Heat Deflection Temperature

Heat Deflection Temperature 1.8 MPa

Use

Melt Viscosity 400°C

Manufacturing

Crystallinity Crystalline

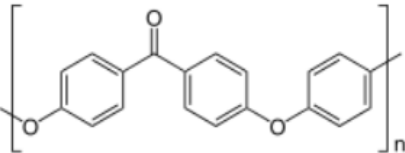
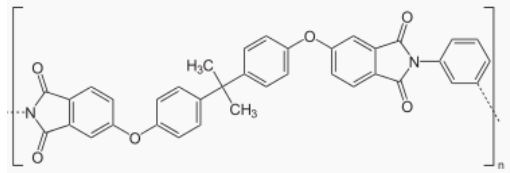
Shore D Hardness 23°C

Water Absorption by Immersion Saturation, 23°C

Water Absorption by Immersion Saturation, 10

Thermal Properties

Volume Resistance 23°C, 10



Data Sheet: ULTEM 1010

Details

This material has the highest heat resistance, chemical resistance and tensile strength compared to other PEEK thermoplastics. It is available in transparent, opaque and glass-filled grades. It has broad application in custom tools for metal or plastic parts fabrication, medical tools and temperature resistant dies.

Key Features

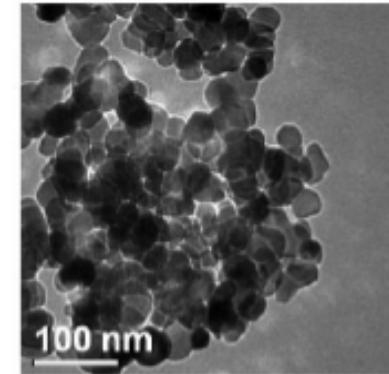
High heat resistance • Resistant to chemicals.

Thermal Properties

Property	Value
Heat deflection [°C]	200
Glass transition temperature [°C]	216
Vicat softening temperature [°C]	215
Coefficient of thermal expansion [6.1 - 10.4]	55
Thermal conductivity [W/m · K]	0.21
Specific heat capacity [J/kg · K]	2000
Melting point [°C]	340

Mechanical Properties

Property	Value
Tensile strength [MPa]	105
Modulus of elasticity [GPa]	3.2
Flexural strength [MPa]	160



Principali caratteristiche dei materiali di partenza

BENCHMARK: SOLVAY KETASPIRE KT820 CF10



SCHEDA TECNICA

**Ketaspire® CARBON PEEK
Filament**

KetaSpire® PEEK
Design & Processing Guide

Set formulazioni

PEEK 450 CA 20 / PEI (80/20)

PEEK 450 CA 20 / PEI (70/30)

**PEEK 450 CA20 / nano ZrO₂
(95/5), 30 nm**

	E [GPa]	Tensile Strength (MPa)	Melting point (°C)	Tg (°C)	Melt viscosity (Pa s)
PEEK Solvay Ketaspire CF 10 LS1	11	140	343		
PEEK VICTREX 450 G	4	98	343	143	350
PEEK VICTREX 450 CA 20	19.5	230	343	143	525
PEI Ultem 1010	3.2	110	340	216	25 cm ³ /10 min

		Composizione	
Materiale composito		CF	Filler
		%	%
1	Carbon PEEK Solvay Ketaspire KT820 CF10	10	-
2	Carbon PEEK Victrex 450CA20	20	-
3	C-PEEK 450CA20/PEI:80/20	16	20
4	C-PEEK 450CA20/PEI:70/30	14	30
5	C-PEEK 450CA20/ZrO₂:95/5	≈20	5

Preparazione a batch via melt compounding di blend PEEK/PEI e PEEK/nZrO₂



Victrex 450 CA20



Nano Zirconia



PEI Ultem

MIXER HAAKE PolyLab QC



Parametri di miscelazione

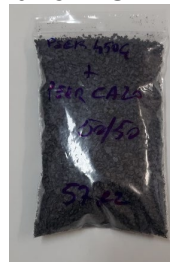
- Essiccazione 85°C/ 6 h in aria
- Temperatura di miscelazione = 370°C
- Velocità rotori = 60 rpm
- Tempo di processo = 10 min



PEEK/PEI (70/30)

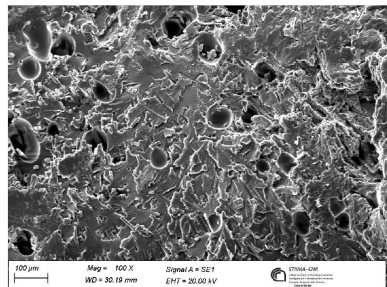


PEEK/nano ZrO₂

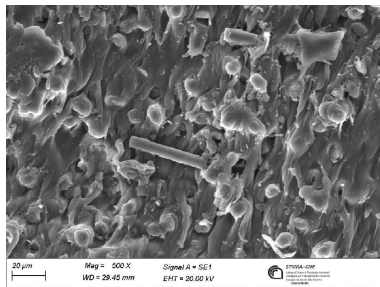


PEEK/PEI (80/20)

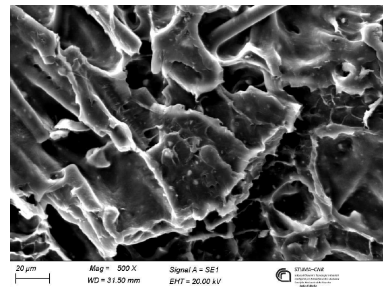
Analisi calorimetrica e morfologica dei compound PEEK/PEI e PEEK/nanoZrO2



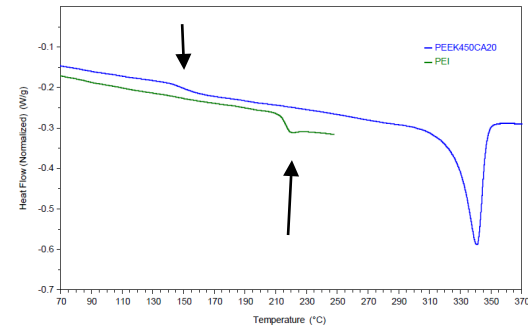
Victrex 450 CA20/PEI 70/30



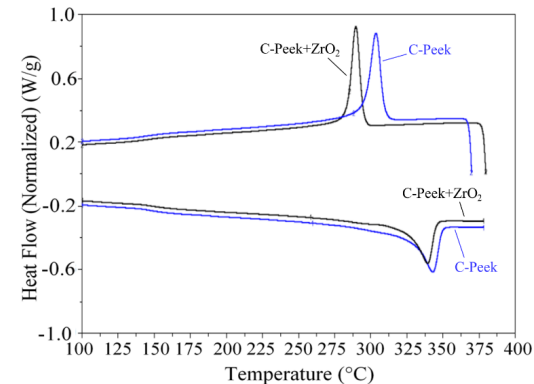
Victrex 450 CA 20



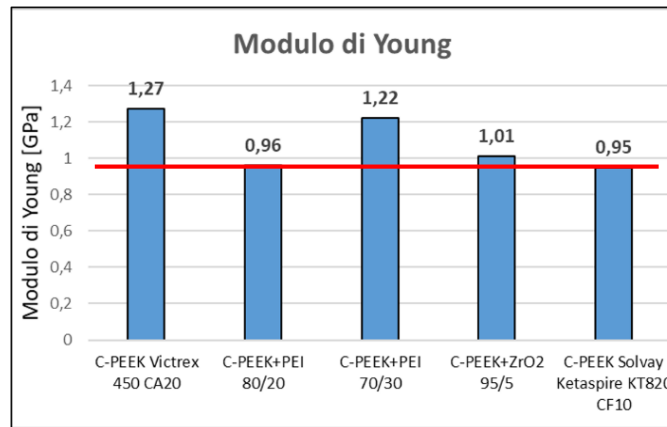
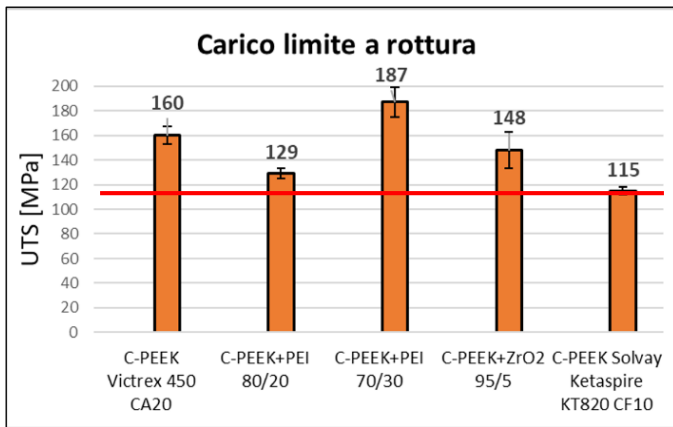
Victrex 450 CA20/nano ZrO2 95/5



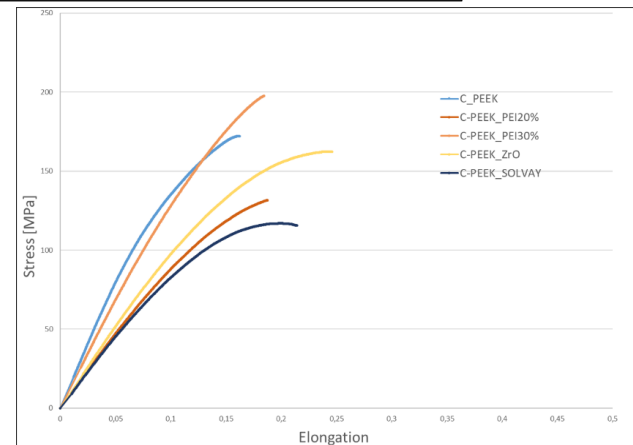
PEEK/PEI/ZrO2 (%)	100/0	80/20	70/30	95/0/5
Tg (°C)	149.0	170.9	176.8	216.1
Tc (°C)	303.6	293.6	294.2	289.5
Tm (°C)	343.1	338.4	338.9	339.1
Xc*	30.4	26.2	31.3	26.6



Caratterizzazione meccanica dei compound sviluppati



Provino ISO527*	E [GPa]			UTS [MPa]		
C_PEEK	1,27	±	0,27	160	±	7
C_PEEK_PEI20%	0,96	±	0,04	129	±	4
C_PEEK_PEI30%	1,22	±	0,11	187	±	12
C_PEEK_ZrO2	1,01	±	0,04	148	±	15
C_PEEK_Solvay	0,95	±	0,06	115	±	3



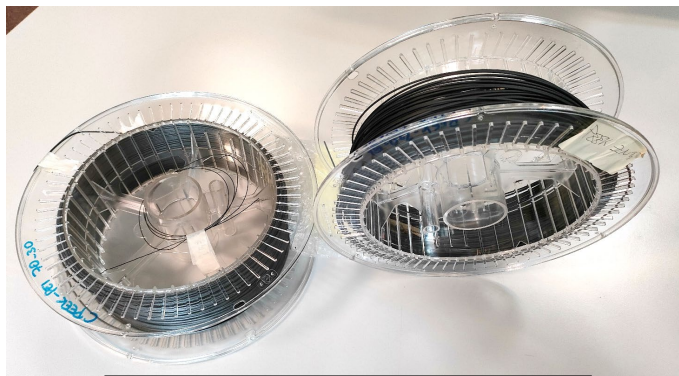
Estrusione dei compound per la preparazione dei filamenti per FDM



Parametro di processo	Unità	Valore
Alimentazione	°C	380
Compressione	°C	394
Trasporto	°C	390
Filiera	°C	386
Melt	°C	392
Pressione di estrusione	Bar	82
Velocità di rotazione della vite	RPM	18
Velocità di estrusione	m/min	7



C-PEEK+PEI 30%

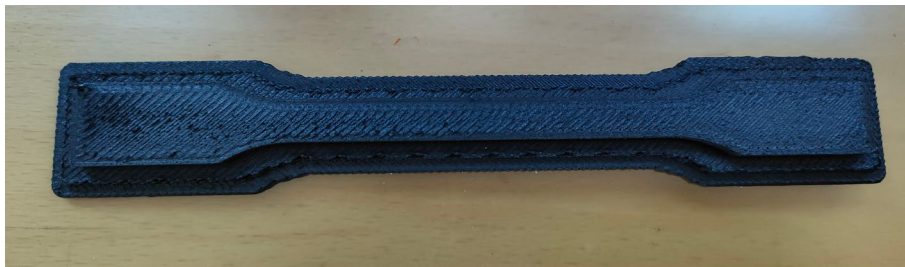


C-PEEK+5% n ZrO₂



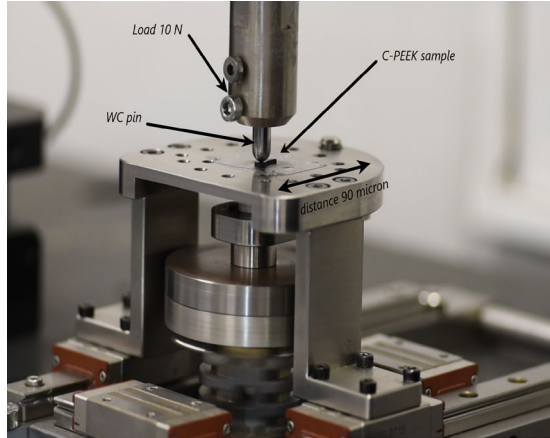
C-PEEK+PEI 20%

Verifica della processabilità mediante test di stampa



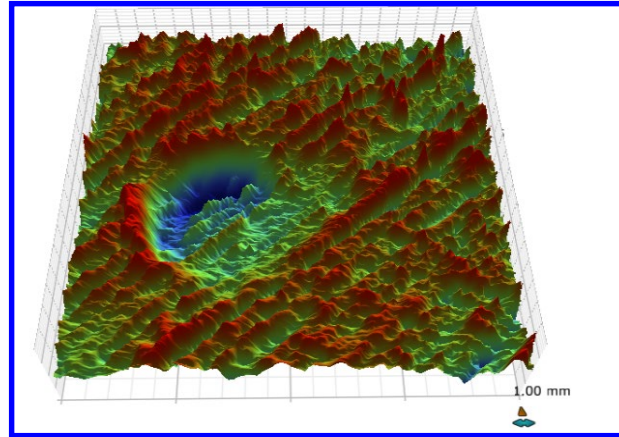
Stampa dei provini di trazione su stampante Argo 350 su specifiche ENEA

Fretting Test sul composito ibrido Carbon PEEK/nano Zirconia



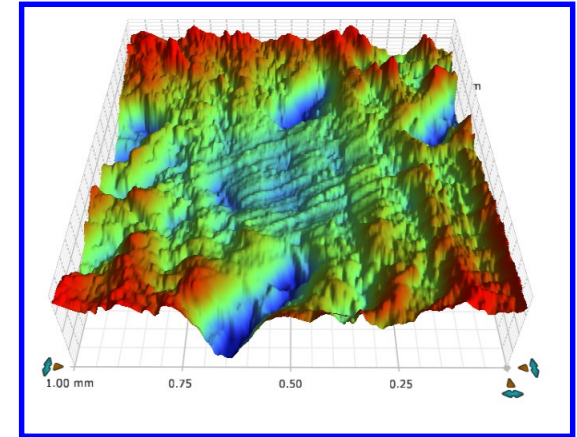
time = 3 h
Load = 10 N
F = 60 Hz
L = 90 μm

Carbon PEEK



$\Delta h = 6,6 \mu\text{m}$
 $\Delta x = 0,5 \text{ mm}$

Carbon PEEK/nano Zirconia



$\Delta h = 0,58 \mu\text{m}$
 $\Delta x = 0,5 \text{ mm}$

Riduzione di un fattore 10 della profondità dell'impronta

Produzione di filamenti con rCF (brev. ENEA) e stampa FDM dei filamenti prodotti

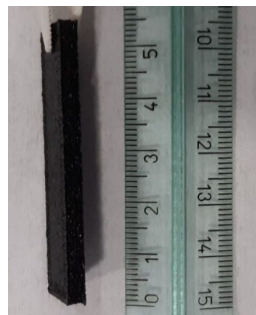
(rif. prog. AMICO PON “Ricerca e Innovazione” 2014-2020)



Miscela meccanica PLA/rCF

Sistema estrusione

Filamento PLA/rCF
20% wt



Provino di stampa 3D con il
filamento PLA/rCF prodotto

Roberto Terzi

*Laboratorio Materiali Funzionali e Tecnologie
per Applicazioni Sostenibili*
roberto.terzi@enea.it

Grazie per l'attenzione!