



**UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
FACULTATEA DE CONSTRUCȚII DE MAȘINI
ȘI MANAGEMENT INDUSTRIAL
DEPARTAMENTUL DE TEHNOLOGIA CONSTRUCȚIILOR DE MAȘINI**



CONTRIBUȚII LA STUDIUL PROCESULUI DE PRINTARE 3D A MATERIALELOR BIODEGRADABILE

- REZUMAT -

**Conducător de doctorat,
Prof. univ. dr. ing. ec. Dumitru NEDELCU**

**Doctorand,
ing. Andrei-Dănuț MAZURCHEVICI**

Iași – Iunie, 2020

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de 13.06.2020 ora 11:00 la link-ul meet.google.com/bqb-tdwp-ehr, va avea loc susținerea publică online a tezei de doctorat intitulată:

"CONTRIBUȚII LA STUDIUL PROCESULUI DE PRINTARE 3D A MATERIALELOR BIODEGRADABILE"

elaborată de domnul **MAZURCHEVICI ANDREI-DĂNUȚ** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|---|------------------------|
| 1. Dumitraș Cătălin Gabriel, Prof.univ.dr.ing.,
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | președinte |
| 2. Nedelcu Dumitru, Prof.univ.dr. ing. ec.,
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | conducător de doctorat |
| 3. Cătălin Fetecău, Prof.univ.dr.ing.,
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați | referent oficial |
| 4. Doicin Cristian-Vasile, Prof.univ.dr. ing.,
Universitatea Politehnică din București | referent oficial |
| 5. Lupescu Octavian, Prof.univ.dr.ing.,
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | referent oficial |

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică online a tezei de doctorat.



Prof.univ.dr.ing. **DAN CAȘCAVAL**

Secretar universitate,


Ing. Cristina Nagiț

Mulțumiri

La finalul acestui demers științific, mă simt onorat să adresez cuvinte de mulțumire sinceră către toți cei care m-au ajutat și îndrumat de-a lungul stagiului de doctorat.

Doresc să aduc în primul rând mulțumiri speciale coordonatorului meu științific, domnului Prof. univ.dr. ing. ec. Dumitru Nedelcu pentru permanenta sa îndrumare, încurajare și sprijinire pe întreaga perioadă de pregătire a tezei de doctorat.

Mulțumirile mele se întreprind și către domnul Conf. dr. ing. Constantin Cărăușu pentru sfaturile pertinente și observațiile valoroase oferite.

Cu deosebită stimă mulțumesc și domnilor Conf. dr. ing. Ciprian Ciofu și Prof. univ.dr. ing. Radu Ioachim Comaneci pentru suportul tehnic și informațiile științifice oferite.

Pentru sprijinul acordat în realizarea unor experimente, mulțumiri aduc domnilor Prof. univ.dr. ing. Corneliu Munteanu, Prof. univ.dr. ing. Paul Bârsănescu și Prof. univ.dr. ing. Dumitru Olaru.

Mulțumiri aduc și doamnei Director General Doina Constantinescu de la ICEFS COM S.R.L. Săvinești, Neamț, pentru suportul tehnic acordat.

Doresc, să-mi exprim mulțumirile și domnului Prof.univ.dr. ing. Gheorghe Brabie, director al proiectului de cercetare cu titlul „Tehnologii de fabricare inteligente pentru producția avansată a pieselor din industriile de automobile și aeronautică” Nr. 82PCCDI/2018 pentru acordul preluării unor rezultate experimentale din cadrul proiectului component 2 cu titlul „Formarea adaptivă a materialelor compozite pentru reperate din industria de automobile” (partener al proiectului Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași, responsabil partener proiect complex/component prof. univ. dr. ing. ec. Dumitru Nedelcu), rezultate regăsite în articole publicate la care am fost prim autor sau coautor.

De asemenea, doresc să îmi exprim gratitudinea către distinșii profesori referenți Prof.univ.dr.ing. Cătălin Gabriel Dumitraș, Prof.univ.dr. ing. Cătălin Fetecău, Prof.univ.dr. ing. Cristian Doicin și Prof.univ. dr.ing. Octavian Lupescu , în primul rând pentru acceptul de a face parte din Comisia de Doctorat și pentru recomandările pertinente oferite, care m-au ajutat să finalizez teza de doctorat.

Nu în ultimul rând, mulțumesc soției care a fost alături de mine, m-a înconjurat cu încredere, dragoste, răbdare și din partea căreia am primit toată înțelegerea în această perioadă.

Iași, iunie 2020

Drd.ing. Andrei-Dănuț Mazurchevici

CUPRINS

CAPITOLUL I	STADIUL ACTUAL PRIVIND TEHNOLOGIILE DE FABRICAȚIE ADITIVĂ A MATERIALELOR COMPOZITE ...	6
1.1	Introducere	6
1.2	Principalele tehnologii de prototipare rapidă	7
1.3	Etapele printării 3D	15
1.4	Tehnologia Fused Deposition Modeling (FDM)	15
1.4.1	Etapele tehnologiei de printare FDM	15
1.5	Rezultate experimentale din literatura de specialitate	16
1.5.1	Compararea materialelor pentru printarea 3D în cadrul tehnologiei FDM	16
1.5.2	Metodologia de selecție a materialului	16
1.5.3	Principalele aplicații industriale pentru tehnologiile de printare 3D.....	17
1.5.4	Efectul parametrilor de proces asupra proprietăților mecanice pentru PLA	18
1.5.5	Efectul parametrilor de proces asupra proprietăților mecanice pentru PLA ranforsat cu fibre continue	22
1.5.6	Concluzii	23
CAPITOLUL II	OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT ȘI METODOLOGIA CERCETĂRII	25
2.1	Obiectivele tezei de doctorat	25
2.2	Analiza sistemică a procesului de printare 3D	26
2.3	Planul experimental factorial	27
2.4	Concluzii	28
CAPITOLUL III	ECHIPAMENTE ȘI METODE DE ANALIZĂ UTILIZATE LA OBTINEREA PIESELOR DIN MATERIALE BIODEGRADABILE PRIN PRINTARE 3D	29
3.1	Echipamente pentru obținerea firelor și a epruvetelor prin printare 3D din materiale biodegradabile	29
3.2	Echipamente utilizate la determinarea proprietăților mecanice	29
3.3	Echipamente pentru analiza proprietăților termice și de structură...	30
3.4	Pachete software.....	31
3.5	Concluzii	31
CAPITOLUL IV	CONTRIBUȚII TEORETICE PRIVIND SIMULAREA PROCESULUI DE PRINTARE 3D	32
4.1.	Modelarea epruvetelor printate 3D	32
4.2	Simularea procesului de printare în vederea stabilirii parametrilor optimi	33
4.3	Simularea solicitărilor mecanice a epruvetelor printate	34
4.3.1	Tracțiune	34

4.3.2	Încovoiere	36
4.4	Transferul termic și deformațiile ce apar în timpul procesului de printare 3D.....	38
4.7.	Concluzii	40
CAPITOLUL V	CONTRIBUȚII EXPERIMENTALE PRIVIND ANALIZA PROPRIETĂȚILOR MATERIALELOR BIODEGRADABILE PRINTATE 3D	42
5.1	Determinarea proprietăților mecanice	42
5.1.1	Rezistența la tracțiune a reperelor printate	42
5.1.2	Influența parametrilor tehnologici asupra comportamentului la tracțiune	47
5.1.3.	Optimizarea parametrilor tehnologici în vederea maximizării răspunsurilor mecanice	50
5.1.4.	Rezistența la încovoiere	53
5.1.5.	Rezistența la șoc	55
5.1.6.	Determinarea comportamentului mecanic în regim dinamic	57
5.1.7.	Uzura și coeficientul de frecare	60
5.2	Analiza calorimetrică (DSC).....	64
5.3	Analiza structurii și morfologiei	68
5.3.1.	Analiza de suprafață și de structură pentru probele printate din materiale biodegradabile	68
5.3.2.	Analiză chimică EDX pentru probele printate din materiale biodegradabile	70
5.3.3.	Analiza XRD	73
5.4	Concluzii	74
CAPITOLUL VI	CONCLUZII GENERALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE	81
6.1	Concluzii generale	81
6.2	Contribuții originale	82
6.3	Direcții viitoare de cercetare	83
LISTA	85
LUCRĂRILOR		
ȘTIINȚIFICE		
BIBLIOGRAFIE	86

CAPITOLUL I

STADIUL ACTUAL PRIVIND TEHNOLOGIILE DE FABRICAȚIE ADITIVĂ A MATERIALELOR COMPOZITE

1.1. Introducere

Acum un secol, în Statele Unite ale Americii, belgianul Leo Baekeland punea la punct un material care avea să revoluționeze piața de consum: banalul material plastic, care a început să fie folosit pentru producerea celor mai diverse piese. Însă, după ce s-au conștientizat gravele consecințe ale deșeurilor din plastic asupra mediului înconjurător, au început să se caute soluții cât mai prietenoase, fiind dezvoltate masele plastice bio, adică biodegradabile. Înlocuirea progresivă a produselor pe bază de resurse fosile cu produse pe bază de biomasă este o necesitate pe termen lung pe plan global. Resursele fosile sunt o resursă limitată, iar costul lor este în creștere, în conformitate cu cererea mondială. Utilizarea materiilor prime regenerabile în locul substanțelor petrochimice din industria plastică poate contribui la controlul gazelor cu efect de seră (GES), deoarece aceste materiale exploatează CO₂ atmosferic absorbit de plante în timpul fotosintezei. O altă practică de mediu pozitivă este colectarea separată și reciclarea deșeurilor organice în compost, deoarece compostul încorporează carbonul în sol și menține fertilitatea solului.

Diferența majoră dintre materialele plastice obișnuite și cele biodegradabile este aceea că plasticul biodegradabil este eco-prietenos în comparație cu plasticul tradițional. Un material plastic "biodegradabil" are capacitatea de a se descompune în molecule mai mici și mai puțin poluante, transformare ce are loc datorită micro-organismelor care trăiesc în mediul natural: bacterii, ciuperci, alge etc. Rezultatul acestui proces de transformare trebuie să fie apa, dioxidul de carbon sau metanul. Gazele naturale rezultate din vegetale precum lemnul, pluta sau bumbacul sunt biodegradabile. Aceste produse pot fi solidele biodegradabile în sol, sau lichidele biodegradabile în apă. Plasticul biodegradabil se va descompune atunci când este expus la acțiunea microorganismelor (un ingredient natural, cum ar fi amidonul din porumb sau uleiul vegetal pot fi adăugate pentru a obține acest rezultat). Biodegradarea materialelor polimerice cuprinde alterarea fizică și/sau chimică în structura lor ca și rezultat al efectelor sinergetice a degradării abiotice (precum degradare mecanică, foto-degradarea, degradarea termo-oxidativă, sau degradarea chimică) și degradarea biotică ce implică activitatea biologică a microorganismelor precum bacterii și fungi, [1]. Doi factori majori, condițiile de mediu și caracteristicile polimerului, afectează rata de biodegradare. Factorii de mediu includ temperatura, umezeala, pH-ul, populația microbială și enzimele specifice. Caracteristicile polimerului includ structura tehnică, flexibilitatea lanțului, masa moleculară, cristalinitatea și compoziția copolimerului, [2].

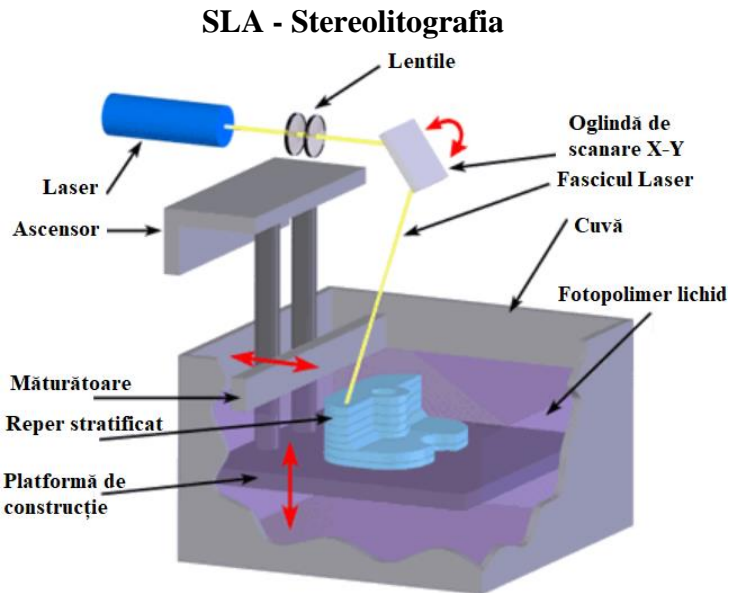
1.2. Principalele tehnologii de prototipare rapidă

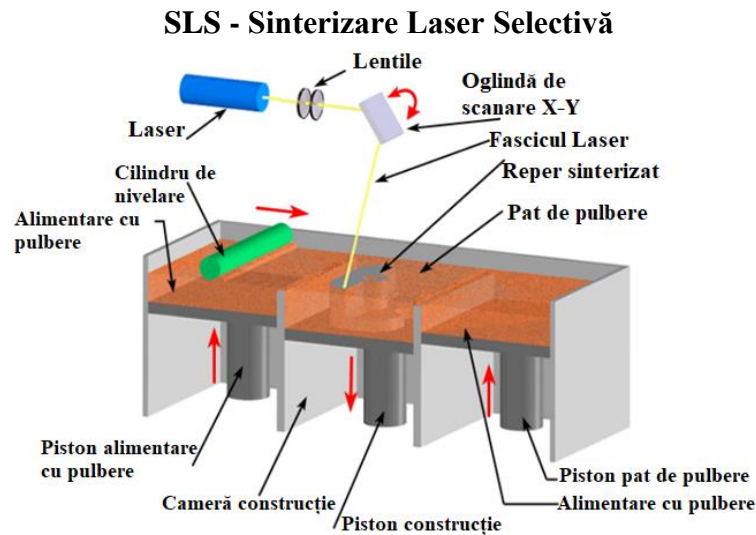
Printarea 3D a devenit în ultimii ani un instrument extrem de util pentru prototiparea rapidă în industria prelucrătoare. Printarea tridimensională nu este o tehnologie cu totul nouă, dar avantajul constă în existența unor imprimante 3D ieftine, cu sursă deschisă, a dus la proliferarea drastică a acestei tehnologii. Prelucrarea 3D poate fi împărțită în mai multe categorii, în funcție de metoda de depunere utilizată de tehnologia de printare: *Fotopolimerizarea VAT* - include tehnologii de prototipare, cum ar fi stereolitografia (SLA), expunerea digitală a luminii (DLP, CDLP), aceasta folosește material plastic pentru a obține părți tăiate fin și o suprafață netedă, fiind utilizate în aplicații biologice, stomatologice și medicale; *Pat de pulbere* - include tehnologii cum ar fi: Sinterizare Laser Selectivă (SLS), tehnologia de Sintetizare (topire) Laser a Metalelor (SLM) și Sinterizarea cu Laser Direct Metalic (DMLS), Topirea cu Fascicul de Electroni (EBM), Pulverizare Multi Jet (MJF), aceste metode de printare utilizează pudră din plastic sau metal pentru a obține piese cu geometrii complexe; *Extrudarea materialului* este reprezentată de metoda Modelare prin Extrudare Termoplastică (FDM) – folosește materiale plastice topite pentru a obține într-un timp scurt prototipuri; *Pulverizare de materiale* - cuprinde pulverizare de materiale, pulverizare de nanoparticule, prin dozarea materialului (DOD) - folosesc materiale plastice, metalice și ceară pentru prototipuri, oferind detalii excelente, precizie înaltă și posibilitatea printării mai multor culori într- un singur obiect; *Pulverizare cu liant* – folosește metale, gipsuri și nisip pentru a obține designuri arhitecturale; *Depunere directă de Energie* cuprinde Forma Netă a Ingineriei Laser (LENS) și Fabricația Aditivă cu Fascicul de Electroni (EBAM) – folosește materiale metalice ideale pentru a repara sau pentru a adăuga materiale la componentele existente, [7, 8].

În tabelul 1.1 sunt prezentate principalele avantaje și dezavantaje ale celor mai utilizate tehnologii de printare 3D.

Este realizată descrierea fiecărui procedeu și sunt date și unele detalii privind: materialele folosite, precizia dimensională obținută, producătorii de echipamente și principalele aplicații industriale.

Tabelul 1.1. Caracterizarea generală a principalelor metode de printare 3D, [3-6]

Schema de printare	Descriere	Detalii
<p>SLA - Stereolitografia</p> 	<p>SLA utilizează o platformă de construcție așezată într-o incintă semitransparentă, umplută cu rășină fotopolimerică lichidă. Odată ce platforma de construcție este scufundată, un fascicul laser cu lumina ultravioletă este direcționat către platformă și sub acțiunea acestuia, rășina se solidifică în straturi succesive, până în momentul în care este obținut modelul 3D.</p>	<p>Proces fizico-chimic: prelucrare cu laser Avantaje & Dezavantaje: + finisare de înaltă calitate; + precizie mare; + transparentă; + flexibilitate; + detaliile fine; + dimensiuni mari ale pieselor; + produse de larg consum; - fragil, neadecvat pentru piese mecanice; - post-procesare - lichide murdare. Material: rășini foto-polimerice (termorezistente) Aplicații: matrițe de injecție ca prototip polimeric, bijuterii, aplicații dentare și medicale, aparate auditive Precizie dimensională: $\pm 0,5\%$ (limită inferioară: $\pm 0,15\text{mm}$) Producători generali: Formlabs, 3D Systems, DWS</p>



Utilizând SLS se pot produce componente din plastic folosind un laser pentru a topi straturi subțiri de pulbere de material, într-un anumit interval de timp. Procesul începe prin răspândirea unui strat inițial de pudră peste platforma de construcție. Secțiunea transversală a părții este scanată și sinterizată de laser, solidificându-se. Platforma de construcție coboară apoi cu o grosime de strat și se aplică un nou strat de pulbere. Procesul se repetă până când se produce un reper solid. Rezultatul acestui proces este un reper complet învelit în pulberea netopită. Reperul printat este îndepărtat din pulbere, curățat și pregătit de utilizare sau pentru o prelucrare ulterioară.

Proces fizico-chimic: topire cu laser (sinterizare)

Avantaje & Dezavantaje:

- + precizie mare;
- + părți funcționale;
- + proprietăți mecanice bune;
- + geometrii complexe;
- + piese de dimensiuni mari;
- timp de execuție mai mare;
- costuri mai mari decât pentru aplicațiile funcționale FDM;
- mărimea și greutatea.

Material: pulberi termo-plastice.

Aplicații: piese funcționale din polimeri, tubulatură complexă (model cu gaură redusă), producție redusă de componente

Precizie dimensională: $\pm 0,3\%$ (limită inferioară: $\pm 0,3\text{mm}$).

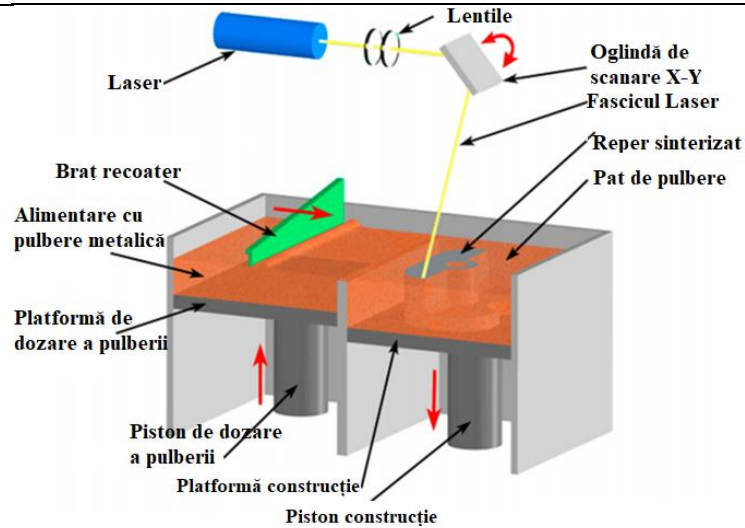
Producători generali: EOS, Stratasys

SLM - Sinterizarea Selectivă cu Laser

Tehnologia SLM produce repere printr-o metodă similară cu

Proces fizico-chimic: topire cu laser
Avantaje & Dezavantaje:

Contribuții la studiul procesului de printare 3D a materialelor biodegradabile



tehnologia SLS. Tehnologia SLM este utilizată în producția de piese metalice, din pulbere complet topită și poate folosi pentru printare doar metale cu un singur component, cum ar fi aluminiul. Dacă se dorește obținerea de piese din aliaje, precum cel de nichel, Ti64, se poate utiliza metoda de printare DMLS -Sinterizarea directă a metalelor cu fascicul laser (Direct Metal Laser Sintering). Metoda de sinterizarea selectivă cu laser necesită structuri de sprijin pentru a compensa tensiunile reziduale generate în timpul procesului de printare. Acest lucru ajută la limitarea probabilității de deformare și colmatare.

+ cele mai puternice reperi funcționale;
+ geometrii complexe;
- dimensiuni mici;
- cea mai costisitoare tehnologie.

Material: pudră metalică

Aplicații: reperi metalice funcționale din industria de aeronautică și automobile, implanturi în stomatologie

Precizie dimensională: $\pm 0,1\%$

Producători generali: EOS, 3D Systems, Sinterit

FDM– Modelare prin Extrudare Termoplasică

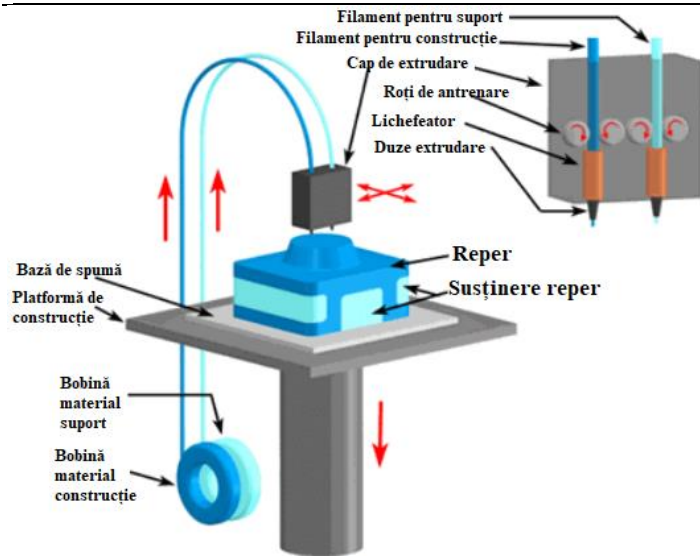
FDM– Modelare prin Extrudare Termoplasică, uneori numită și Fused Filament Fabrication – FFF (Fabricare cu Filament Fuzibil/Topit) este cea mai

Proces fizico-chimic: topit și tratat UV

Avantaje & Dezavantaje:

+ prototipuri rapide;
+ cost redus;
- precizie dimensională limitată pentru

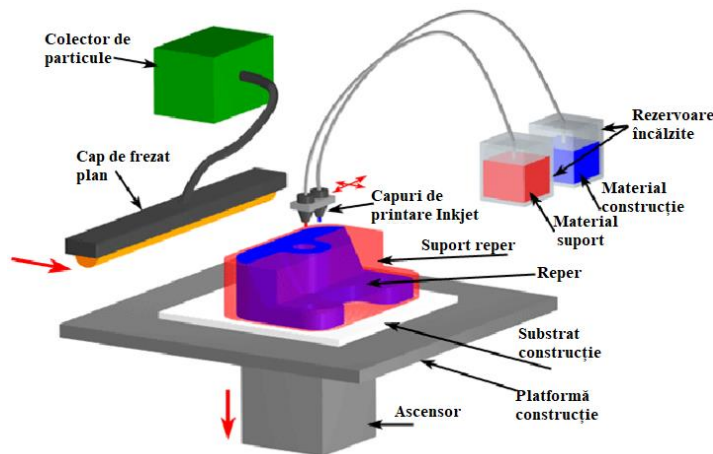
Contribuții la studiul procesului de printare 3D a materialelor biodegradabile



utilizată tehnologie de imprimare tridimensională. Se pot obține piese utilizând fire de material termoplasic în stare solidă. Firul este împins printr-o duză încălzită unde acesta este topit. Imprimanta deplasează în mod continuu duza, amplasând materialul topit în locații precise, urmând o cale prestabilită. Construirea reperelor se face prin depunere strat cu strat de material.

piesele mici;
- calitate de suprafață mai scăzută;
- viteză de printare mai scăzută.
Material: filament termo-plastic
Aplicații: carcase electronice, dispozitive de prindere și fixare, matrițe de injectare
Precizie dimensională: $\pm 0,5\%$ (limită inferioară): $\pm 0,5\text{mm}$
Producători generali: Stratasys, Ultimaker, MakerBot, Markforged

Pulverizare de material



Această metodă este cea mai apropiată metodei de printare tradițională cu cerneală. Lichidul polimer este pulverizat pe platforma de construcție în mod precis, acesta este și întărit respectiv solidificat cu ajutorul luminii ultraviolete. Straturile sunt depuse succesiv până ce obiectul este finalizat. Această metodă de printare necesită construirea unui suport, acesta fiind printat simultan

Proces fizico-chimic: tratat cu lumină UV
Avantaje & Dezavantaje:
+ temperatură ridicată;
+ finisaj de calitate superioară;
+ precizie mare;
+ transparență;
+ printare color și gamă variată de materiale disponibile;
- fragil, neadecvat pentru piesele mecanice;
- cost mai mare decât SLA pentru modelele vizuale.
Material: rășini termo-plastice fotopolime-

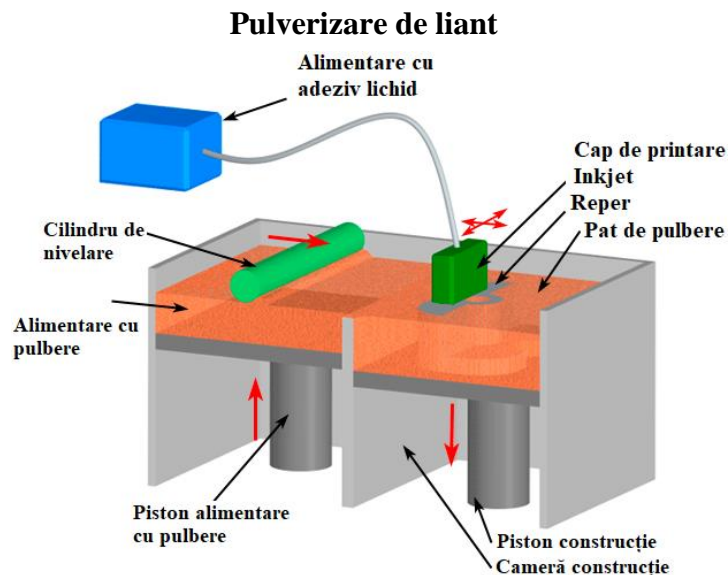
în timpul construcției, dintr-un

material dizolvabil și ușor de îndepărtat în timpul postprocesării.

Aplicații: prototipuri complete color, matrițe de injectare (prototip), matrițe de injecție mici, modele medicale

Precizie dimensională: $\pm 0,1\text{mm}$

Producători generali: Stratasys (Polyjet), 3D Systems (MultiJet)



Pulverizarea cu liant (BJ - Binder Jetting) presupune depunerea unui agent adeziv de legătură peste straturi subțiri de material pulverulent.

Pulberile de material sunt fie pe bază de ceramică (de exemplu sticlă sau gips), fie din metal (de exemplu oțel inoxidabil).

Capul de imprimare se deplasează deasupra platformei de construcție, depunând picături de liant, imprimând fiecare strat într-un mod similar.

Când un strat este complet, patul de pulbere se mișcă în jos și se introduce un nou strat de pulbere în zona de construcție.

Procesul se repetă până când toate

Proces fizico-chimic: alăturare cu agent de lipire

Avantaje & Dezavantaje:

+ cost redus;

+ volume mari de construcție;

+ piese metalice funcționale;

+ finisaj de calitate;

+ precizie mare;

- proprietăți mecanice mai scăzute

comparativ cu fuziunea stratului din pulberi metalice;

- viteză limitată;

- dimensiuni reduse ale pieselor

Material: nisip, gips, pudră metalică

Aplicații: piese metalice funcționale, modele printate color, matrițe din nisip, modele arhitecturale, ambalare, verificare

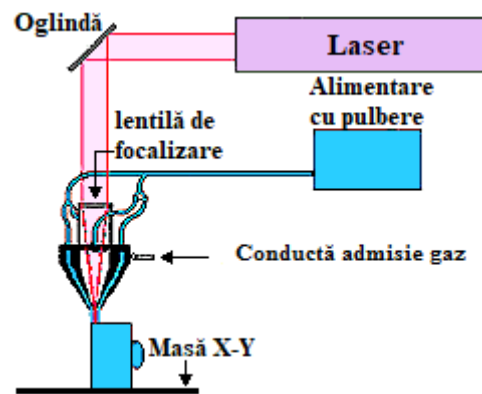
părțile sunt completate. După ergonomia

printare, piesele sunt în stare "brută" și necesită o post-procesare suplimentară înainte de a fi gata de utilizare. Adesea se adaugă un liant pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice ale pieselor, acesta este de obicei un adeziv cianoacrilat (în cazul ceramicii) sau bronz (în cazul metalelor).

Precizie dimensională: $\pm 0,2\text{mm}$ (metal) sau $\pm 0,3\text{mm}$ (nisip)

Producători generali: 3D Systems, Voxeljet (pentru liant ceramic) și ExOne (pentru liant metalic)

LENS Formă Netă a Ingineriei Laser



Inginerie Laser a Formei Nete (LENS – Laser-Engineered Net Shaping) utilizează un cap de depunere, care constă într-un ansamblu ce cuprinde un cap laser, duze de distribuire a pulberilor și tuburi de gaz inert. Pulberea este suflată peste suprafața de construcție împreună cu un gaz (inert) de lucru și topită cu laser.

Proces fizico-chimic: topire cu fascicul de electroni

Avantaje & Dezavantaje:

- + construire de forme dense, pline;
- + utilizată în recondiționări;
- + proprietăți metalurgice corespunzătoare;
- lipsa unui material diferit pentru structurile de sprijin;
- operații post procesare.

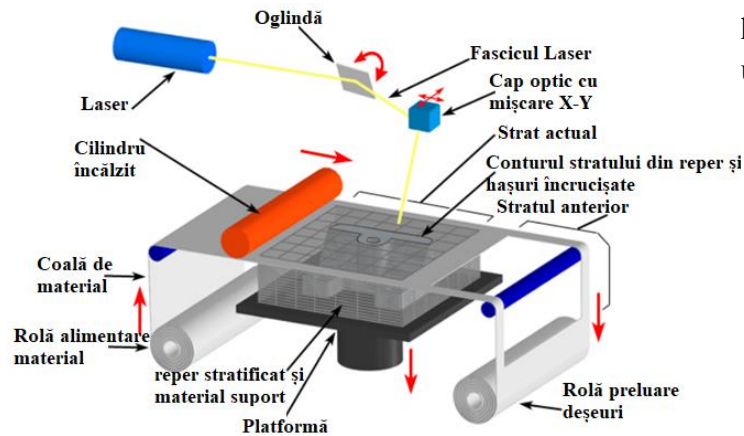
Material: pulbere metalică

Aplicații: lamele de turbine, implanturi metalice complexe, mostre pentru aplicarea implantului medical, repere din industria de apărare.

Precizie dimensională: $\pm 0,02-0,4\text{mm}$

Producători generali: Optomec

LOM Fabricarea Stratificată prin Laminare



Fabricarea Stratificată prin Laminare. (Laminated object manufacturing - LOM) permite obținerea stratificată a reperului 3D din straturi de hârtie sau plastic care sunt lipite împreună, unul peste altul, și decupate cu ajutorul unui cuțit sau al unui laser cu CO₂.

Proces fizico-chimic: încălzire și întărire de polimeri

Avantaje & Dezavantaje:

- + piese de dimensiuni mari;
- + material foarte ieftin (hârtie);
- + rapid și precis;
- + rezistență bună la manipulare;
- + ecologic;
- + nu amenință sănătatea;
- stabilitatea pieselor;
- fum;
- finisaj de suprafață;
- precizie dimensională;
- dificultate la producerea pieselor de tip alezaj;
- operațiuni post-procesare.

Material: compozite, hârtie

Aplicații: piese auto, matrițe de de turnare, unelte injectate din cauciuc silionic.

Precizie dimensională: $\pm 0,2\text{mm}$ (compozite)

sau $\pm 0,4\text{mm}$ (hârtie **Producători generali:**

Helisys Inc., Cubic Technologies, Mcor Technologies Ltd

1.3. Etapele printării 3D

Pașii pentru orice tehnologie de printare 3D sunt identici, după cum urmează:

- a) Realizarea modelului 3D-CAD, care conține un desen complet al unui reper folosind un program și o metodă potrivită pentru o astfel de tehnologie;
- b) Transferul modelului CAD în secțiunea procesor, care în multe cazuri se realizează chiar și prin programul CAD utilizat în modelare;
- c) Modelul este apoi pregătit pentru secționare și construcție;
- d) Execuția fizică a modelului (construcția) depinde de mai mulți factori precum: tipul (pulbere, lichid, solid) și natura materialului; tipul de suport al modelului în timpul execuției; lipirea/adeziunea unui strat de/la stratul anterior;
- e) Curățarea și finisarea modelului;
- f) Operații ulterioare.

Printre avantajele prototipării rapide (RP) pot fi menționate:

- Nu sunt necesare scule speciale pentru execuție;
- Precizie bună;
- Forma piesei poate fi una complexă.

Desigur, există și inconveniente, în special legate de productivitate și de costul consumabilelor.

1.4. Tehnologia Fused Deposition Modeling (FDM)

1.4.1. Etapele tehnologiei de printare FDM

Fazele procesului FDM sunt prezentate în figura 1.1. De asemenea, sunt prezentate detaliat etapele procesului și vulnerabilitățile (pentru fiecare etapă separat) care pot afecta piesa finală.

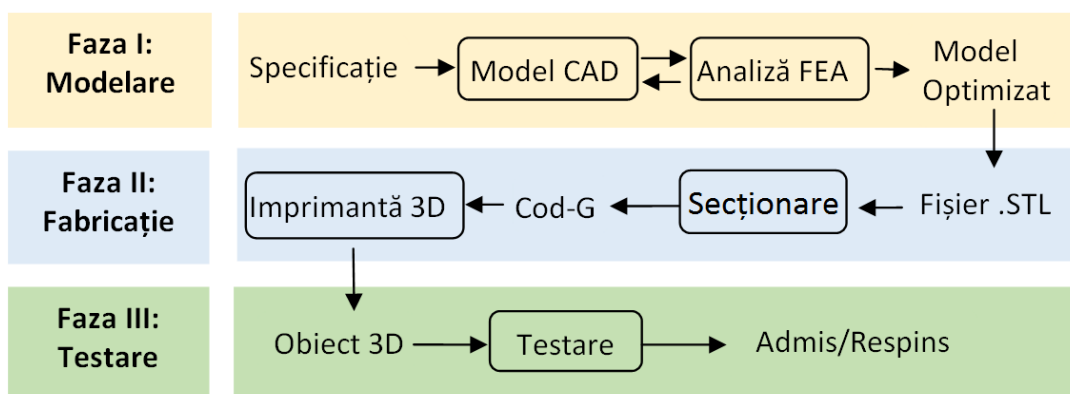


Fig. 1.1. Schița procesului de fabricație FDM, [7]

Modelare: Această fază include proiectarea asistată de calculator (CAD) și analiza cu element finit (FEA), [7, 8].

Fabricație: Modelul este exportat în software-ul specific imprimantei 3D, utilizând formatul Stereolithography (STL). Formatul STL face o secționare a modelului proiectat într-un model realizat din poligoane regulate repetate (triunghiuri). Odată cu sfârșitul acestei etape, modelul este împărțit orizontal în mai multe secțiuni subțiri. Software-ul FDM va utiliza aceste secțiuni care reprezintă contururile 2D (bidimensionale) ale părții 3D (tridimensionale) originale pentru a genera programul procesului care va comanda hardware-ul echipamentului FDM. Fișierul realizat prin secționare este transformat într-un program CN (comanda numerică) pentru imprimanta 3D.

Testarea: Prototipul obținut prin FDM este supus testelor fizice și mecanice pentru a obține informații despre performanța acestuia. Procedura de testare în cazul tehnologiei AM prin metoda FDM este comparabilă cu cea din procesul de fabricație tradițională, însă testele și interpretările rezultatelor obținute devin mai complicate cu creșterea complexității părților, [7, 8].

1.5. Rezultate experimentale din literatura de specialitate

1.5.1. Compararea materialelor pentru printarea 3D în cadrul tehnologiei FDM

Alegerea tipului potrivit de material pentru printarea unui reper devine din ce în ce mai dificilă, deoarece piața de printare 3D înregistrează apariția regulată de materiale noi performante.

În cadrul tehnologiei FDM, materialele PLA (Polylactic acid - Acid polilactic) și ABS (Acrilonitril Butadien Stiren) au fost din punct de vedere istoric cei doi polimeri principali utilizați, dar dominanța lor inițială a fost în cea mai mare parte întâmplătoare, deci nu ar trebui să existe obstacole majore pentru alți polimeri să joace un rol-cheie în viitorul acestei tehnologii. Produsele noi devin mai populare decât polimerii puri și compozitele. Principalii polimeri puri care există pe piață astăzi, PLA, ABS, PET, Nylon, TPU (Flexibil) și PC vor fi analizați pentru a rezuma diferențele semnificative dintre proprietățile lor, figura 1.2, astfel încât utilizatorii să poată lua o decizie rapidă cu privire la polimerul care se potrivește cel mai bine unei aplicații industriale, [9-12].

1.5.2. Metodologia de selecție a materialului

O scurtă prezentare a rezultatelor cercetărilor privind proprietățile materialelor pentru principalii polimeri utilizați în tehnologia FDM în ultimii ani (PLA (Acid polilactic), ABS (Acrilonitril Butadien Stiren), PET (polietilen tereftalat), Nailon 6, TPU (Flexibil) (Poliuretan Termoplast) și PC (Policarbonat)) este prezentată în figura 1.2, [13]

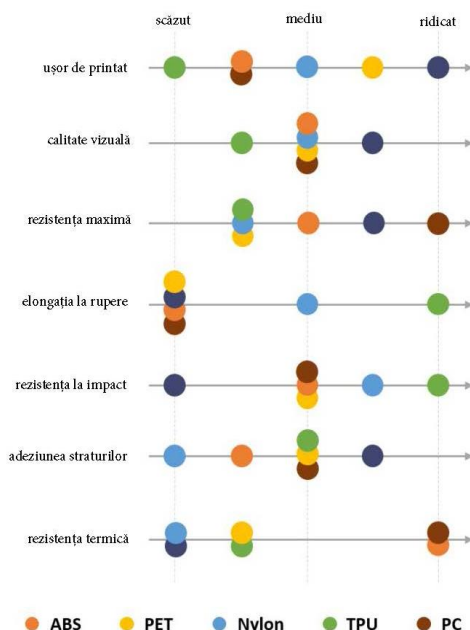


Fig. 1.2. Rezultatele obținute pentru materialele termoplastice comparate, [4, 13]

1.5.3. Principalele aplicații industriale pentru tehnologiile de printare 3D

În general, principalele aplicații industriale pentru tehnologiile de printare 3D sunt, după cum urmează: *industria dentară și medicală*: părți ale corpului uman - un țesut hepatic complet funcțional; o ureche umană; proteze faciale, osoase sau de înlocuire a membrilor, etc. [14]; *construcția (AEC)* - componente de construcție sau clădiri întregi; *mancare*: pentru prepararea de elemente culinare cu o structură sau formă complexă: scoici, prăjituri și gelatină asemănătoare bananei, ciocolată și bomboane, biscuiți, paste și pizza, [14]. *industria autoturismelor* - componente pentru construcția de mașini - interioarele oglinzilor laterale, conductele de aer, etc.; *arhitectură*: crearea în miniatură a unui model sau a unor structuri arhitecturale; *industrie*: crearea de obiecte mici cu o formă sau structură complexă, prototiparea rapidă a unor modele de obiecte; *arheologie*: reconstrucția de artefacte și de fosile; *criminologie*: recrearea obiectelor fizice deteriorate sau incomplete; *cinematografie*: crearea de măști sau costume personalizate; în domeniul artizanatelor: crearea obiectelor decorative, [14]; *în domeniul personal sau de uz casnic*: crearea articolelor personale sau de uz casnic care conțin elemente personalizate; *educație și cercetare* - tehnica de imprimare 3D este folosită în laboratoarele de cercetare ca metodă alternativă de fabricare a componentelor pentru utilizare în experimente; *aerospace*: piese de schimb pentru avioane; transformarea solului extraterestrial în părți imprimabile; *militar*: arme de foc - pistoale de plastic; calculatoare și roboți - laptopuri și alte computere; *artă industrială și bijuterii* - produse cum ar fi modele personalizate de artă și păpuși, sau ca artă consumabilă, cum ar fi ciocolată imprimată 3D; *bijuterii*; *modă* - încălțăminte, îmbrăcăminte, ochelari, [14]; *3D selfies* - aceste modele sunt de asemenea cunoscute sub numele de portrete 3D, figurine 3D sau figurine mini-me.

Din punctul de vedere al tehnologiei FDM principalele aplicații industriale sunt: piese și subansamble rezistente pentru testare funcțională, [14], design conceptual, modele de prezentare și marketing, piese de detaliu pentru aplicații alimentare sau medicale, subansamble din plastic pentru aplicații la temperaturi înalte, producții de serie foarte mică, aplicații medicale de ingineria țesuturilor, [15], implantul bio-medical (șold), [16], prototipare rapidă a pieselor și sculelor de mici dimensiuni, modele arhitecturale, [9, 17], jucării, [10], etc.

1.5.4. Efectul parametrilor de proces asupra proprietăților mecanice pentru PLA

În cadrul tezei de doctorat au fost prezentate din literatura de specialitate doar rezultatele referitoare la materialul PLA, întrucât acesta este cel mai utilizat material biodegradabil în printarea 3D, pentru metoda FDM.

Principalele rezultate din literatura de specialitate referitoare la printarea 3D a materialelor plastice și biodegradabile sunt prezentate sintetic în tabelul următor. Rezultatele sunt pentru PLA cu referire la proprietățile mecanice, termice, electrice și de structură.

În acest studiu s-a utilizat *firul comercial SMARTFIL PLA* fabricat de Smart Materials 3D, [11] cu un diametru de 1,75 mm. Valorile tipice ale principalelor proprietăți mecanice ale materialului PLA produs de tehnologia FDM, [12,18] sunt prezentate în tabelul 1.2.

Tabelul 1.2. Proprietățile mecanice pentru materialul PLA fabricat cu tehnologia FDM, [12, 18]

Proprietăți PLA	Valori
Rezistența la tracțiune	15,5–72.2 (MPa)
Modulul de elasticitate la tracțiune	2,020–3,550 (GPa)
Elongația la rupere	0,5–9,2 (%)
Rezistența la încovoiere	52–115,1 (MPa)
Modulul de elasticitate la încovoiere	2,392–4,930 (GPa)

Metodologia experimentală: Epruvetele pentru încercarea la tracțiune din PLA au fost obținute cu ajutorul imprimantei 3D WitBox 3D dezvoltată de BQ, [19], și au fost aplicate standardele ASTM D638, [20] și D790,[21] pentru testarea la tracțiune și respectiv de încovoiere.

Dimensiunile principale ale eșantioanelor/probelor sunt prezentate în figura 1.8.

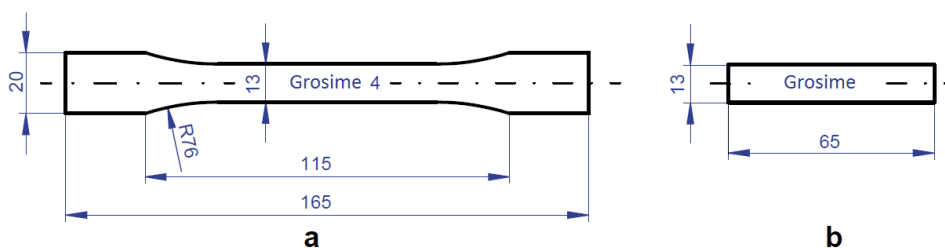


Fig. 1.8. Epruvete standard pentru testare mecanică. (a) probă pentru tracțiune. (b) probă pentru încovoiere în trei puncte, [20, 21]

Tabelul 1.3 prezintă parametrii procesului FDM utilizați în cercetarea experimental, luându-se în considerare trei orientări ale epruvetelor, figura 1.4(a): Plan (F) și pe-muchie (O), unde depunerea firelor este poziționată pe aceeași direcție cu direcția de printare și (U) vertical în care straturile au fost depuse perpendicular pe direcția de printare, [22].

Tabelul 1.5. Parametrii de proces și nivelurile acestora, [22]

Parametru	Valoare
Orientarea construcției	plat (F), pe muchie (O), vertical (U)
Grosimea stratului (mm)	Lt = {0,06; 0,12; 0,18; 0,24}
Viteza de umplere (mm/s) debitul (mm ³ /s)	Fr = {20(1,9), 50(4,8), 80(7,7)}

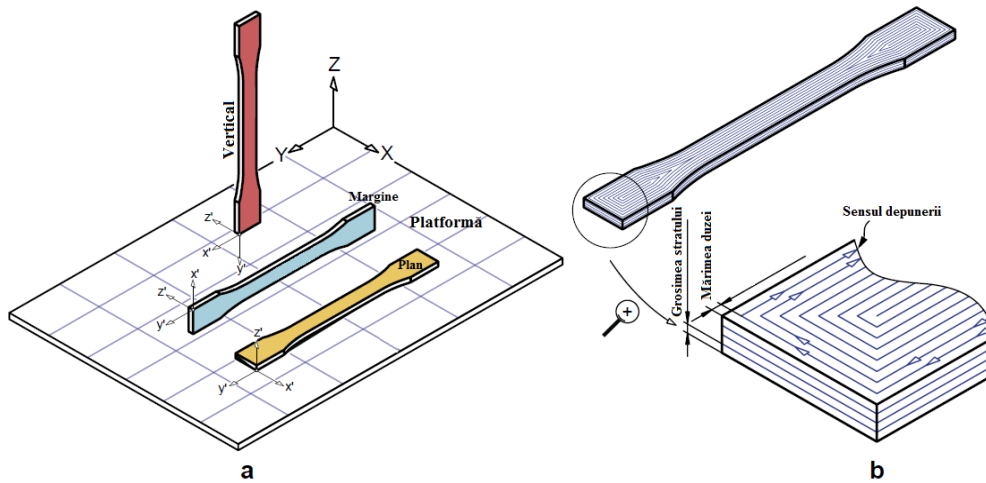
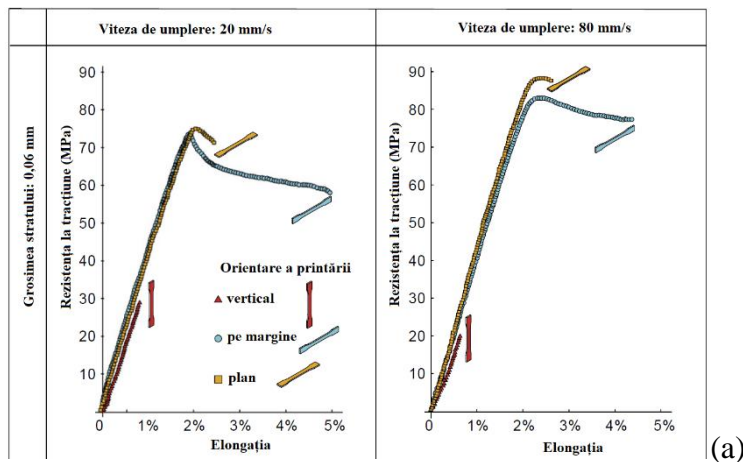


Fig. 1.4. Parametrii procesului: a) orientarea construcției; b) grosimea stratului și perimetrul depunerii, [22]

În continuare sunt prezentate diferite rezultate privind efectul orientării epruvetei, a grosimii stratului depus și a vitezei de umplere asupra proprietăților mecanice ale probelor din PLA. Figura 1.5 prezintă curbele de rezistență-alungire pentru probele încercate la tracțiune având în vedere două grosimi de strat, 0,06mm și 0,24mm, respective două viteze de umplere, 20mm/s și 80 mm/s.



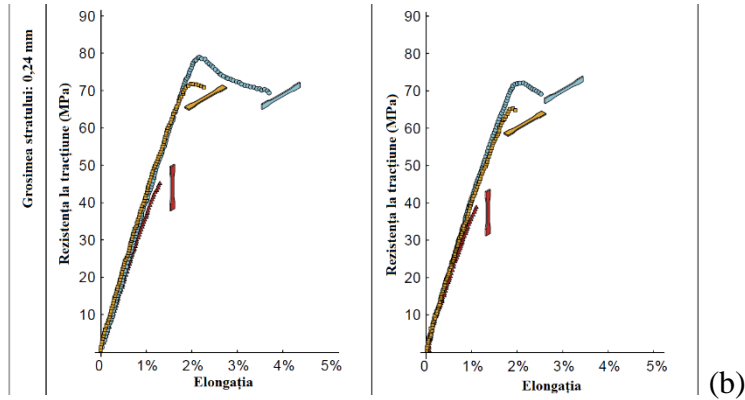


Fig. 1.5. Curbele rezistență-alungire medii pentru probele testate la tracțiune în condiții de printare diferite: a) grosimea stratului de 0,06mm; b) grosimea stratului de 0,24mm, [38]

Curbele de rezistență-alungire pentru probele testate la încovoiere luând în considerare aceleași grosimi de strat (0,06mm și 0,24mm) și aceleași viteze de umplere (20mm/s și 80mm/s) sunt prezentate în figura 1.6.

Rezistența la tracțiune în funcție de grosimea stratului la diferite viteze de umplere (20, 50, 80mm/s) este prezentată în figura 1.7(a) iar rezistența la tracțiune în funcție de tipul de orientare a printării este prezentată în figura 1.7(b).

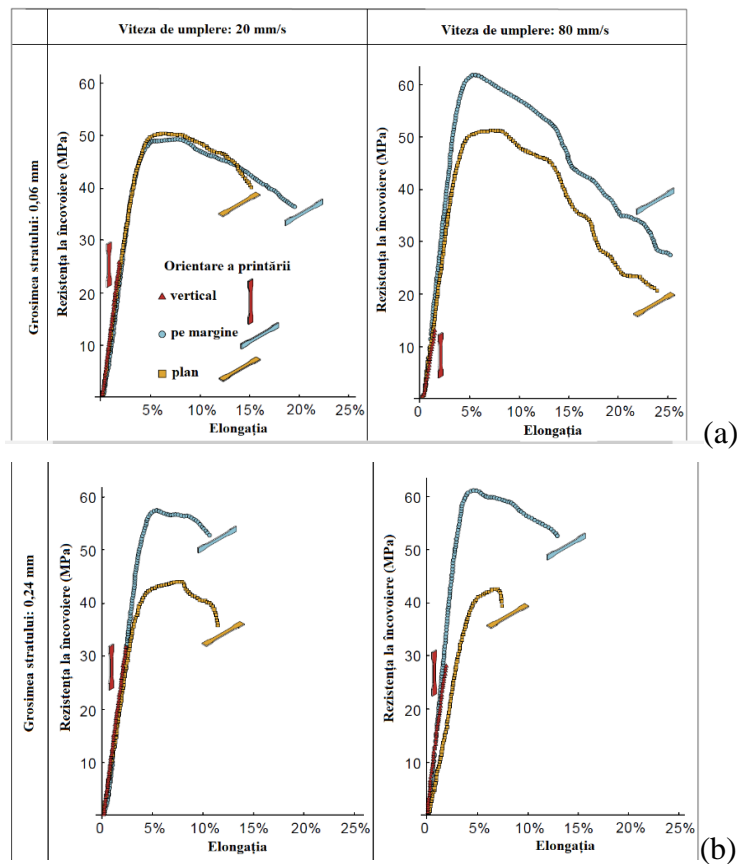


Fig. 1.6. Curbele rezistență-alungire medii pentru probele testate la încovoiere în condiții de printare diferite: a) grosimea stratului de 0,06mm; b) grosimea stratului de 0,24mm, [22]

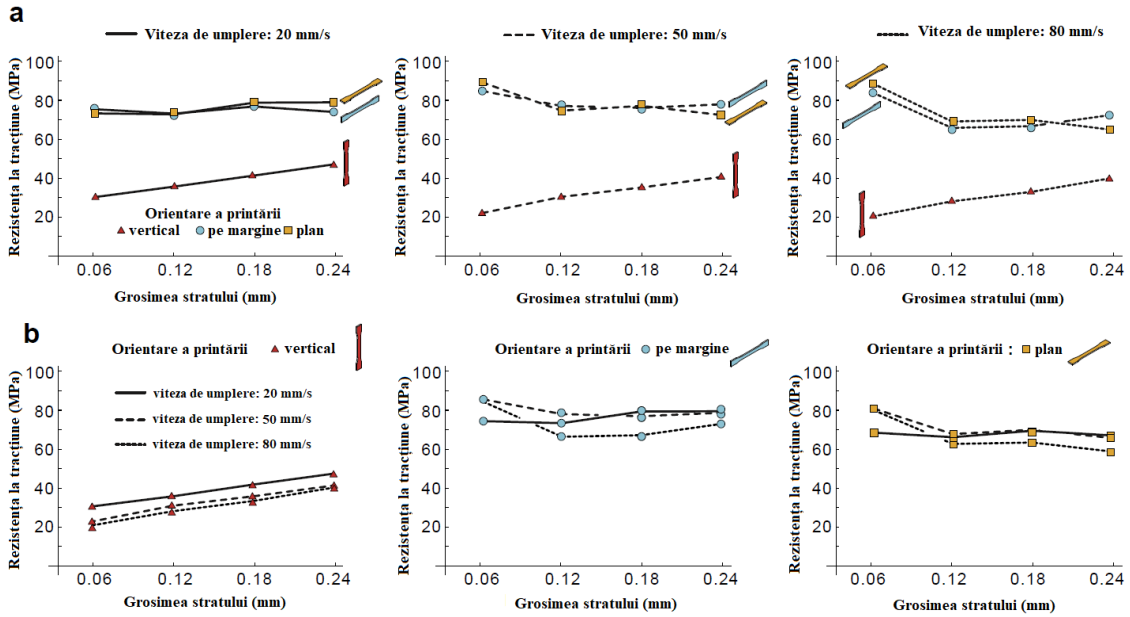


Fig. 1.12. Rezistențele la tracțiune medii în funcție de grosimea stratului: (a) pentru diferite viteze de umplere, (b) funcție de tipul de orientare a printării, [22]

Rezistența la încovoiere în funcție de grosimea stratului la diferite viteze de umplere (20, 50, 80mm/s) este prezentată în figura 1.8(a) iar rezistența la încovoiere în funcție de tipul de orientare a printării este prezentată în figura 1.(8)b.

Aceste rezultate au fost în concordanță cu studiile anterioare în care probele au fost supuse la tracțiune de-a lungul axei lor longitudinale, având ca rezultat reducerea deformabilității probelor și rigiditatea crescută, [18, 23-26].

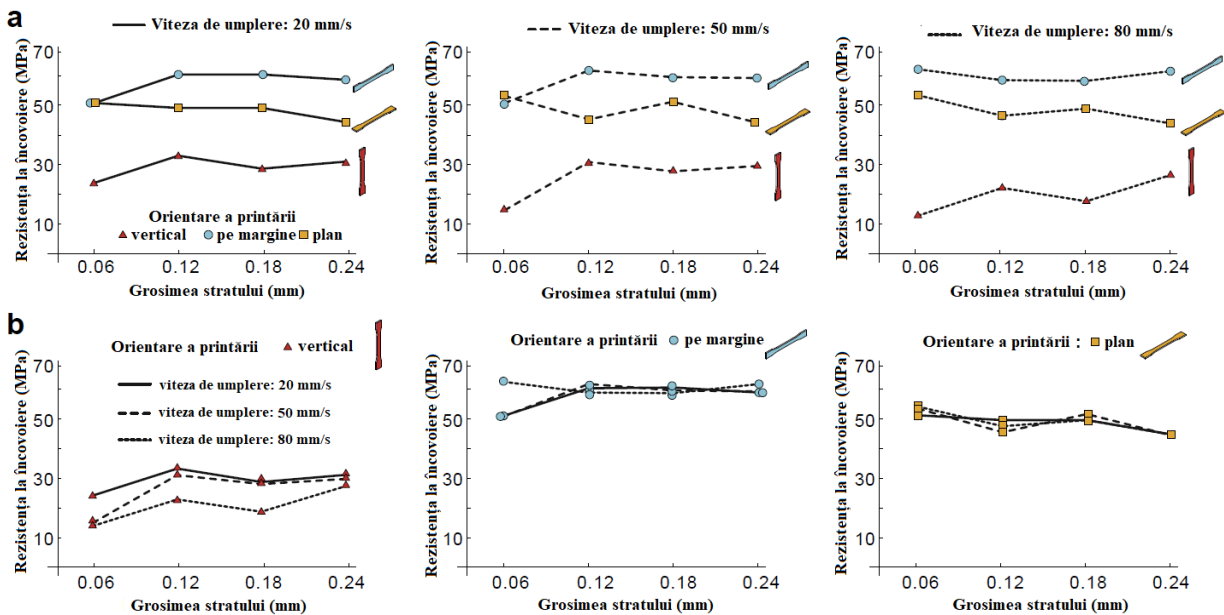


Fig. 1.8. Rezistențele la încovoiere medii în funcție de grosimea stratului: (a) pentru diferite viteze de umplere, (b) funcție de tipul de orientare a printării, [22]

1.5.5. Efectul parametrilor de proces asupra proprietăților mecanice pentru PLA ranforsat cu fibre continue

Preocupările recente ale cercetătorilor pe plan mondial în domeniul printării 3D fac referire și la ranforsarea cu fibre continue a materialelor polimerice. Aceasta se explică prin faptul că materialul compozit obținut prezintă o creștere semnificativă a proprietăților mecanice în comparație cu compozitele ranforsate cu fibre discontinue, [27]. Matsuzaki, Ueda [28] este autorul unei tehnici pentru impregnarea în duze a fibrei continue și a matricei termoplastice. Astfel, firul și fibra de rășină au fost topite separate și amestecate în capul de printare, amestecul fiind apoi printat pe suprafața de lucru. Capul de printare și impregnarea fibrelor continue sunt prezentate în figura 1.9.

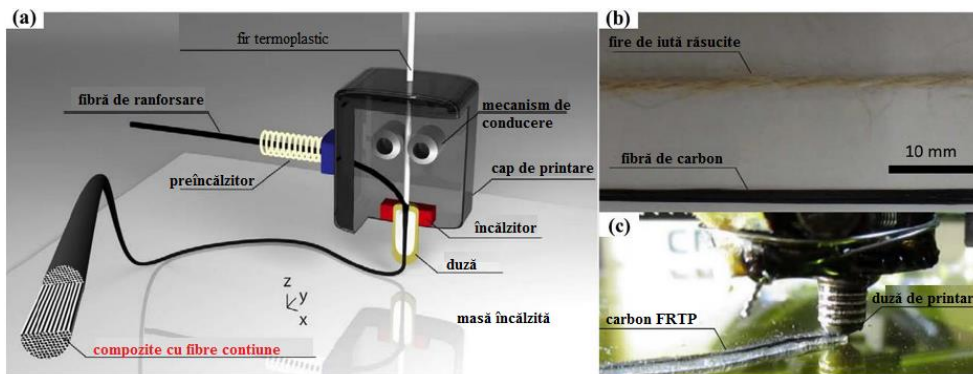


Fig. 1.9. Procesul FDM în cazul compozitelor ranforsate cu fibre continue prin impregnarea în duză; (a) vedere generală; (b) tipuri de fibre folosite; (c) imagine din zona de lucru, [28]

De asemenea, *fibrele de carbon și fibre naturale de iută* au fost folosite ca ranforturi. Superioritatea compozitelor fibroase continue față de ranforsarea cu fibră scurtă și alte metode de printare 3D pot fi observate în figura 1.10.

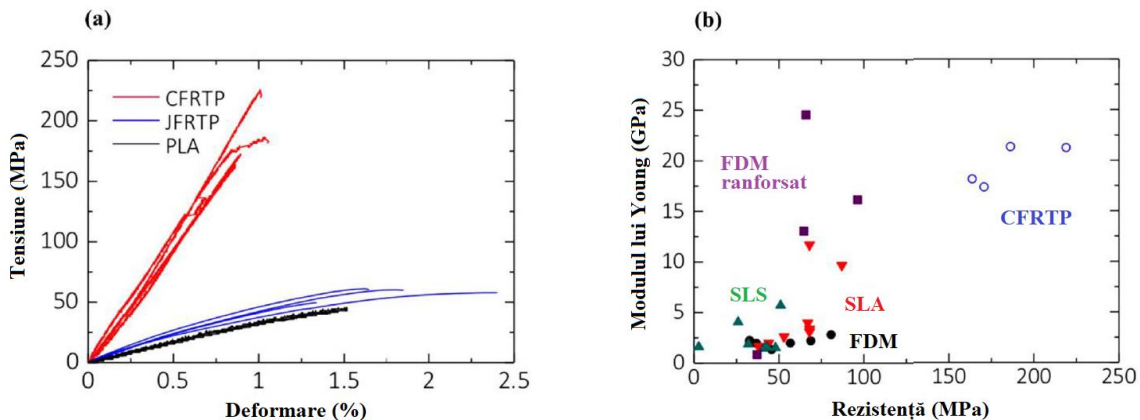


Fig. 1.10. (a) curbele tensiune-deformare a PLA, termoplastic ranforsat cu fibră de carbon unidirecțional (CFRTP) și termoplastic ranforsat cu fibră de iută unidirecțional; (b) Modulul lui Young și rezistența compozitului cu fibre de carbon continue versus compozite fabricate prin FDM și SLS, SLA comerciale, și printarea 3D FDM, [28]

Namiki, Ueda [29] a implementat aceeași tehnică (figura 1.4) pentru obținerea pieselor compozite din acid polilactic (PLA) ranforsat cu fibră de carbon. Rezistența la rupere a PLA ranforsată cu fibră de carbon continuă, prin FDM, raportată de Li, Li [30], poate ajunge până la 91 MPa, în timp ce în cazul fibrelor de carbon scurte este de numai 68 MPa. Legătura slabă dintre PLA și fibra de carbon [31] poate afecta în mod semnificativ proprietățile mecanice ale compozitelor obținute prin această metodă. Însă, modificarea de suprafață a fasciculului de fibre de carbon cu *diclorură de metilen și particule PLA* [30] a îmbunătățit aderența și a sporit rezistența la întindere și încovoiere.

Figura 1.11 prezintă rezistența maximă la tracțiune și la încovoiere a PLA-ului pur, a fibrelor de carbon-PLA și a fibrelor modificate de carbon-PLA (liniile negre punctate). Cercurile verzi din figura 1.11(a) indică diferite faze ale procesului de tracțiune, și anume încărcarea materialului PLA între dispozitivul de fixare și proba de testare la începutul încercării și o ușoară scădere a pantei curbei datorită dezlipirii interfeței matrice-fibră. Cercurile marcate din figura 1.11(b) semnifică procesul de schimbare a încărcăturii de la rășină la fibră la începutul încercării. Următorul cerc din figura 1.11(b) arată elongația plastică a lanțurilor de polimeri PLA care continuă să suporte sarcina după ruperea fibrelor de carbon. Tian, Liu [32] a efectuat o analiză sistemică a interfeței și a performanței reperelor printate din *compozite PLA ranforsate cu fibre de carbon continue* și efectul parametrilor de proces asupra temperaturii și presiunii în proces.

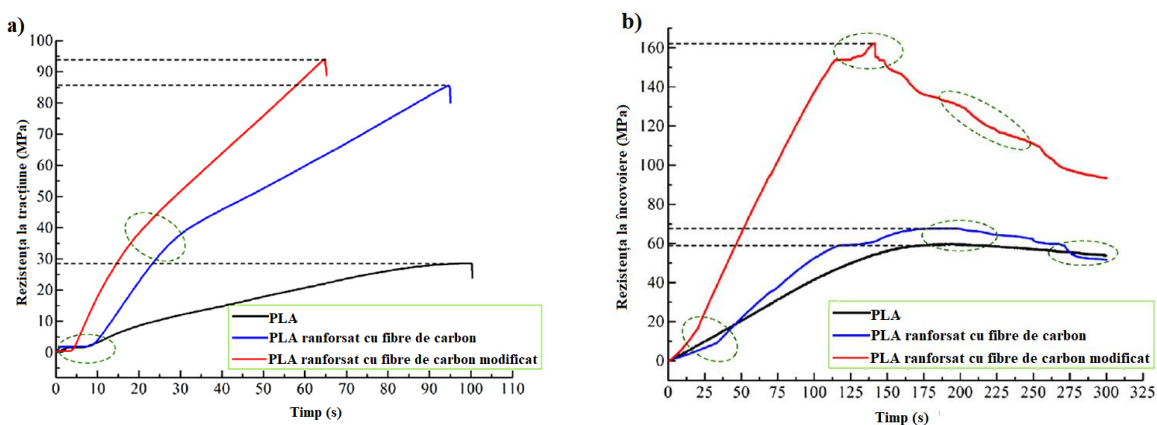


Fig. 1.11. Proprietățile mecanice ale fibrei de carbon modificate cu ranfort cu soluție de diclorură de metilen, comparativ cu ranforsare normală cu fibră de carbon și PLA pur; liniile punctate negre indică rezistența maximă și regiunile înconjurate de verde reprezintă diferite faze ale procesului de tracțiune și încovoiere. (a) rezistența la tracțiune; (b) rezistența la încovoiere, [30]

1.5.6. Concluzii

Fabricația aditivă cunoscută și sub denumirea de „imprimare 3D” sau „prototipare rapidă” este o metodă de fabricație actuală (în comparație cu metodele de fabricație clasice) unde un strat de material este depus la un moment dat (succesiv) până la obținerea unui produs finit. Stadiul actual

face referire în deosebi la metoda de prototipare FDM și diferite tipuri de teste realizate în vederea determinării proprietăților celui mai utilizat material biodegradabil în printarea cu fir, PLA-ul. Avantajele tehnologiei FDM împreună cu costul, calitatea produselor, funcționalitatea și timpul de fabricație sunt continuu optimizate și adoptate de tot mai multe companii, institute de cercetare și consumatori.

Luând în considerare informațiile prezentate în cadrul acestui capitol se pot desprinde următoarele concluzii privind printarea epruvetelor:

- Ca o observație generală, orientarea „pe muchie” poate fi aleasă pentru o performanță mecanică optimă în termeni de rezistență, rigiditate și ductilitate.

- Dacă se dorește un comportament ductil cu timp de imprimare optim, rezistență și rigiditate trebuie avute în vedere următoarele:

a) Se recomandă o grosime mai mare a stratului și o viteză de depunere redusă pentru orientare „verticală” și „pe muchie”.

b) Este recomandată o grosime a stratului mai mică și valori mari ale vitezei de depunere pentru poziționarea „pe muchie” și „plană”.

- Dacă se dorește un timp minim de imprimare: se recomandă o grosime mai mare a stratului și valori mari ale vitezei de printare. Deși nu este o descoperire nouă, analiza a subliniat că în această situație a fost observată o ușoară reducere din punct de vedere al rezistenței și rigidității (comportament fragil).

Lipsa rezultatelor din cercetării științifice privind studiile potențialelor variabile, cum ar fi materialul de construire, temperatura extruderului, zona exterioară a reperului etc., subliniază necesitatea unor cercetări în aceste direcții pentru a îmbunătăți înțelegerea setărilor optime și comportamentul pieselor prototipate 3D din punct de vedere mecanic.

Ranforsarea materialului PLA cu fibre folosind tehnologia FDM îmbunătățește semnificativ proprietățile mecanice ale pieselor obținute prin printare 3D. În ceea ce privește ranforsarea cu fibre continue a materialului PLA, metoda de ranforsare obișnuită a fost îmbunătățită, prin urmare, fabricația aditivă prin extrudare de material, este mai aproape de utilizarea ei în diferite industrii de producție. Una dintre aceste îmbunătățiri constă în amestecarea fibrelor de carbon continue în capul de imprimare al echipamentului, îmbunătățind astfel aderența matricei PLA cu fibre.

Tehnologia FDM devine din ce în ce mai adoptată de institutele de cercetare, companii și consumatori datorită avantajelor ei în ceea ce privește costurile, calitatea produselor, funcționalitatea și timpul de fabricație.

CAPITOLUL II

OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT ȘI METODOLOGIA CERCETĂRII

2.1. Obiectivele tezei de doctorat

Cercetările teoretice și experimentale din cadrul tezei de doctorat, au fost orientate spre printarea 3D a materialelor biodegradabile. Astfel, s-au efectuat simulări cu ajutorul metodei elementelor finite, rezultatele fiind comparate cu cele experimentale pentru printarea 3D a unui număr de zece materiale biodegradabile. Pentru materialul Arboblend V2 Nature, produs de compania Tecnaró sub formă de granule, s-a obținut firul de printare utilizând extruderul NozTech existent în cadrul laboratorului de Mecanică Fină și Nanotehnologii, Facultatea Construcției de Mașini și Management Industrial.

Obiectivele urmărite în cadrul tezei de doctorat fac referire la printarea 3D a materialelor biodegradabile și în mod special la determinarea proprietăților mecanice, comportamentului termic, tribologic și mecano-dinamic, după cum urmează:

- ✓ Fundamentarea tehnico-științifică a temei de cercetare: se va realiza un studiu la nivel național și internațional privind fabricația aditivă a materialelor plastice biodegradabile. De asemenea, vor fi urmărite tehnologiile de fabricație cu accent pe metoda FDM. Vor fi stabilite avantajele și dezavantajele reperelor obținute din materiale biodegradabile prin printare 3D și de asemenea se va justifica necesitatea înlocuirii materialelor plastice convenționale cu cele biodegradabile;
- ✓ Stabilirea metodologiei de cercetare și a planului experimental în vederea satisfacerii unor criterii precum: facilitatea achiziției datelor; minimizarea numărului de încercări și a prețului experimentării; furnizarea celei mai bune precizii posibile;
- ✓ Modelarea și printarea 3D a epruvetelor conform planului experimental propus. Parametrii de proces luați în calcul vor fi: orientarea epruvetei pe masa de lucru (plan și pe muchie), viteza de printare a zonei de umplere și grosimea stratului depus, acestea variind pe două niveluri;
- ✓ Modelarea și simularea privind răspunsul mecanic al epruvetelor la diferite tipuri de încercări (tracțiune și încovoiere) transferul termic și deformațiile în timpul procesului de printare;
- ✓ Determinarea influenței parametrilor de printare asupra proprietăților mecanice de bază și asupra structurii epruvetelor, în scopul obținerii parametrilor optimi de printare care să conducă la maximizarea proprietăților mecanice ale materialelor analizate;
- ✓ Determinarea ecuațiilor de regresie pentru caracteristicile mecanice în funcție de parametrii tehnologici de printare;
- ✓ Ranforsarea materialului biodegradabil Arboblend V2 Nature cu materialul biodegradabil Extrudr BDP Pearl și obținerea firului din materialul nou rezultat. Ranforsarea s-a realizat în

vederea îmbunătățirii proprietățile mecanice și de structură ale materialului dar și pentru a îmbunătăți procesul de printare al acestuia;

- ✓ Justificarea posibilității de înlocuire în diverse domenii industriale a reperelor din materiale plastice cu cele din diferite materiale biodegradabile precum PLA, HD PLA Green, Impact PLA Gray, Extrudr Green-TEC Anthracite, Extrudr BDP Pearl, bioFila Linen, bioFila Silk, Fiber Wood, Arboblend V2 Nature și Arboblend V2 Nature ranforsat cu Extrudr BDP Pearl;
- ✓ Vor fi realizate determinări/analize/cercetări privind: comportamentul mecanic (rezistența la tracțiune, rezistența la încovoiere, rezistența la șoc, analiza mecano – dinamică, proprietățile tribologice (coeficient de frecare, uzură), analiza structurală și de suprafață;
- ✓ Studiul rezultatelor obținute în urma calorimetriei cu scanare diferențială (DSC) cu scopul de a obține informații cu privire la tranzițiile termice ale probelor din fir extrudat și epruvetelor obținute prin printare 3D, metoda FDM. Studiul furnizează informații calitative și cantitative cu privire la modificările fizice și chimice care implică procese endoterme, exoterme sau modificări ale capacității de căldură: topire (temperatură, timp), tranziții solid-solid, de exemplu tranziția vitrosă, stabilitate termică, căldură specifică etc;
- ✓ Confirmarea compoziției biodegradabile a materialelor studiate, a structurilor chimice prin analizele XRD și EDAX;
- ✓ Adeziunea straturilor depuse în mod succesiv se va evidenția prin analiza microscopică electronică (SEM).

2.2. Analiză sistemică a procesului de printare 3D

În vederea identificării parametrilor implicați în procesul de prototipare rapidă, s-a realizat o analiză sistemică, care urmărește influențele dintre parametrii de intrare și parametrii de ieșire ai procesului, figura 2.1.

Potrivit unor studii din literatura de specialitate [33-39] parametrii de intrare care influențează în mod semnificativ caracteristicile reperelor obținute prin printare 3D sunt: numărul *straturilor exterioare* (shell), *gradul de umplere*, *tipul de umplere*, *grosimea stratului depus*, *orientarea epruvetei*, *temperatura de printare*, *viteza de printare a zonei de umplere*, *materialul*, etc.

Conform analizei sistemice, se apreciază că parametrii de printare care afectează, influențează în mod semnificativ calitatea și funcționalitatea unui reper utilizat în aplicații ce implică diverse solicitări mecanice sunt *orientarea epruvetei pe masa de printare*, *grosimea stratului depus*, *viteza de printare a zonei de umplere*. Acești parametri de printare vor fi luați în considerare și în momentul planificării planului experimental de lucru al tezei de doctorat.

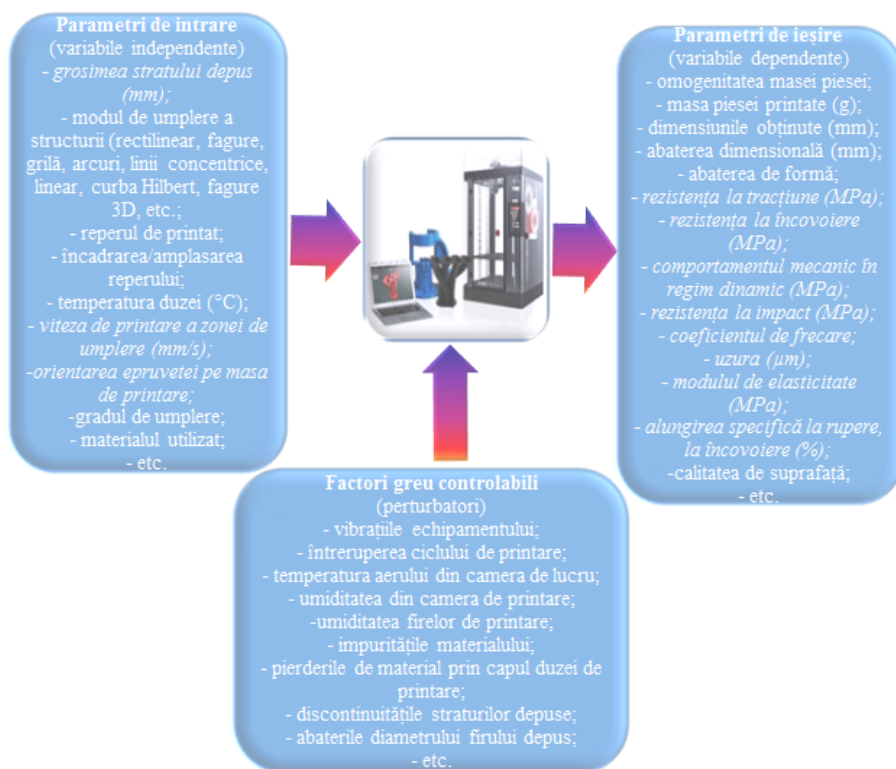


Fig. 2.1. Factorii procesului de printare 3D

2.3. Planul experimental factorial

Experimentele factoriale investighează efectele unui anumit număr de factori de intrare asupra răspunsului de ieșire al unui proces. Planificarea experimentală factorială, reprezintă o metodă prin care se stabilesc valorile parametrilor de intrare și numărul de experimente necesare analizei influenței acestor parametri asupra răspunsului de ieșire. Pe baza planului experimental se desfășoară experimentele care vor genera răspunsul/răspunsurile de ieșire.

Într-un experiment factorial, sunt analizate efectele variației nivelurilor unor parametri care afectează rezultatul procesului. Fiecare încercare completă sau replicare a experimentului ia în considerare toate combinațiile posibile ale diferitelor niveluri ale parametri. Planificarea factorială eficientă asigură faptul că un număr cât mai mic de experimente sunt realizate pentru a oferi cantitate maximă de informații privind modul în care variabilele de intrare afectează rezultatul unui process, [40-42].

Pentru determinarea influenței parametrilor se va utiliza aplicația MiniTab care necesită parcurgerea următoarelor etape:

1. Introducerea valorilor observate din efectuarea experimentelor;
2. Considerarea modelului trei factori (A, B, C) și cu cele trei interacțiuni (AB, BC și CA);
3. Analiza varianței factorilor și obținerea constantei și a coeficienților modelului liniar generalizat.

4. Eliminarea din model a factorilor și a interacțiunilor cu influență nesemnificativă din punct de vedere statistic din modelul liniar generalizat.
5. Analiza varianței factorilor și obținerea constantei și a coeficienților noului model liniar generalizat.
6. Ierarhizarea factorilor și interacțiunilor acestora după influența exercitată asupra răspunsului urmărit prin experiment. Evidențierea sensului influențelor – dacă sunt direct proporționale sau invers proporțional cu răspunsul.

Cercetărilor experimentale din cadrul tezei de doctorat s-au desfășurat după un program factorial complet de tip 2^3 (8 experimente), în care factorii luați în considerare au fost: grosimea stratului depus, viteza de printare a zonei de umplere și orientarea epruvetei pe masa de printare. Cele două niveluri pentru cei trei factori de intrare sunt redate în tabelul 2.2 care prezintă planul factorial complet utilizat pentru printarea reperelor.

Tabelul 2.3. Planul experimental complet

Nr. Exp.	Parametri de intrare		
	Grosimea stratului depus	Viteza de printare a zonei de umplere	Orientarea epruvetei pe masa de printare
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1
4	-1	+1	+1
5	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1
7	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1

2.4. Concluzii

Pentru realizarea planului experimental (factorial) se va folosi metoda ANOVA cu scopul de a evidenția cantitativ efectele parametrilor de intrare asupra parametrilor de ieșire.

Potrivit unor studii anterioare din literatura de specialitate și nu numai, au fost selectați trei parametri de intrare (viteza de printare a zonei de umplere, orientarea epruvetei pe masa de printare și grosimea stratului depus) fiecare dintre aceștia având două niveluri de variație.

CAPITOLUL 3

ECHIPAMENTE ȘI METODE DE ANALIZĂ UTILIZATE LA OBȚINEREA PIESELOR DIN MATERIALE BIODEGRADABILE PRIN PRINTARE 3D

3.1 Echipamente pentru obținerea firelor și a epruvetelor prin printare 3D din materiale biodegradabile

În cadrul acestei teze de doctorat au fost utilizate două imprimante 3D, tabelul 3.1, ce se află în cadrul Universității Tehnice “Gheorghe Asachi” din Iași, Facultatea Construcții de Mașini și Management Industrial, Laboratorul de Tehnologii de Mecanică Fină și Nanotehnologii, laborator cu certificare CERTIND și Recertificare ESYD Grecia.

Tabelul 3.1 Echipamente pentru extrudare și printare 3D/ obținere fir și epruvete/repere

Noztek Touch & Touch HT



Utilizare în cadrul tezei: obținerea firelor din materiale biodegradabile și din materiale biodegradabile ranforsate.

Imprimanta Raise3D Pro2Plus



Utilizare în cadrul tezei: Printarea epruvetelor de tracțiune, încovoiere, impact, analiză dinamică în regim dinamic.

Imprimanta Tiertime UP 2 mini



Utilizare în cadrul tezei: Printarea reperelor roată melcată din materialele biodegradabile propuse spre studiu.

3.2 Echipamente utilizate la determinarea proprietăților mecanice

Testările mecanice au fost realizate pe echipamente din cadrul Universității Tehnice “Gheorghe Asachi” din Iași, Facultatea Știința și Ingineria Materialelor și Facultatea de Mecanică, Universitatea din Monterrey, Mexic, Departamentul de Inginerie și în cadrul SC ICEFS COM S.R.L. Săvinești, Neamț. Aceste echipamente sunt prezentate în tabelul 3.2.

Tabelul 3.2. Echipamente utilizate la determinarea proprietăților mecanice

Mașina de testare universală Instron 3382



Utilizare în cadrul tezei: testarea la tracțiune a epruvetelor din materiale biodegradabile, conforme dimensional ISO 527-2.

Mașina de testare universală WDW-50



Utilizare în cadrul tezei: pentru determinarea rezistenței la încovoire a epruvetelor printate din materiale biodegradabile.

T-11 Elevated Temperature Pin-On-Disk Testing Machine for Tribotesting of Lubricants and Engineering Materials



Utilizare în cadrul tezei: pentru determinarea coeficientului de frecare și a rezistenței la uzură.

CHARPY Impact Tester



Utilizare în cadrul tezei: pentru determinarea rezistenței la impact a probelor prototipate din materiale biodegradabile.

Echipament DMA 242 Artemis NETZSCH



Utilizare în cadrul tezei: pentru determinarea comportamentului mecanic în regim dinamic a epruvetelor din materiale biodegradabile.

3.3. Echipamente pentru analiza proprietăților termice și de structură

Analizele proprietăților termice și de structură au fost realizate pe echipamente din cadrul Universității Tehnice “Gheorghe Asachi” din Iași, Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor și Facultatea de Mecanică. Specificații tehnice referitoare la aceste echipamente sunt prezentate în tabelul 3.3.

Tabelul 3.3. Echipamente utilizate pentru analiza proprietăților termice și de structură

Microscopul electronic Quanta 200 3D SEM-FIB



Utilizare în cadrul tezei: pentru analiza structurii probelor printate, analiză SEM și analiză EDAX.

Diffractometrul X'Pert PRO MRD



Utilizare în cadrul tezei: pentru analiza de difracție cu raze X în vederea caracterizării structurale a materialelor studiate, adică, dacă au structură complet amorfă, semi-amorfă, cristalină sau semi-cristalină.

Calorimetrului DSC F3 Maia



Utilizare în cadrul tezei: pentru determinarea tranzițiilor de fază ce au loc în timpul încălzirii controlate a probelor (fire extrudate, probe printate) din materialele studiate.

3.4. Pachete software

Pachetele software utilizate în cadrul tezei au fost Programul 3D CAD SolidWorks pentru modelarea tuturor probele utilizate în simularea încercărilor mecanice (tracțiune și încovoiere), Programul ANSYS pentru simularea transferul termic și dilatării termice din timpul procesului de printare 3D, Programul Ideamaker Raise3D pentru simularea procesului de printare FDM.

3.5. Concluzii

În scopul efectuării cercetărilor experimentale s-au utilizat echipamente, mașini și programe de modelare și simulare performante și de actualitate, conducând astfel la obținerea de rezultate concludente. Infrastructura de cercetare utilizată a fost din cadrul Universității Tehnice “Gheorghe Asachi” din Iași, Universității din Monterrey, Mexic, dat și din cadrul SC ICEFS COM S.R.L. Săvinești, Neamț.

Pachetele software utilizate (SolidWorks, Ansys) la modelarea și simularea probelor/ epruvetelor supuse la diferite încercări sunt programe performante ce reduc semnificativ volumul de muncă oferind o imagine de ansamblu asupra comportamentului mecanic, termic al materialelor biodegradabile propuse spre studiu în cadrul tezei de doctorat și nu numai.

Pentru simularea procesului de printare a fost folosit un pachet software dedicat simulării procesului de printare prin tehnologia FDM. Datorită flexibilității de a varia o gamă mare de parametri de proces, posibilitatea de a obține un reper conform cerințelor utilizatorului este foarte mare.

CAPITOLUL IV

CONTRIBUȚII TEORETICE PRIVIND SIMULAREA PROCESULUI DE PRINTARE 3D

4.1. Modelarea epruvetelor printate 3D

În vederea obținerii de modele 3D a epruvetelor utilizate la diferite simulări mecanice a fost utilizat programul de modelare și simulare SolidWorks. Modelele realizate sunt în conformitate cu standardele în vigoare dar urmăresc cât de mult posibil structura fizică a modelului realizat prin printare 3D, metoda FDM (Modelare prin Extrudare Termoplastică). Modelele realizate sunt reprezentate în figura 4.1.

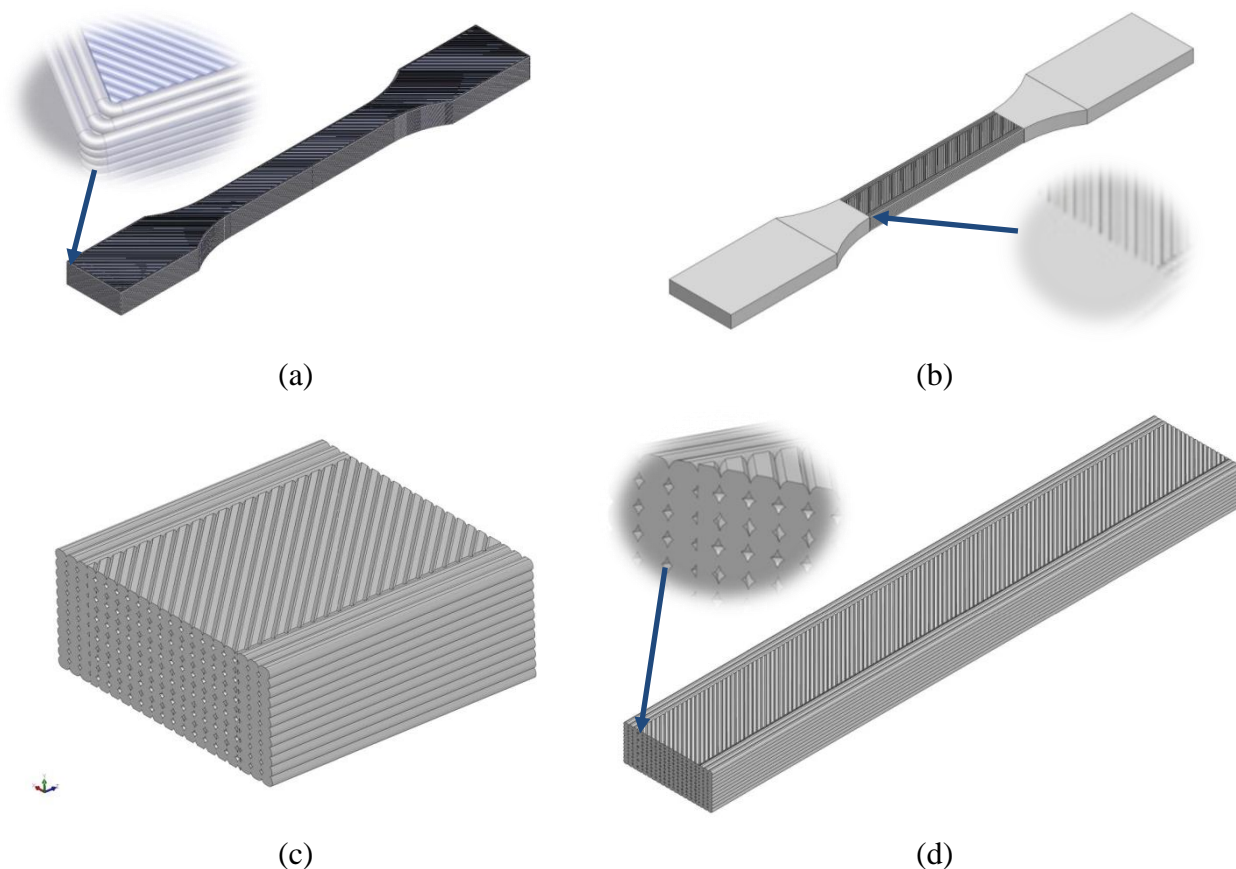


Fig. 4.1. Modele 3D: a) epruvetă completă pentru tracțiune; b) epruvetă cu capete solide pentru tracțiune; c) model simplificat al epruvetei pentru tracțiune; d) epruvetă pentru încovoiere

În cazul epruvetei tip halteră specifice încercării la tracțiune au fost modelate trei variante ale acesteia, figurile 4.1(a), (b) și (c), considerând orientarea epruvetei în plan orizontal.

Modelul din figura 4.1(a) coincide cel mai bine cu epruveta printată fizic prin metoda FDM. Acesta, cuprinde: trei straturi exterioare (depunere rectiliniară) și douăsprezece straturi suprapuse

(umplere tip grilă, $-45^{\circ}/+45^{\circ}$). Ținând cont de deformațiile care apar în momentul depunerii firului (aplatizarea acestuia) s-a luat în calcul ca în secțiune firul să aibă formă eliptică cu lungime de 0,52mm și lățime de 0,37mm. Acest model nu a putut fi utilizat în procesul de simulare datorită complexității lui care a generat un număr foarte mare de elemente și noduri – ceea ce a condus la un număr foarte mare de iterații și, implicit, la erori mari și/sau la neconvergența rezolvării problemei dar și a puterii de calcul insuficiente a stației de lucru. În această situație s-a realizat un nou model cu zona de testare (lungime 60mm) care să respecte modelul fizic printat, însă cu capete solide, figura 4.1(b). Acest model a putut fi utilizat pentru simularea încercării la tracțiune, însă, a prezentat multe erori. Detalii privind rezultatul simulării pe acest model vor fi prezentate în subcapitolul 4.3.1.

Al treilea model, figura 4.1(c), este unul simplificat, și reprezintă doar o porțiune din zona de testare a modelului fizic printat având lungimea de 10mm, lățimea de 10mm și grosimea stratului depus de 4mm. Acest model a putut fi utilizat în simularea încercării la tracțiune a probelor din material polimerice biodegradabile.

Figura 4.1(d) prezintă modelul tridimensional al epruvetei specifice încercării la încovoierea în trei puncte, cu următoarele dimensiuni: lungime 60mm, lățime 10mm și grosime 4mm. Acest model a putut fi utilizat în simulări.

4.2. Simularea procesului de printare în vederea stabilirii parametrilor optimi

S-au efectuat teste la tracțiune uniaxială asupra epruvetelor printate 3D cu diferite grade de umplere (50%,75%, 100%). Pentru fiecare grad de umplere s-au folosit trei epruvete ceea ce a permis calcularea mediei și a dispersiei rezultatelor.

În urma încercării la tracțiune se poate observa o creștere aproximativ proporțională cu procentul de umplere al epruvetelor, figurile 4.2, 4.3 și 4.4. Astfel, în cazul umplerii 100% valoarea rezistenței la tracțiune este de $37,88\pm 1,49\text{MPa}$, iar în cazul umplerii de 75% scăderea este de aproximativ 25%, adică $29,68\pm 0,36\text{MPa}$.

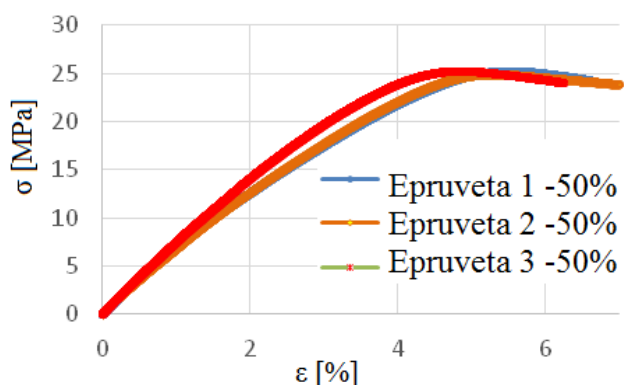


Fig. 4.2. Rezistența la tracțiune a epruvetei de PLA - 50% grad de umplere

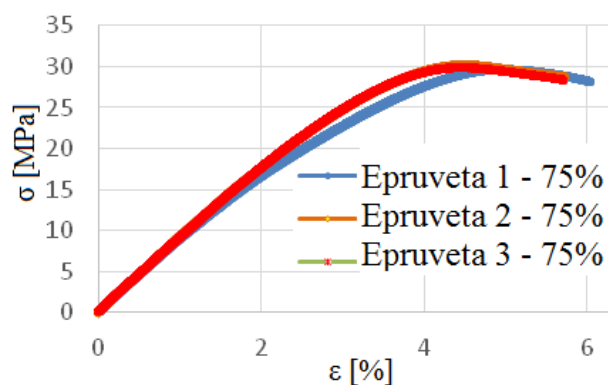


Fig. 4.3. Rezistența la tracțiune a epruvetei de PLA - 75% grad de umplere

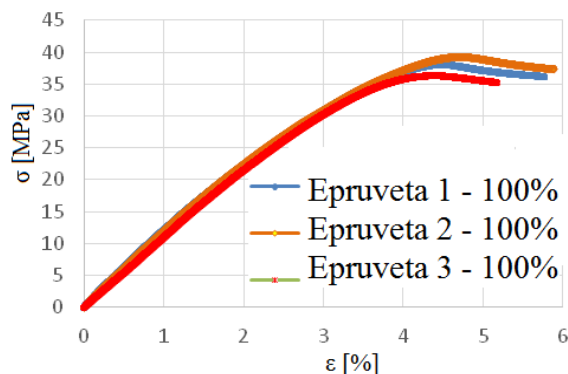


Fig. 4.4. Rezistența la tracțiune a epruvetei de PLA - 100% grad de umplere

Scăderea valorilor rezultatelor la tracțiune este proporțională și la procentul de umplere de 50%, adică se obține valoarea de $24,70 \pm 0,31$ MPa.

În cazul elongației valoarea medie a acesteia pentru gradul de umplere 100% este de $4,47 \pm 0,22\%$, pentru gradul de umplere 75% valoare elongației este de $4,75 \pm 0,11\%$ respectiv pentru gradul de umplere 50% valoarea de $5,14 \pm 0,15\%$. Analizând valorile rezultatelor experimentale putem spune că epruvetele din materialul PLA prezintă un comportament fragil, comparativ cu materialele plastice conventionale (precum ABS, PP), [43-45].

Având în vedere faptul că scopul cercetării este de a obține proprietăți cât mai bune pentru reperete realizate prin prototipare rapidă din materiale biodegradabile utilizând metoda FDM, s-a ales continuarea desfășurării experimentelor cu grad de umplere de 100%.

Au mai fost printate de asemenea cinci epruvete cu cinci tipuri diferite de umplere, din PLA, cu scopul de a observa modul de orientare a firului topit. Tipurile de umplere au fost: grilă, rectiliniară, fagure, triunghiular și cubic. Alți parametri setați în timpul procesului de printare 3D au fost: grad de umplere 50%, două straturi de înveliș, viteza de printare a zonei de umplere 70mm/s, temperatura duzei 215°C , temperatura mesei de printare 60°C .

4.3. Simularea solicitărilor mecanice a epruvetelor printate

Simulările la tracțiune și la încovoiere au fost realizate pe modelele din figura 4.1(b)-(d) pentru materialele biodegradabile PLA, HD PLA Green, Impact PLA Gray, Extrudr Green-TEC Anthracite, Extrudr BDP Pearl, bioFila Linen, bioFila Silk și Fiber Wood. Simularea testărilor a fost realizată utilizând caracteristicile materialelor din fișele tehnice oferite de producător.

4.3.1. Tracțiune

Simularea testului la tracțiune pe modelul de epruvetă cu capete solide și zonă de testare conform modelului printat a fost realizată cu programul software SolidWorks. Modelul propus a fost discretizat având dimensiunea maximă a elementelor de 0,4mm rezultând un număr total de 5526159 elemente respectiv 7957856 de noduri. Timpul de realizare al discretizării a fost de 8 minute și 10 secunde. Proba a fost încastrată la un capăt iar în celălalt capăt i s-a aplicat o forță de

1000N pe direcția $-Z$. Valorile obținute în urma simulării testării la tracțiune, tensiunea echivalentă Von Mises (773,35MPa) și deplasarea liniară maximă (1.59 mm) se pot vedea în figura 4.5.

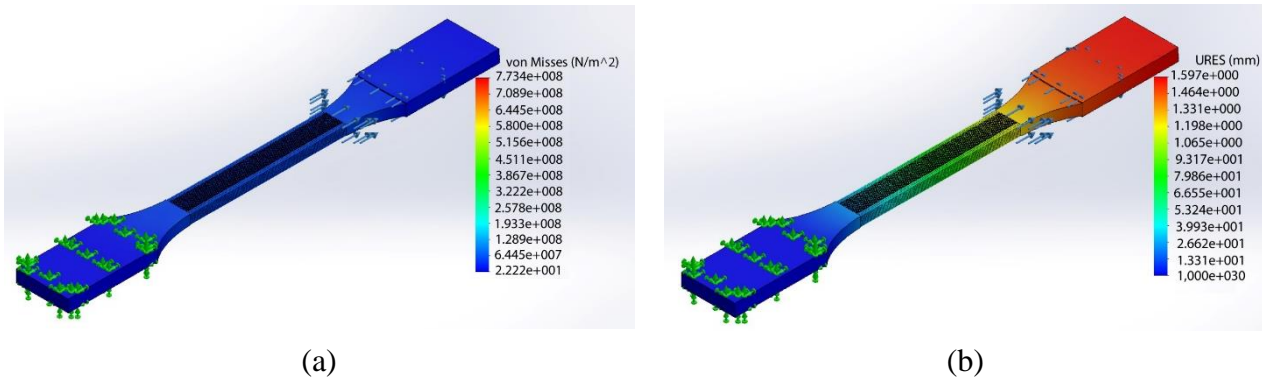


Fig. 4.5. Valorile rezultate în urma testului la tracțiune a epruvetei din PLA:
(a) tensiune echivalentă Von Mises; (b) deplasarea liniară maximă

În cazul acestei simulări s-a observat că datorită complexității modelului, distorsiunea maximă a elementelor este mare (422,28) ceea ce a indus erori mari asupra rezultatelor simulării. Datorită acestui fapt, modelul de epruvetă a fost simplificat astfel încât rezultatele simularilor să nu fie afectate.

Modelul simplificat a fost discretizat având dimensiunea maximă a elementelor de 0,3mm rezultând un număr total de 546867 elemente respectiv 851789 de noduri. Timpul de realizare al discretizării a fost de 1 minut și 27 secunde. Proba a fost încastrată la un capăt, iar în celălalt capăt i s-a aplicat o forță de 1000N pe direcția $-Z$. Au fost testate în aceleași condiții toate cele opt materiale. În figura 4.6 este prezentată tensiunea echivalentă Von Mises, având valoarea de 119,63MPa și care datorită relației de calcul (raport între forța aplicată și aria zonei de aplicare a forței) oferă același răspuns în cazul tuturor materialelor.

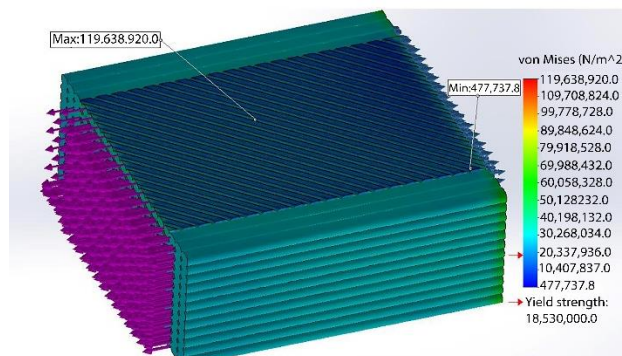


Fig. 4.6. Tensiune echivalentă Von Mises pentru epruveta testată la tracțiune

În figura 4.7 sunt prezentate imaginile și valorile deplasărilor liniare maxime rezultate în urma simulărilor pentru materialele care au înregistrat cea mai mare respectiv cea mai mică valoare a deplasărilor liniare maxime.

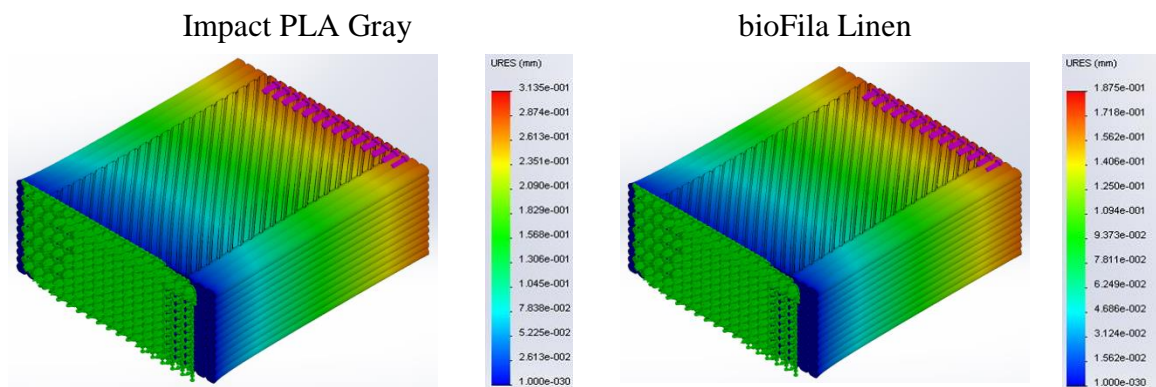


Fig. 4.7. Deformația liniară rezultată în urma simulărilor la tracțiune

Pentru a putea afla valoarea completă a deplasării liniare maxime este necesar să o multiplicăm de șase ori, astfel ajungând la o valoare a acesteia pentru întreaga lungime de testare a epruvetei standard, 60mm. Rezultatele obținute în urma acestui calcul sunt evidențiate în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Rezultate ale deplasărilor liniare maxime

Material	Deformație liniară pentru lungimea probei de 60mm
PLA	0,24mm x 6=1,44mm
HD PLA Green	0,23mm x 6=1,38mm
Impact PLA Gray	0,31mm x 6=1,86mm
bioFila Linen	0,18mm x 6=1,08mm
Extrudr Green-TEC Anthracite	0,27mm x 6=1,62mm
Extrudr BDP Pearl	0,31mm x 6=1,86mm
bioFila Silk	0,3mm x 6=1,26mm
Fiber Wood	0,21mm x 6=1,26mm

Potrivit rezultatelor obținute, materialul care a prezentat comportamentul cel mai rigid a fost bioFila Linen, iar comportamentul cel mai elastic a fost reliefat de materialele Impact PLA Gray și Extrudr BDP Pearl.

4.3.2. Încovoiere

Simularea încercării la încovoiere a fost realizată utilizând același pachet software ca și în cazul simulării încercărilor la tracțiune. Materialele utilizate pentru simulare au fost PLA, bioFila

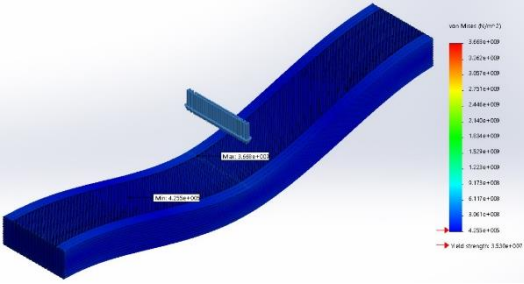
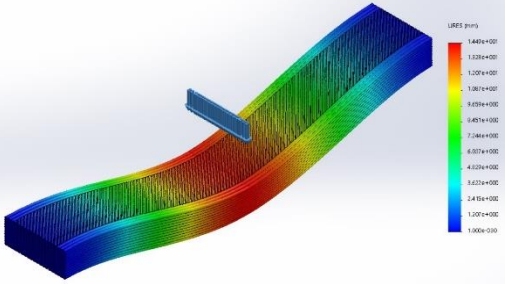
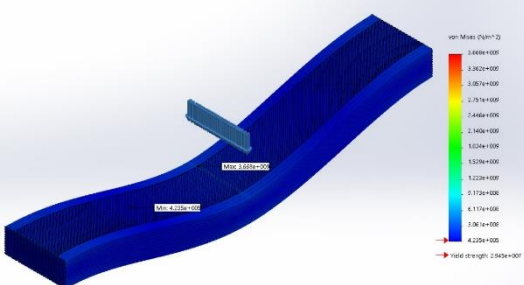
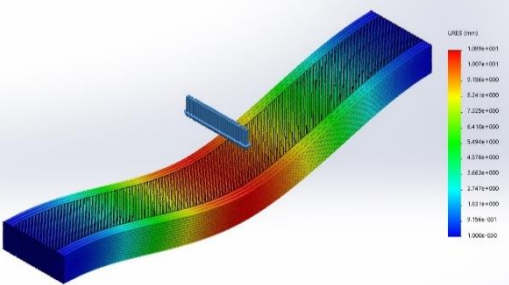
Linen și Fiber Wood întrucât, potrivit informațiilor oferite de către producători, acestea sunt materiale cu duritate mai mare decât a celorlalți cinci polimeri considerați pentru acest studiu.

Modelul utilizat este cel prezentat în figura 4.1(d). Acesta a fost discretizat, având dimensiunea maximă a elementelor de 0,3mm rezultând un număr total de 3373752 de elemente, respectiv 5212939 de noduri. Timpul de realizare al discretizării a fost de 8 minute și 27 secunde. Proba a fost încastrată la ambele capete, iar la mijlocul probei, pe direcție transversală, i s-a aplicat o forță liniară de 700N distribuită pe toată lățimea probei. Au fost testate în aceleași condiții toate cele trei materiale.

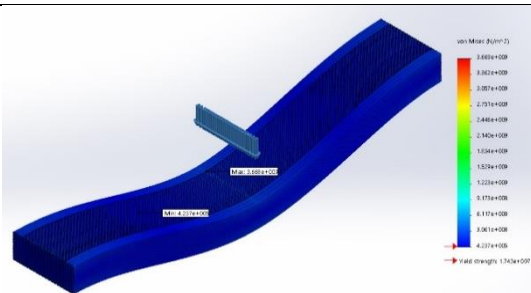
La fel ca și în cazul simulărilor de încercare la tracțiune, pentru valoarea tensiunii echivalente Von Mises s-au obținut rezultate foarte apropiate. Pentru deplasarea maximă s-au obținut valori diferite. Tabelul 4.2 prezintă rezultatele simulărilor la încovoiere.

Tensiunea echivalentă maximă după criteriul von Mises se înregistrează pe mijlocul feței exterioare, unde tensiunea tangențială este maximă și are valoarea 3668MPa. Este o valoare care depășește tensiunea la rupere a materialului. Deplasarea maximă este la mijlocul epruvetei și are valoarea cea mai mare pentru PLA (14,48mm), după care pentru Fiber Wood (12,63mm) și cea mai mică valoare pentru bioFila Linen (10,98mm). Materialul cu rigiditatea cea mai mare este bioFila Linen, urmat de Fiber Wood și PLA.

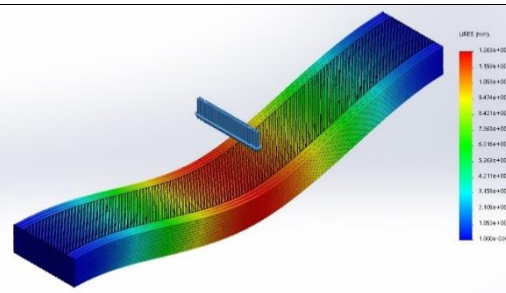
Tabelul 4.2. Rezultatele simulărilor la încovoiere

Material	Tensiune echivalentă Von Mises [MPa]	Deplasarea maximă [mm]
PLA	 <p>3,66804</p>	 <p>14,48</p>
bioFila Linen	 <p>3668,12</p>	 <p>10,98</p>

Fiber
Wood



3668,04



12,63

Conform simulărilor zonele situate pe fețele exterioare la capetele și mijlocul epruvetei sunt cele mai solicitate ceea ce corespunde teoriei.

Zonele fibrei neutre de la mijlocul epruvetei, de-a lungul axei, sunt cele mai puțin solicitate. De asemenea, se observă că pe fețele exterioare tensiunea de încovoiere se schimbă în tensiunea de compresie.

4.4. Transferul termic și deformațiile ce apar în timpul procesului de printare

Simularea transferului termic și a deformațiilor ce apar în timpul procesului de printare a fost realizată cu programul ANSYS. Modelul utilizat pentru această simulare a fost realizat în SolidWorks și constă în suprapunerea a două straturi de material. Modelul realizat este prezentat în figura 4.8. Dimensiunile firelor depuse sunt identice cu cele utilizate pentru modelele de la tracțiune și încovoiere. Materialul utilizat în cadrul acestor simulări a fost PLA-ul.

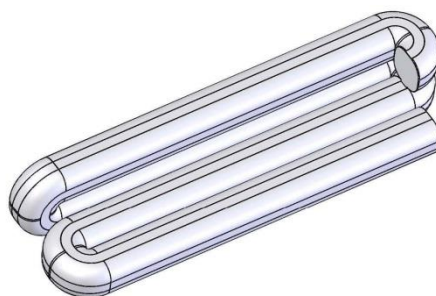


Fig. 4.8. Model 3D utilizat la simularea transferului termic și a deformațiilor din timpul printării FDM

Transferul termic în timpul procesului de printare

În figura 4.9 este prezentată simularea modului în care are loc transferul termic între două straturi depuse succesiv. S-a considerat pentru simulare temperatura de printare de 230⁰C (figura 4.9(a)) (temperatură maximă de printare conform specificațiilor producătorului), temperatura mesei de printare 70⁰C (figura 4.9(b)). Se observă faptul că stratul nou depus transferă o cantitate foarte mare căldură (204⁰C), figura 4.9(c) ceea ce conduce la adeziunea straturilor și în mod

implicit la umplerea golurilor specifice printării 3D prin metoda FDM. Cu cât transferul termic va fi mai mare cu atât adeziunea dintre straturi va crește, golurile dintre firele depuse vor fi mai mici, oferind astfel reperului proprietăți mecanice mai bune. De asemenea, temperatura mesei de printare ajută la o mai bună adeziune a straturilor și la reducerea dimensiunii golurilor.

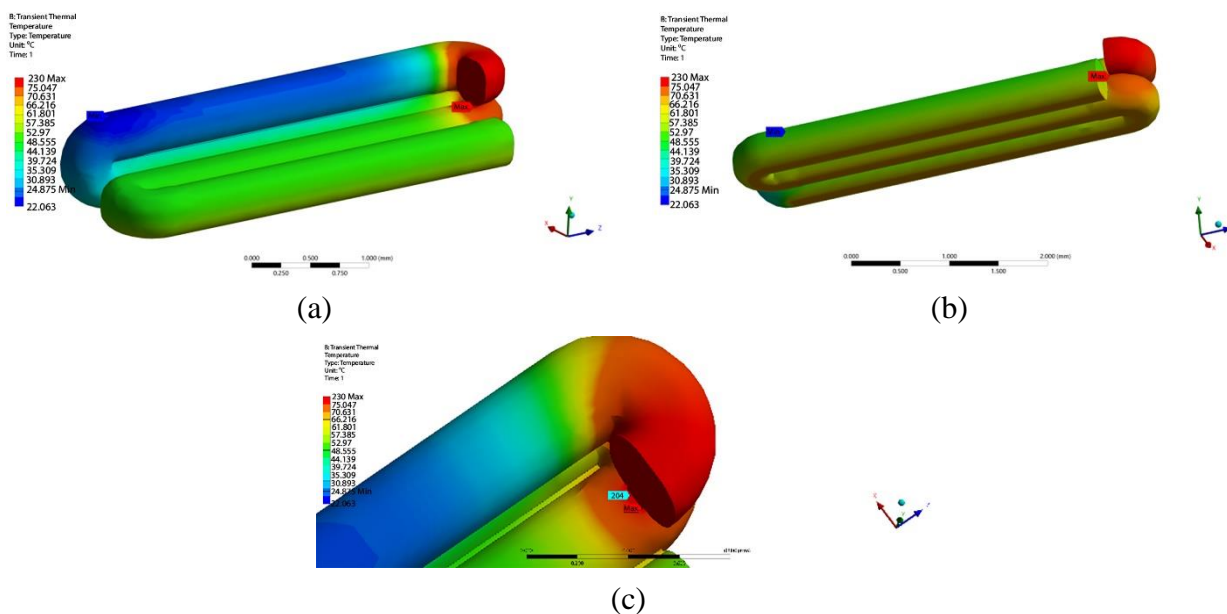


Fig. 4.9. Simularea transferului termic: (a) temperatura maximă de printare; (b) temperatura mesei de lucru; (c) detaliu transfer temperatura între straturi

Simularea deformațiilor ce apar în timpul procesului de printare

Deformarea rezultată și tensiunile reziduale ale unui material printat sunt de interes deoarece forma reperului printat și rezistența acestuia pot fi influențate.

Rezultatele simulării deformațiilor care apar în timpul procesului de printare sunt evidențiate în figura 4.10. S-a considerat pentru această simulare depunerea instantanee a straturilor. În consecință, gradientul de temperatură rezultat a fost luat în considerare doar pentru direcția de depunere a capului de extrudare. Pentru o mai bună înțelegere a deformațiilor ce apar în timpul printării sunt necesare abordări numerice.

Figura 4.10(a) și (b) prezintă valoarea deformațiilor maxime și minime rezultate în timpul depunerii de material, și anume 0,043mm. În aceste imagini se observă că stratul ultim depus are, la o distanță relativ mică de zona unde se află duza, temperatura mai coborâtă (culoarea albastră – aproximativ 22-23°C) decât stratul pe care se depune (care are culoarea verde). Acest comportament, poate fi explicat prin faptul este că stratul deja depus este influențat de temperatura mesei de printare (70°C), el aflându-se la temperaturi între 50-60°C.

Coefficientul de dilatare termică influențează procesul de imprimare 3D prin inducerea unor tensiuni între straturile adiacente de material depus. Stratul depus deja are o temperatură redusă, care depinde de mediul de imprimare (dacă este închis, poate fi relativ controlat). La

depunerea unui nou strat, după răcire, materialul suferă o contracție care induce în noul strat tensiuni de întindere, figura 4.10(c), cu valoare de 131,69MPa. Dacă *adeziunea* dintre straturi (este scăzută, tensiunile interne și forțele care sunt generate de procesul de imprimare (chiar dacă sunt relative mici) pot conduce la exfolierea unor straturi.

Pentru anumite geometrii sau dispuneri ale pieselor pe masa de imprimare, contracția termică poate conduce la deformații care să împiedice depunerea următoarelor straturi. O posibilitate de a evita aceste defecte ar fi deplasarea capului de imprimare numai din direcția opusă vârfului.

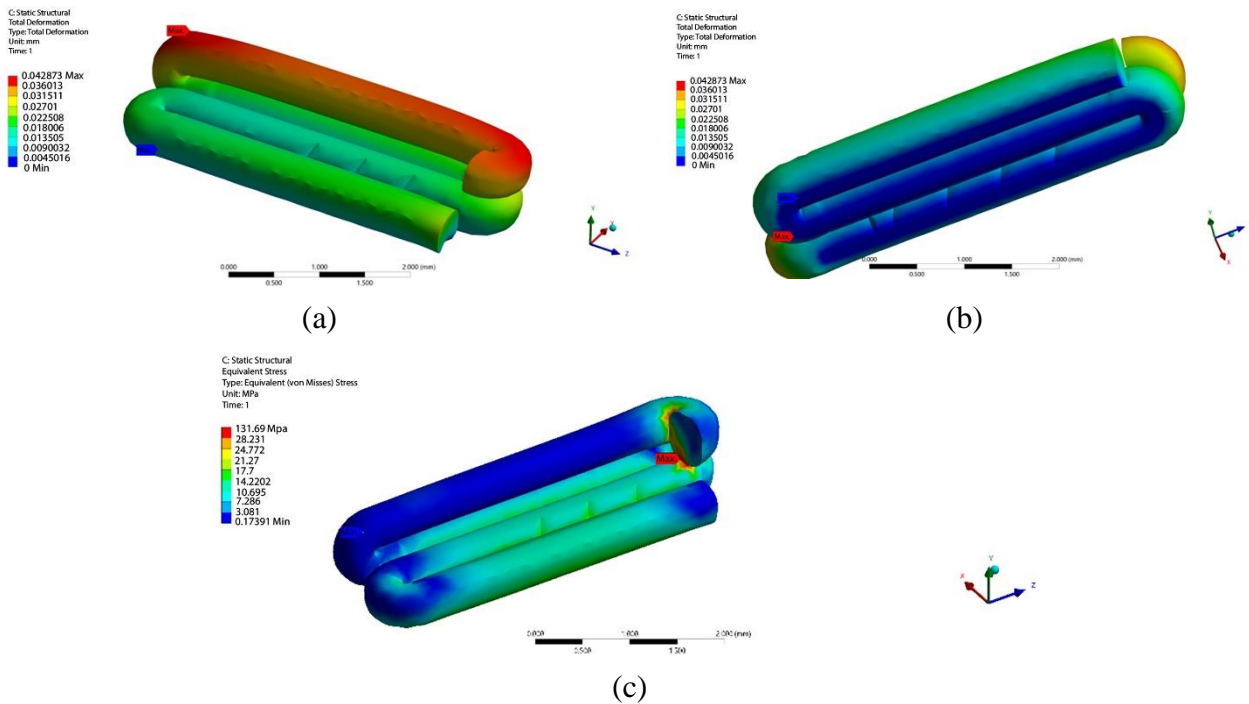


Fig.4.10. Simularea deformațiilor și tensiunilor ce apar în timpul procesului de printare 3D: (a) deformația maximă; (b) deformația minimă; (c) tensiune echivalentă Von Mises

4.7. Concluzii

Pentru realizarea simulărilor au fost realizate patru modele de probe însă doar două dintre acestea au putut fi utilizate. S-a observat că odată cu reducerea modelului distorsiunea maximă a elementelor s-a înjumătățit, cea ce duce la creșterea preciziei rezultatelor obținute.

Gradul de umplere are o influență direct proporțională asupra rezistenței la rupere. Astfel, la un grad de umplere de 50%, rezistența la rupere a fost $24,70\pm 0,31\text{MPa}$, la 75% a fost de $29,68\pm 0,36\text{MPa}$ iar la 100% grad de umplere rezistenței la tracțiune este de $37,88\pm 1,49\text{MPa}$. O influență similară a avut gradul de umplere și asupra elongației: pentru pentru gradul de umplere 50% valoarea de $5,14\pm 0,15\%$, pentru gradul de umplere 75% valoare elongației a fost de $4,75\pm 0,11\%$ respectiv pentru gradul de umplere 100% valoarea de $4,47\pm 0,22\%$. Urmărind curbele

de rupere se poate concluziona că, la încercările de rupere uniaxială, PLA are un comportament de material fragil.

Simularea încercării la tracțiune pentru materialele studiate a reliefat o valoare a tensiunii echivalentă Von Mises la fel pentru toate materialele întrucât relația de calcul a acestei tensiuni depinde de forța aplicată și aria pe care se aplică forța.

Potrivit rezultatelor obținute, referitoare la deplasarea maximă, materialul care a prezentat comportamentul cel mai rigid a fost bioFila Linen, iar deformația cea mai mare a fost reliefată la materialele Impact PLA Gray și Extrudr BDP Pearl.

Pentru simulările la încovoiere tensiunea echivalentă maximă după criteriul von Mises se înregistrează pe mijlocul feței exterioare, unde tensiunea tangențială este maximă și are valoarea de aproximativ 3668MPa pentru toate cele trei materiale analizate. Deplasarea maximă este la mijlocul epruvetei și are valoarea cea mai mare pentru PLA și cea mai mica pentru bioFila Linen.

Referitor la simularea transferului termic și deformații ce apar în timpul procesului de printare s-a observat faptul transferul termic între două straturi succesive are loc cu schimb mare de căldură, ceea ce duce la creșterea adeziunii straturilor, scăderea în dimensiune a golurilor dintre firele depuse. Toate aceste schimbări conduc la îmbunătățirea proprietăților reperelor printate 3D prin metoda FDM.

Conform simulărilor privind deformațiile apărute în timpul procesului de printare a unui reper s-a constatat faptul că contracția termică poate conduce la deformații care să împiedice depunerea următoarelor straturi. O posibilitate de a evita aceste defecte ar fi deplasarea capului de imprimare numai din direcția opusă vârfului.

Prin depunerea succesivă a straturilor de material termoplastic, se obține un corp din fire rigide cu secțiune pseudorectangulară. Suprafețele care mărginesc corpul sunt formate din straturi suprapuse în aceeași direcție. Zonele de umplere ale piesei sunt realizate din depuneri succesive de straturi după direcții ortogonale. Comanda capului de extrudare este realizată de programe care stabilesc traseul după algoritmi specifici programului echipamentului de printare 3D. Unele echipamente permit intervenția utilizatorului în aceste programe. Între straturi apar tensiuni distribuite neuniform în funcție de traseul capului de extrudare. Dacă traseul trece pe un strat care nu s-a racit tensiunile sunt mai mici în raport cu partea mai rece a stratului. Din acest motiv, piesa este eterogenă ca tensiuni și proprietăți fizico-mecanice.

CAPITOLUL V

CONTRIBUȚII EXPERIMENTALE PRIVIND ANALIZA PROPRIETĂȚILOR MATERIALELOR BIODEGRADABILE PRINTATE 3D

5.1. Determinarea proprietăților mecanice

Prototiparea epruvetelor/probelor necesare determinărilor mecanice, termice și de structură s-a realizat pe o serie de materiale biodegradabile selectate în funcție de utilitatea lor și de posibilitatea de substituire a materialelor plastice sintetice nonbiodegradabile. Materialele utilizate în cadrul acestui studiu au fost:

A. Materiale sub formă de fir, achiziționate:

- Firul de PLA a fost produs de compania Raise3D (Headquarters, USA), [46];
- grupul de materiale biodegradabile HD PLA Green, Impact PLA Gray și Fiber Wood produse și comercializate de către compania Fiberlogy (Brzezine, Polonia), [47];
- Firele de Extruder Green-TEC Anthracite și Extruder BDP Pearl sunt produse către compania Extruder (Lauterach, Austria), [48];
- Filamentele din bioFila Linen și bioFila Silk sunt produse de către compania twoBEars din Vielank, Germania, [49];

B. Materiale sub formă granule, achiziționate și extrudate sub formă de fir:



- Arboblend V2 Nature este produs și comercializate de către compania germană Tecnar din Ilsfeld, [50].

C. Compozitul biodegradabil Arboblend V2 Nature ranforsat cu Extruder BDP Pearl sub formă de fir extrudat a fost realizat utilizând un raport masic de 80% Arboblend V2 Nature și 20% Extruder BDP Pearl.

5.1.1. Rezistența la tracțiune a reperelor printate

Printarea 3D a epruvetelor din materiale biodegradabile s-a realizat conform standardului ISO 527 [51, 52], utilizându-se echipamentul de printare Raise3D Pro2Plus (imprimantă prezentată în capitolul 3), disponibil în cadrul Laboratorului de Mecanică Fină și Nanotehnologii, Facultatea Construcției de Mașini și Management Industrial, Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași. Printarea materialelor biodegradabile s-a realizat conform planului experimental factorial de cercetare, utilizând metoda ANOVA, [51] și a programului Minitab 17. Probele au formă de tip halteră, conform standardului ISO 527: 2. Experimentele s-au desfășurat după un program factorial complet, în care factorii au fost grosimea depus stratului, viteza de printare a zonei de umplere și orientarea epruvetei pe masa de printare. Cele două niveluri pentru cei 3 factori sunt redată în tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Parametri de intrare în planul experimental

Nr. crt	Parametru	Niveluri	
		-1	+1
1	Grosimea stratului depus, (g), [mm]	0,1	0,2
2	Viteza de printare a zonei de umplere, (v), [mm/s]	40	80
3	Orientarea epruvetei pe masa de printare, (Or)	plan 	pe muchie 

Modelul CAD al epruvetei specifice testării la tracțiune a materialelor polimerice, a fost conceput astfel încât aceasta să aibă forma și dimensiunile standard care să permită fixarea ei între bacurile mașinii universale de testări mecanice. Proprietățile care sunt măsurate în mod direct în timpul testării la tracțiune sunt rezistența la întindere și alungirea relativă maximă, [53]. Rezultatele încercărilor sunt utilizate în vederea selectării unui material biodegradabil pentru o solicitare impusă, pentru controlul calității și pentru a anticipa modul în care acest material va reacționa sub acțiunea diferitor tipuri de forțe.

Probele de încercare la tracțiune au fost printate din materialele: PLA, HD PLA Green, Impact PLA Gray, Extrudr Green-TEC Anthracite, Extrudr BDP Pearl, bioFila Linen, bioFila Silk și Fiber Wood. Diametrul duzei a fost 0,4mm. Toate probele au fost printate cu trei staturi de înveliș și un grad de umplere de 100%. Pentru fiecare experiment s-au printat câte trei epruvete pentru a evidenția stabilitatea procesului prin calcularea mediei și dispersiei valorilor pentru fiecare set de valori ale parametrilor de intrare din planul experimental.

Încercările la tracțiune uniaxiale au fost efectuate în cadrul Universității Tehnice “Gheorghe Asachi” din Iași, Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor, pe mașina de testare universală Instron 3382, cu o viteză transversală constantă de 5mm/min conform recomandării ISO 527-3: 2003, distanța dintre bacuri a fost de 115mm, rata de achiziție a datelor fiind de 10Hz iar determinările s-au efectuat la temperatura camerei (23°C). Pentru fiecare experiment au fost printate câte trei probe pentru a evidenția stabilitatea procesului prin calcularea mediei și a dispersiei valorilor pentru fiecare set de valori ale parametrilor de intrare din planul experimental.

Fiecare test a generat răspunsuri privind rezistența la tracțiune, σ [MPa], alungire, ϵ [%] și modul de elasticitate, E [MPa] al materialului biodegradabil analizat, calculând pentru fiecare media și dispersia. Folosind metoda ANOVA, au fost determinate influențele parametrilor de intrare asupra rezistenței la tracțiune, asupra alungirii și asupra modulului Young, ceea ce a permis o ierarhizare a influenței acestor factori.

În tabelul 5.2, sunt redate valorile caracteristicilor mecanice obținute pentru cele opt materiale studiate. Curbele caracteristice rezistență – elongație pentru cele opt materiale biodegradabile studiate PLA (experimentul 4), HD PLA Green (experimentul 6), Impact PLA Gray (experimentul 6), Extrudr Green-TEC Anthracite (experimentul 6), Extrudr BDP Pearl (experimentul 6), bioFila

Linen (experimentul 8), bioFila Silk (experimentul 8), Fiber Wood (experimentul 4) au reliefat comportamentul relativ omogen al epruvetelor, figurile 5.1(a), 5.1(b), demonstrând faptul că procesul de prototipare, prin metoda FDM, a fost stabil și reproductibil, proprietățile mecanice ale materialelor variind în limite acceptabile.

Tabelul 5.2. Rezultate experimentale ale încercărilor la tracțiune uniaxială a probelor printate din materialele biodegradabile studiate

Nr. exp.	Material	Parametri de intrare			σ_{max} [MPa]	ϵ [%]	ϵ_t [%]	E [MPa]
		g [mm]	v [mm/s]	<i>Or</i>				
1	PLA	0,1	40	plan	37,89±1,50	4,48±0,16	5,72±0,20	1050,71±68,87
2		0,1	40	pe muchie	47,55±4,74	4,56±0,18	4,55±0,40	1369,32±146,05
3		0,1	80	plan	42,41±0,85	4,23±0,03	7,75±0,45	1363,31±13,53
4		0,1	80	pe muchie	51,01±2,02	5,59±0,20	5,91±0,65	1375,55±51,53
5		0,2	40	plan	32,22±3,61	6,26±1,12	6,41±1,06	919,60±139,41
6		0,2	40	pe muchie	47,32±3,81	6,94±2,95	7,33±1,44	1252,37±141,58
7		0,2	80	plan	34,10±2,66	5,92±0,63	7,67±0,84	996,63±44,44
8		0,2	80	pe muchie	50,11±0,90	5,89±0,25	7,56±2,55	1333,77±2,75
1	HD PLA Green	0,1	40	plan	32,75±0,28	5,37±0,63	4,37±0,51	1225,83±66,65
2		0,1	40	pe muchie	44,02±0,66	4,56±0,30	4,56±0,66	1452,83±34,40
3		0,1	80	plan	36,04±0,52	3,76±0,06	6,18±0,12	1256,48±35,89
4		0,1	80	pe muchie	44,27±0,01	4,21±0,23	4,54±0,39	1300,27±48,08
5		0,2	40	plan	37,43±0,52	4,11±0,09	8,90±0,91	1191,61±50,45
6		0,2	40	pe muchie	46,22±2,79	5,09±0,85	7,14±0,90	1377,82±114,26
7		0,2	80	plan	39,68±0,45	3,99±0,27	8,12±0,16	1317,16±63,16
8		0,2	80	pe muchie	44,06±0,33	5,77±1,28	5,88±1,38	1409,49±27,62
1	Impact PLA Gray	0,1	40	plan	23,03±1,29	4,62±1,01	13,55±2,28	856,79±14,63
2		0,1	40	pe muchie	31,93±1,56	4,56±0,79	4,56±0,96	1084,98±38,74
3		0,1	80	plan	23,88±0,11	5,34±0,06	15,98±2,28	910,36±18,83
4		0,1	80	pe muchie	33,20±0,55	3,91±0,07	6,32±0,47	1058,99±53,45
5		0,2	40	plan	25,16±0,58	5,49±1,32	18,16±0,51	845,16±47,53
6		0,2	40	pe muchie	33,88±1,60	5,50±0,67	10,59±0,86	1071,25±41,01
7		0,2	80	plan	25,63±0,34	5,45±1,23	14,86±1,00	876,95±34,87
8		0,2	80	pe muchie	32,79±0,10	6,34±0,45	11,93±0,42	1025,78±80,79
1	Green-TEC	0,1	40	plan	20,97±1,08	4,17±0,20	5,91±0,94	884,56±5,19
2		0,1	40	pe muchie	19,43±8,60	4,69±0,28	4,87±0,28	1201,87±16,35
3		0,1	80	plan	21,07±0,98	4,84±0,14	5,51±0,61	869,38±13,63
4		0,1	80	pe muchie	28,86±0,53	4,04±0,37	4,35±0,68	1169,71±26,12

Contribuții la studiul procesului de printare 3D a materialelor biodegradabile

5	0,2	40	plan	17,38±1,90	4,45±1,18	9,04±1,10	842,02±76,48
6	0,2	40	pe muchie	30,26±1,89	4,50±0,59	6,00±0,68	1232,48±75,30
7	0,2	80	plan	20,90±0,56	4,43±0,46	8,58±1,18	842,79±35,86
8	0,2	80	pe muchie	26,59±1,96	4,59±0,35	7,87±0,11	868,51±52,85
<hr/>							
1	0,1	40	plan	16,09±1,11	4,95±0,92	9,22±7,31	765,87±60,87
2	0,1	40	pe muchie	24,92±2,02	4,27±0,47	11,11±,23	1062,65±65,13
3	0,1	80	plan	16,75±0,33	4,69±0,02	14,92±1,21	799,55±34,33
4	0,1	80	pe muchie	25,11±2,64	3,89±0,8	9,21±2,87	948,98±43,52
5	0,2	40	plan	18,32±2,53	5,35±0,35	15,28±0,89	835,87±94
6	0,2	40	pe muchie	28,63±1,10	5,44±0,9	12,71±3,35	1036,86±44,83
7	0,2	80	plan	19,40±0,49	4,58±0,08	15,96±0,18	858,61±2,15
8	0,2	80	pe muchie	27,91±1,07	5,08±0,01	13,21±3,21	1053,96±6,30
<hr/>							
1	0,1	40	plan	27,91±1,56	2,45±0,22	3,20±0,12	1348,65±121,92
2	0,1	40	pe muchie	27,98±0,31	2,88±0,32	3,06±0,18	1548,75±29,16
3	0,1	80	plan	21,15±1,37	2,58±0,13	4,83±0,20	1332,28±19,19
4	0,1	80	pe muchie	27,55±0,72	2,63±0,11	2,93±0,05	1548,00±5,14
5	0,2	40	plan	24,65±0,57	3,06±0,38	3,36±0,06	1413,91±155,54
6	0,2	40	pe muchie	32,70±0,81	2,66±0,08	3,18±0,12	1812,90±41,21
7	0,2	80	plan	24,17±0,64	2,66±0,28	3,10±0,07	1561,92±57,45
8	0,2	80	pe muchie	33,05±0,72	2,92±0,40	3,58±0,58	1621,74±179,61
<hr/>							
1	0,1	40	plan	15,82±1,95	4,11±1,03	5,04±0,12	902,59±22,15
2	0,1	40	pe muchie	24,37±0,37	3,53±0,33	5,89±0,02	1016,75±43,55
3	0,1	80	plan	14,85±1,95	4,23±1,16	4,95±0,09	813,96±49,15
4	0,1	80	pe muchie	21,18±2,39	4,57±0,62	4,91±0,11	1045,01±77,30
5	0,2	40	plan	11,10±2,08	3,07±0,96	8,48±0,31	815,44±24,81
6	0,2	40	pe muchie	25,97±3,12	4,04±1,32	5,73±0,15	1069,35±66,88
7	0,2	80	plan	12,69±2,20	3,72±1,38	4,48±0,10	869,98±24,11
8	0,2	80	pe muchie	26,70±1,24	4,13±0,84	5,16±4,84	1099,83±4,41
<hr/>							
1	0,1	40	plan	14,70±0,25	2,75±0,07	3,21±0,12	886,83±6,37
2	0,1	40	pe muchie	17,42±0,83	2,21±0,14	2,28±0,17	1100,27±36,39
3	0,1	80	plan	14,31±0,14	2,55±0,14	2,71±0,22	879,64±55,36
4	0,1	80	pe muchie	18,04±0,23	2,31±0,20	2,39±0,15	1104,03±49,31
5	0,2	40	plan	15,31±0,16	2,77±0,14	3,14±0,14	890,76±18,45
6	0,2	40	pe muchie	16,27±0,19	2,38±0,01	2,69±0,39	1016,89±46,76
7	0,2	80	plan	15,14±0,46	2,73±0,05	3,19±0,08	878,88±72,54
8	0,2	80	pe muchie	17,31±0,31	2,43±0,13	2,92±0,11	1577,11±133,85

notă: g - grosimea stratului depus; v - viteza de printare a zonei de umplere; Or - orientarea epruvetei pe masa de printare.

Pentru rezumatul tezei de doctorat s-a ales să se prezinte doar materialul cu cea mai mare și cea mai mică valoare a rezistenței la tracțiune. Astfel, valoarea cea mai mare a rezistenței la tracțiune, σ_{\max} , a fost înregistrată de către materialul PLA - experimentul 4, ($51,01 \pm 2,02$)MPa, iar valoarea cea mai scăzută a fost înregistrată de către materialul Fiber Wood $18,04 \pm 0,23$ MPa- pentru experimentul 4, cu o scădere a rezistenței la tracțiune față de materialul PLA de 35%. Trebuie menționat faptul că cele mai bune valori ale rezistenței la tracțiune în cazul tuturor materialelor sunt înregistrate pentru experimentele în care orientarea epruvetei a fost pe muchie.

Potrivit rezultatelor obținute privind elongația la rupere (ϵ_{\max}) a epruvetelor printate din materialele biodegradabile cuprinse în cadrul tezei de doctorat s-a constatat faptul că materialul care a prezentat comportamentul cel mai rigid a fost polimerul Fiber Wood ($2,21 \pm 0,14$)%. Materialul care a prezentat elasticitatea cea mai mare a fost PLA-ul cu o valoare a elongației la rupere de ($6,94 \pm 2,95$)%. Modulul de elasticitate al polimerilor analizați, este mai mare pentru epruvetele orientate pe muchie în timpul procesului de prototipare. Valoarea cea mai crescută a modulului de elasticitate este prezentată de materialul Fiber Wood, aproximativ 1600MPa, ceea ce relevă faptul că acest material este mai rigid decât celelalte șapte care se deformează mai mult întrucât au modulul de elasticitate mai mic.

Proprietățile mecanice obținute pentru materialele studiate sunt comparabile cu cele ale materialelor sintetice (precum ABS - rezistență la tracțiune 40MPa, Flexible - rezistență la tracțiune 26-43MPa, HIPS - rezistență la tracțiune 32MPa, PP - rezistență la tracțiune 32MPa, Metal Filled - rezistență la tracțiune 20-30MPa, etc), [54], astfel acestea putând fi utilizate în variate domenii industriale și nu numai. Mai multe detalii privind aspectele menționate în acest paragraf vor fi cuprinse în subcapitolul de concluzii.

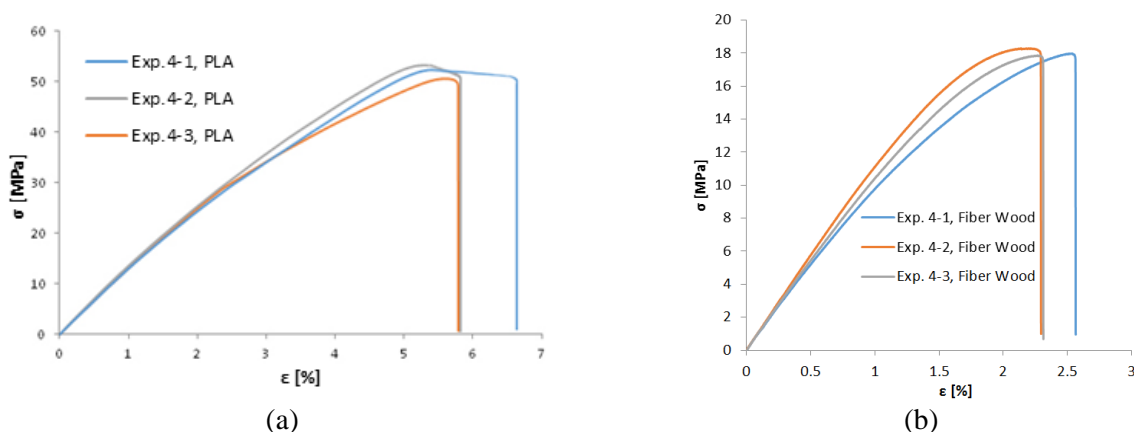


Fig. 5. 1. Curba rezistență-elongație a materialelor: (a) pentru PLA, experimentul nr. 4; (b) Fiber Wood, experimentul nr. 4

Trebuie menționat faptul că pentru epruvetele printate din materialul Arboblend V2 Nature nu a fost realizat testul de încercare la tracțiune întrucât în timpul testării epruvetelor injectate în matriță valoarea rezistenței la tracțiune a fost de aproximativ 44MPa, [55], o valoare destul de scăzută (comparând cu materialul PLA) dacă se ține cont de faptul că materialul este compactat în timpul procesului de injectare. Astfel, pentru Arboblend V2 Nature printat valorile rezistenței la

tracțiune ar fi fost și mai scăzute. S-a considerat că este necesar să se realizeze doar analizele DSC, SEM, EDX, XRD. Din același motiv nu a fost realizată nici testarea mecanică la tracțiune a materialului biodegradabile Arboblend V2 Nature ranforsat cu Extrudr BDP Pearl.

5.1.2. Influența parametrilor tehnologici asupra comportamentului la tracțiune

În rezumatul tezei de doctorat este prezentată doar influența parametrilor tehnologici asupra comportamentului la tracțiune a materialelor PLA și Fiber Wood întrucât pentru acestea au fost obținute valorile cele mai mari și respectiv cele mai scăzute pentru rezistența la tracțiune.

Influența parametrilor tehnologici asupra comportamentului mecanic a epruvetelor printate din materialul PLA

În tabelul 5.3 sunt prezentate rezultatele analizei varianței influenței parametrilor de intrare considerați asupra rezistenței la tracțiune, modulului de elasticitate și elongației materialului PLA. Influența semnificativă asupra rezistenței la tracțiune o are direcția de așezare a piesei pe masa de printare (pentru $p=0,002$, valoare mai mică de 0,03, admisă în statistică, factorul este semnificativ din punct de vedere statistic, și valoarea Fisher este de 54,17). Ceilalți doi factori nu au o influență semnificativă ($p=0,087$ pentru grosimea stratului depus, respectiv $p=0,132$ pentru viteza de printare a zonei de umplere), valori mai mari de 0,03). În ceea ce privește influenței factorilor asupra modulului de elasticitate, E, cea mai mare influență și semnificativă statistic ($p=0,025$) o are orientarea epruvetei ($F = 12,2$). Ceilalți doi factori (grosimea stratului depus și viteza de printare a zonei de umplere) nu au influențe semnificative statistic ($p > 0,05$).

Tabelul 5.3. Rezultatele analizei varianței prin metoda ANOVA pentru PLA

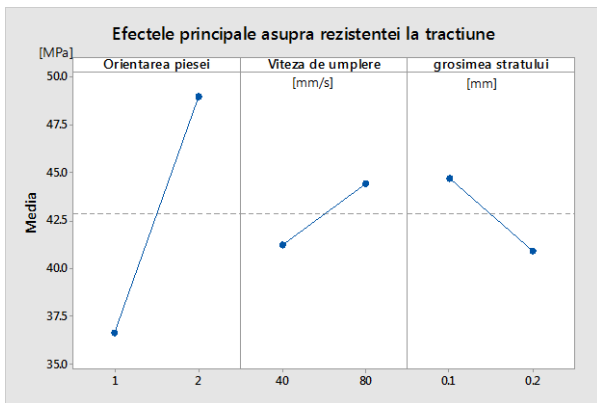
Parametrul	Rezistența la tracțiune		Modulul de elasticitate		Elongația	
	Valoarea Fisher (F)	Probabilitate a valorii Fisher, valoarea-p	Valoarea Fisher (F)	Probabilitate a valorii Fisher, valoarea-p	Valoarea Fisher (F)	Probabilitate a valorii Fisher, valoarea-p
Orientarea epruvetei	54,17	0,002	12,20	0,025	1,71	0,261
Viteza de printare a zonei umplere	3,56	0,132	2,77	0,171	0,02	0,882
Grosimea stratului depus	5,07	0,087	5,25	0,084	10,03	0,034

Pentru elongației, ϵ , influența cea mai mare și semnificativă statistic ($p=0,034$) o are grosimea stratului depus ($F = 10,03$). Ceilalți doi factori (orientarea epruvetei și viteza de printare a zonei de umplere) nu au influențe semnificative statistic ($p > 0,05$).

În figura 5.2. sunt reprezentate efectele principale ale factorilor asupra rezistenței la tracțiune, modulului de elasticitate și elongației materialului PLA. Astfel, valoarea medie a modelului pentru rezistența la tracțiune este de 42,83MPa. Figura relevă că nivelul doi al orientării reperului

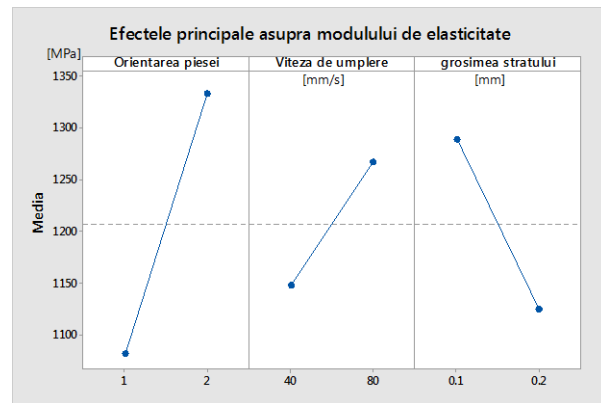
(pe muchie) conferă rezistență maximă. Rezistența la tracțiune este mai bună pentru viteză de printare a zonei de umplere mai mare (80mm/s) și pentru grosime a stratului depus mai mică (0,1mm). Cea mai puternică influență asupra modulului de elasticitate, în cazul epruvetelor din PLA o exercită direcția de așezare a piesei ($p=0.025 < 0,03$ iar valoarea Fisher este 12,20). Ceilalți doi parametri luați în calcul nu au influență din punct de vedere statistic ($p=0.171 > 0,03$ pentru viteza de printare a zonei de umplere și $p=0.084 > 0,003$ pentru grosimea stratului depus). Modulul de elasticitate mai ridicat îl au probele așezate pe muchie. Modulul de elasticitate crește cu creșterea vitezei de printare a zonei de umplere și scăderea grosimii stratului de imprimare.

Valoarea elongației mai ridicată o au probele realizate cu straturi de depunere mai groase (0,2). Elongația crește pentru piesele așezate pe muchie. Viteza de printare a zonei de umplere are o influență nesemnificativă.



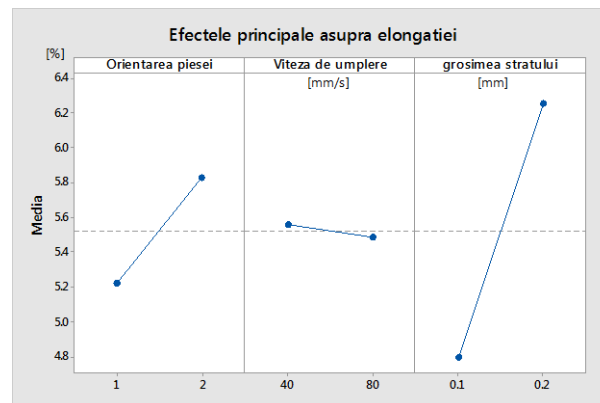
Orientarea epruvetei: 1 – plan; 2 – pe muchie

(a)



Orientarea epruvetei: 1 – plan; 2 – pe muchie

(b)



Orientarea epruvetei: 1 – plan; 2 – pe muchie

(c)

Fig. 5.2. Influența parametrilor asupra: (a) rezistenței la tracțiune; (b) modulului de elasticitate; (c) elongației; epruvetelor din materialul PLA

Influența parametrilor tehnologici asupra comportamentului mecanic a epruvetelor printate din materialul Fiber Wood

În tabelul 5.4 sunt redată rezultatele analizei ANOVA privind influența factorilor orientarea epruvetei, viteza de printare a zonei de umplere și grosimea stratului depus asupra rezistenței la tracțiune, modulului de elasticitate și asupra elongației. Influența cea mai mare și semnificativă statistic ($p=0,006$) asupra rezistenței la tracțiune o are orientarea epruvetei ($F = 27,5$). Viteza de printare a zonei de umplere și grosimea stratului depus nu au influență semnificativă statistic ($p > 0,05$).

Nici un parametru nu are influență semnificativă statistic asupra modulului de elasticitate, întrucât probabilitatea valorii Fisher este mai mare de 0,05.

În ceea ce privește influența factorilor asupra elongației, orientarea epruvetei este sigurul factor cu influență din punct de vedere statistic deoarece $p < 0,003$ iar $F=39,94$. Ceilalți factori (viteza de printare a zonei de umplere și grosimea stratului depus) nu are influență semnificativă statistic având p peste valoarea de 0,05.

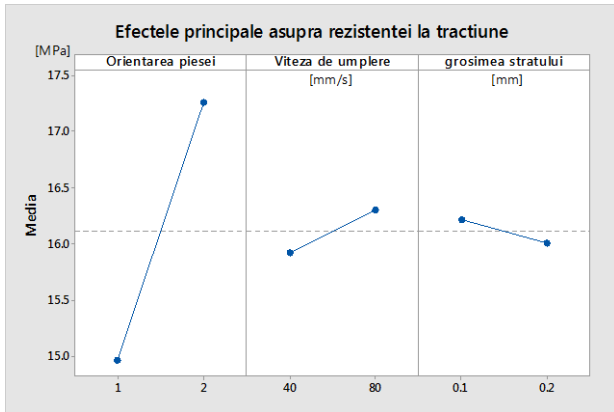
Tabelul 5.4. Rezultatele analizei varianței prin metoda ANOVA pentru răspunsurile mecanice ale epruvetei din Fiber Wood

Parametrul	Rezistența la tracțiune		Modulul de elasticitate		Elongația	
	Valoarea Fisher (F)	Probabilitate a valorii Fisher, valoarea-p	Valoarea Fisher (F)	Probabilitate a valorii Fisher, valoarea-p	Valoarea Fisher (F)	Probabilitate a valorii Fisher, valoarea-p
Orientarea epruvetei	27,50	0,006	5,75	0,075	39,94	0,003
Viteza de printare a zonei de umplere	0,73	0,440	1,07	0,359	0,15	0,719
Grosimea stratului depus	0,23	0,656	0,56	0,497	4,44	0,103

În figura 5.3 sunt reprezentate efectele principale ale factorilor asupra rezistenței la tracțiune, modulului de elasticitate și elongației. Rezistență la tracțiune (valoare medie a modelului 16,06MPa) mai ridicată o au probele depuse pe muchie și cu o viteză de printare a zonei de umplere mai mare (80mm/s). La o grosime a stratului depus mai mică (0,1mm) rezistența la rupere crește.

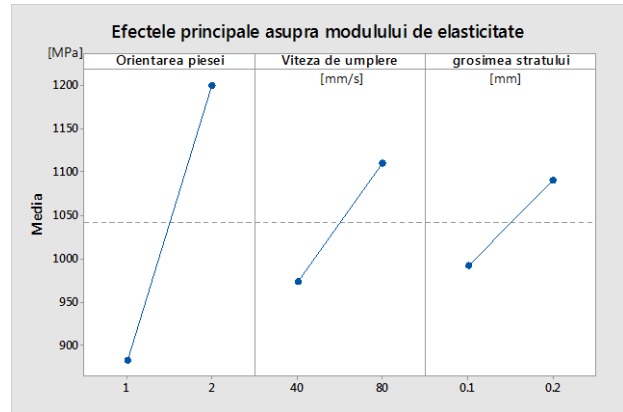
Modulul de elasticitate (valoare medie a modelului 1041,80MPa) mai ridicat îl au probele așezate pe muchie. Grosimea stratului depus mai mare (0,2mm) și o viteză de printare a zonei de umplere ridicată (80mm/s) asigură probelor un modul de elasticitate mai mare.

Valoarea a elongației (valoare medie a modelului 2,51%) mai ridicată o au probele realizate la viteze mici de printare a zonei de umplere (40mm/s) și cu straturi de depunere mai mari (0,2mm). Elongația este mai mare pentru reperele depuse plan.



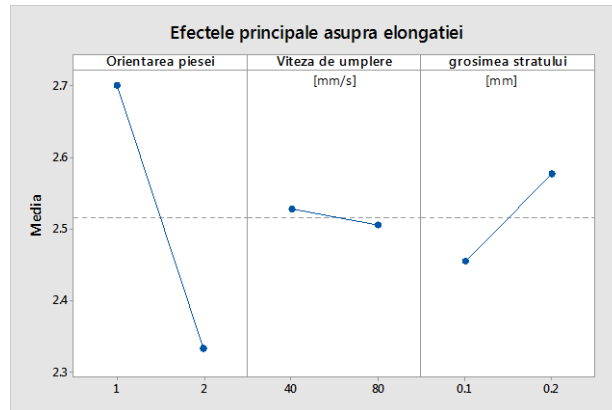
Orientarea epruvetei: 1 – plan; 2 – pe muchie

(a)



Orientarea epruvetei: 1 – plan; 2 – pe muchie

(b)



Orientarea epruvetei: 1 – plan; 2 – pe muchie

(c)

Fig. 5.3. Influența parametrilor asupra: (a) rezistenței la tracțiune; (b) modului de elasticitate; (c) elongației

5.1.3. Optimizarea parametrilor tehnologici în vederea maximizării răspunsurilor mecanice

Pentru optimizarea parametrilor tehnologici la printarea 3D cu fir din materiale biodegradabile s-a utilizat aplicația TableCurve3D v.4.0.

Aceleași materiale prezentate în cazul influenței parametrilor tehnologici au fost selectate spre și pentru optimizarea parametrilor tehnologici.

Optimizarea parametrilor tehnologici la printarea 3D cu fir din PLA

Criteriile de optimizare sunt maximizarea rezistenței la tracțiune, a modului de elasticitate și a elongației. Pentru optimizare au fost luați în calcul parametrii tehnologici cantitativi: viteza de printare a zonei de umplere, v [mm/s], și grosimea stratului, g [mm]. Direcția de printare a fost

considerată pe muchie, deoarece, conform analizei influenței factorilor, au rezultat cele mai bune rezultate pentru rezistența la tracțiune.

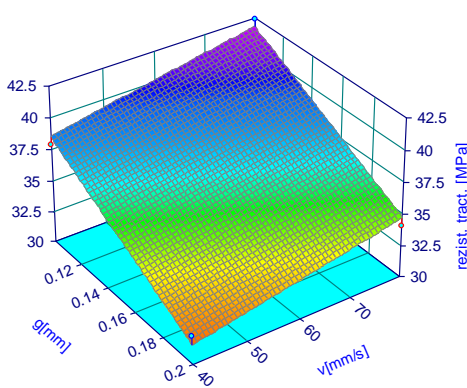
Utilizând aplicația TableCurve3D v.4.0 s-a determinat funcția de regresie care reprezintă cel mai bine (pătratul coeficientului de corelație $R^2=0,971$) datele experimentale.

Ecuția de regresie este prezentată în tabelul 5.5 graficul (a), a cărei maxim în domeniul experimentărilor este pentru $g=0,1\text{mm}$ și $v=80\text{mm/s}$. Pentru acești parametri și printare pe muchie se obține $\sigma=41,75\text{MPa}$.

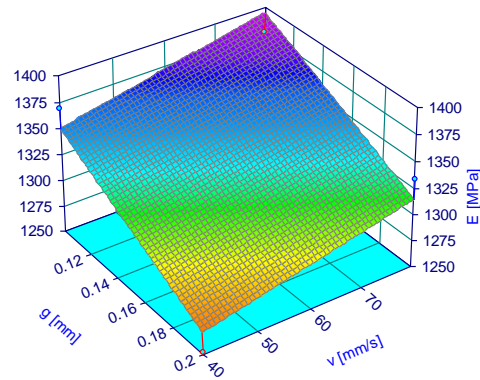
Pentru modulul de elasticitate, direcția de printare a fost considerată pe muchie, întrucât conform analizei influenței factorilor, au reieșit cele mai bune rezultate.

Tabelul 5.5. Rezultate privind optimizarea parametrilor tehnologici în cazul epruvetelor printate din PLA

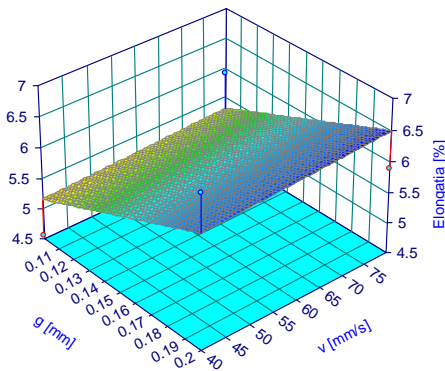
Parametru	Ecuția de regresie	R^2	Max.	Eroare [%]	Optim	
					g [mm]	V [mm/s]
σ	$\sigma = 42,34 - 69,9 \cdot g + 0,08 \cdot v, [MPa]$	0,97	41,75MPa	3,74	0,1	80
E	$E = 1386,08 - 793,65 \cdot g + 1,1 \cdot v, [MPa]$	0,85	1394,65MPa	0,12	0,1	80
ε	$\varepsilon = 3,83 + 11,8 \cdot g + 0,00375 \cdot v, [\%]$	0,496	6,49%	10,2%	0,2	80



(a)



(b)



(c)

Ecuția de regresie pentru: (a) rezistența la tracțiune, (b) modulul de elasticitate, (c) elongație a epruvetelor din PLA la printarea pe muchie

notă: σ - rezistența la tracțiune [MPa]; E - modul de elasticitate; ε - elongație; R^2 - coeficient de corelație;

În tabelul 5.5 graficul (b) este reprezentată grafic ecuația de regresie a planului care reprezintă influența vitezei de printare a zonei de umplere și a grosimii stratului depus asupra modulului de elasticitate la printarea 3D a epruvetelor așezate pe muchie.

Ecuția de regresie pentru modulul de elasticitate ($R^2 = 0,853$) este prezentată în tabelul 5.11, a cărui maxim în domeniul experimentărilor este pentru $g=0,1\text{mm}$ și $v=80\text{mm/s}$. Pentru acești parametri și orientarea pe muchie a epruvetei se obține $E=1394,72\text{MPa}$.

Suprafața de răspuns prin cele patru puncte a influenței factorilor asupra elongației este distorsionată, tabelul 5.5 (graficul c), astfel încât pătratul coeficientului de regresie, R^2 , pentru planul care modelează influența acestor factori asupra elongației este mai mic ($R^2=0,496$) și a cărui maxim în domeniul experimentărilor este pentru $g=0,2\text{mm}$ și $v=80\text{mm/s}$. Pentru acești parametri și printarea pe muchie se obține $\varepsilon=6,49\%$. Eroarea față de datele experimentale este de $10,2\%$.

Optimizarea parametrilor tehnologici la printarea 3D cu fir din Fiber Wood

Criteriile de optimizare sunt maximizarea rezistenței la tracțiune, a modulului de elasticitate și a elongației. Pentru optimizare au fost luați parametrii tehnologici cantitativi: viteza de printare a zonei de umplere, v [mm/s], și grosimea stratului depus, g [mm].

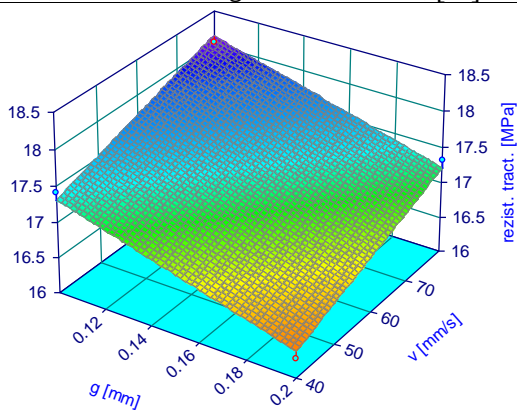
Pentru cele mai bune rezultate ale rezistenței la tracțiune a fost considerată direcția de printare pe muchie, pentru care, conform analizei influenței factorilor, au reieșit valorile cel mai mari. În tabelul 5.6 graficul (a) este reprezentat planul obținut prin regresie. Coeficientul de corelație este $R^2=0,973$. Ecuția care aproximează influența grosimii stratului de depunere, g , și a vitezei de printare a zonei de umplere, v , asupra rezistenței la tracțiune este reprezentată în tabelul 5.6, a cărui maxim în domeniul experimentarilor este pentru $g=0,1\text{mm}$ și $v=80\text{mm/s}$. Pentru acești parametri și printarea pe muchie se obține $\sigma=18,149\text{MPa}$. Abaterea de la datele experimentale în acest caz este $0,6\%$.

Pentru modulul de elasticitate, orientarea epruvetei a fost considerată pe muchie, pentru care, conform analizei influenței factorilor, au reieșit cele mai bune rezultate. În tabelul 5.6 graficul (b) este reprezentată grafic ecuația de regresie a planului care reprezintă influența vitezei de printare a zonei de umplere și a grosimii stratului depus asupra modulului de elasticitate la printarea 3D a epruvetelor așezate pe muchie. Ecuția de regresie pentru modulul de elasticitate ($R^2=0,60$) este reprezentată în tabelul 5.6, a cărui maxim în domeniul experimentarilor este pentru $g=0,2\text{mm}$ și $v=80\text{mm/s}$. Pentru acești parametri și printarea pe muchie se obține $E=1438,02\text{MPa}$, cu o eroare de $8,8\%$ față de datele experimentale.

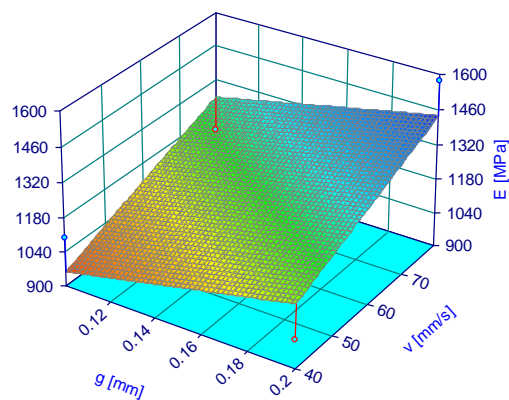
Orientarea epruvetei a fost considerată pe muchie, pentru care, conform analizei influenței factorilor, au reieșit cele mai bune rezultate pentru elongație. Ecuția planului pentru $R^2=0,977$ este reprezentată în tabelul 5.6 graficul (c), a cărui maxim în domeniul experimentărilor este pentru $g=0,2\text{mm}$ și $v=80\text{mm/s}$. Pentru acești parametri și printarea pe muchie se obține $\varepsilon=2,443\%$. Eroarea față de datele experimentale este de $0,53\%$.

Tabelul 5.6. Rezultate privind optimizarea parametrilor tehnologici în cazul epruvetelor printate din Fiber Wood

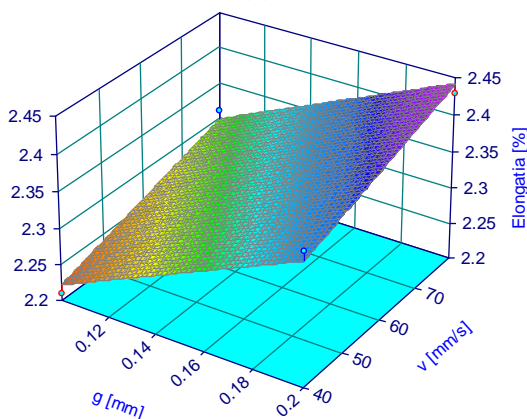
Parametru	Ecuția de regresie	R ²	Max.	Eroare [%]	Optim	
					g [mm]	v [mm/s]
σ	$rez. tract. = 17,425 - 9,4 \cdot g + 0,0208 \cdot v, [MPa]$	0,97	18,14MPa	0,6	0,1	80
E	$E = 484,32 + 1948,5 \cdot g + 7,05 \cdot v, [MPa]$	0,6	1438,02MPa	8,8	0,2	80
ε	$\varepsilon = 2,0025 + 1,45 \cdot g + 0,00188 \cdot v, [%]$	0,99	2,44%	0,53	0,2	80



(a)



(b)



(c)

Ecuția de regresie pentru: (a) rezistența la tracțiune, (b) modulul de elasticitate, (c) elongație, a epruvetelor din Fiber Wood la printarea pe muchie

notă: σ - rezistența la tracțiune [MPa]; E - modul de elasticitate; ε - elongație; R² – coeficient de corelație;

5.1.4. Rezistența la încovoiere

Înainte de a începe testele de încercare la încovoiere, au fost stabilite anumite condiții conform literaturii de specialitate. Astfel, s-a considerat că pentru materialele ce prezintă săgeata maximă în centrul probei (deplasarea liniară pe direcția de aplicare a forței) mai mare de 5mm, rezultatele obținute nu pot fi luate în considerare pentru acest tip de test. În vederea realizării încovoierii în trei puncte, au fost pregătite câte trei epruvete (pentru a demonstra că procesul de printare este stabil și reproductibil) din fiecare material biodegradabil. S-a realizat testarea unei singure epruvete în cazul materialelor care relevă deformare mai mare de 5mm. A fost determinată

distanța între reazemele de așezare a probei, $L=60\text{mm}$, lungimea probei testate 50mm , grosime $h=4\text{mm}$, iar lățimea acesteia de $b=10\text{mm}$. Pentru determinarea rezistenței la încovoiere a fost utilizată o mașină de testat universal WTW 50, folosind o încărcare de 1kN și o rată de încărcare de $2\text{mm}/\text{min}$.

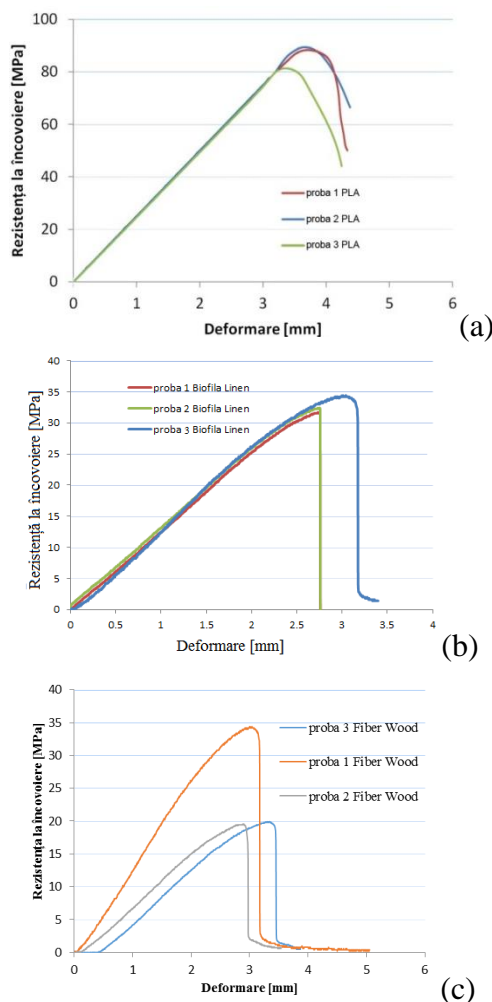


Fig. 5.4. Curba rezistenței la încovoiere în funcție de deformare: (a) PLA, exp. nr. 4; (b) biofila Linen, exp. nr. 8; Fiber Wood, exp. nr. 8

În urma încercării la încovoiere a epruvetelor din materialele biodegradabile studiate, s-a înregistrat o săgeată mai mică de 5mm doar pentru trei dintre acestea, și anume pentru PLA (figura 5.4(a)), biofila Linen (figura 5.4(b)) și Fiber Wood (figura 5.4(c)).

Așadar, doar materialele menționate anterior sunt potrivite pentru acest tip de încercare mecanică. Valoare medie cea mai mare a rezistenței la încovoiere a fost înregistrată de către materialul PLA ($82,77\pm 1,97$)MPa, urmat de către materialul biofila Linen cu ($32,75\pm 1,3$)MPa și materialul Fiber Wood care a înregistrat o valoare medie de ($24,56\pm 8,35$)MPa. În ceea ce privește deformările celor trei materiale, materialul cel mai deformabil la încovoiere a fost PLA-ul cu o

valoare medie a săgeții maxime medie de $(3,67 \pm 0,32)$ mm, urmat de materialul Fiber Wood $(3,03 \pm 0,24)$ mm și materialul biodegradabil biofila Linen $(2,83 \pm 0,11)$ mm.

Materialele plastice care pot fi înlocuite cu succes de către cele trei materiale potrivite pentru acestui tip de încercare mecanică sunt polipropilena (aproximativ 26MPa), polipropilena ranforsată cu fibre scurte de sticlă (aproximativ 8MPa), [56], ABS (între 36,8-59,6)MPa, [57] materiale polimerice ranforsate cu pulbere metalică și pulbere de lemn, [58], etc.

5.1.5. Rezistența la șoc

Determinarea rezistenței la șoc, prin metoda Charpy, a epruvetelor din PLA, HD PLA Green, Impact PLA Gray, Extrudr Green-TEC Anthracite, Extrudr BDP Pearl, bioFila Linen, bioFila Silk și Fiber Wood, a fost realizată în conformitate cu standardul SR EN ISO 179, având ca scop observarea comportamentului la șoc a acestora. Epruvetele au fost printate conform standardului mai sus menționat, cu dimensiunile următoare: lungime (L) = 80 ± 2 mm, lățime (l) = $10 \pm 0,2$ mm, grosime (h) = $4 \pm 0,2$ mm. Parametrii de testare utilizați la determinarea rezistenței la șoc a celor opt tipuri de materiale au fost: viteza de 2,9m/s, greutatea ciocanului 1,189kg, energie 5J. Temperatura la care au fost realizate încercările a fost de 20°C. Pentru testarea la șoc au fost printate câte trei probe din cele opt materiale biodegradabile. Parametrii de printare setați în vederea obținerii de probe au fost: temperatura de printare și temperatura mesei de lucru; viteza de printare a zonei de umplere 60mm/s; grosimea stratului depus 0,2mm; tipul de umplere – grid (grilă); gradul de umplere – 100%; orientare plană a epruvetei pe masa de lucru; temperatura în incinta imprimantei 23°C. Valorile obținute în timpul testului de șoc sunt prezentate în tabelul 5.7.

Tabelul 5.7. Valorile medii ale rezistenței Charpy pentru probe printate din materiale biodegradabile

Material	Proba	Dimensiuni probă mm		Rezistență la șoc (kJ/ m ²)	Valoare medie rezistență la șoc (kJ/ m ²)
		lungime	lățime		
PLA	1	36,6	99,9	16,26	15,87±0,43*
	2	36,8	99,9	15,40	
	3	36,5	99,7	15,94	
HD PLA Green	1	36,5	99,5	17,93	17,71±0,32*
	2	36,4	99,7	13,64	
	3	36,5	99,8	17,48	
Impact PLA Gray	1	37,7	99,2	27,63	40,81± 3,02*
	2	37,4	100,3	42,94	
	3	37,4	100,4	38,67	
Extrudr	1	36,4	100,0	8,15	8,87± 1,02*

Contribuții la studiul procesului de printare 3D a materialelor biodegradabile

Green-TEC	2	35,9	99,9	14,99	
Anthracite	3	37,0	99,6	9,59	
Extrudr BDP	1	36,3	100,3	13,60	
Pearl	2	36,1	100,4	7,79	7,98± 0,26*
	3	36,3	100,1	8,16	
	1	36,7	100,4	11,13	
bioFila Linen	2	36,8	100,4	10,71	10,92± 0,3*
	3	36,0	100,5	14,47	
	1	36,5	99,9	9,30	
bioFila Silk	2	36,3	99,8	8,19	8,75± 0,78*
	3	36,9	100,0	4,97	
	1	36,4	101,1	8,06	
Fiber Wood	2	36,2	100,4	9,33	8,7± 0,9*
	3	37,2	100,8	6,02	

*valoare medie realizată între rezistența la șoc a două probe, proba trei fiind exclusă din studiu datorită diferenței foarte mari a valorii obținute pentru rezistența la șoc (diferență cauzată probabil de posibile variații ale temperaturii în timpul printării)

Cea mai bună valoare a rezistenței la șoc a fost înregistrate de către materialul Impact PLA Gray ($40,81 \pm 3,02$)kJ/m², urmat de materialul HD PLA Green ($17,71 \pm 0,32$)kJ/m² și PLA ($15,87 \pm 0,43$)kJ/m². Valorile celorlalte materiale sunt cu mult mai scăzute, cu până la de cinci ori mai mici. Diferențele majore înregistrate între rezultatele obținute pentru materialele PLA, HD PLA Green, Impact PLA Gray și celelalte materiale biodegradabile sunt datorate compușilor chimici diferiți care se regăsesc în structura acestora. PLA-urile, conform producătorului, conțin în compoziția lor chimică >98% rășină de acid polilactic, < 2% pigmenți, iar, unde este necesar, aditivi de umplere și/sau aditivi funcționali, [59]. Potrivit literaturii de specialitate, prezența ligninei și/sau fibrelor naturale vegetale (substanță care conferă duritate) scad rezistența la șoc a polimerilor/compozitelor, [60, 61]. Duritatea vâscoelastică se explică prin faptul că molecula de lignină este o moleculă complexă care este formată la rândul ei din alte trei molecule complexe și care, în funcție de o cauză externă deformatoare, încercă să scurteze legăturile chimice dintre acestea, în așa fel încât molecula de lignină să ocupe același volum.

De asemenea, din analiza graficului prezentat în figura 5.5, pot fi observate variațiile valorilor medii ale rezistenței la șoc dar și deviațiile standard calculate pentru fiecare material în parte. Valoarea deviațiilor rezistenelor la șoc este de $\pm 0,88$ kJ/m². Se poate remarca faptul că materialele bioFila Silk și Fiber Wood prezintă comportament aproape identic la acest tip de testare, având valori ale rezistenței la șoc de $8,75 \pm 0,78$ kJ/m² și respectiv $8,7 \pm 0,9$ kJ/m².

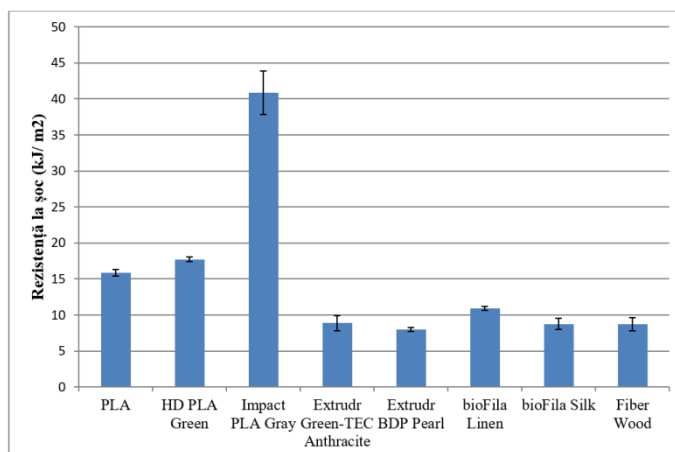


Fig. 5.5. Diagrama rezistenței la șoc pentru probele printate din materialele biodegradabile studiate

Materialul Impact PLA Gray poate înlocui cu succes potrivit valorii obținute pentru rezistența la șoc materiale precum ABS, PE, PP și altele, [54, 62, 63]. Celelalte materiale pot substitui desigur alte materiale care au în compoziția lor lignină și fibre naturale dar și polimeri ranforșați cu microfibre de sticlă sau pulberi metalice, [54, 64].

5.1.6. Determinarea comportamentului mecanic în regim dinamic

În vederea obținerii de repere specifice analizei mecano dinamice au fost printate cu ajutorul imprimantei Raise 3D Pro2 Plus, epruvete cu dimensiunile de (25x4x2)mm fiind standardizate de către producătorul aparatului DMA 242 Artemis NETZSCH. Printarea 3D s-a realizat după procedeul Fused Deposition Modeling (FDM). Diametrul duzei a fost 0,4mm iar diametrul firului de printare 1,75mm. Toate probele au fost printate cu un grad de umplere de 100%.

Analiza mecanică în regim dinamic (DMA) a fost efectuată, cu ajutorul unui echipament DMA 242 Artemis NETZSCH, utilizând un suport de îndoire în trei puncte pentru caracterizarea comportamentului la încovoiere prin scanări de temperatură și măsurarea tensiunilor. Scanările de temperatură au fost efectuate între RT (temperatura camerei) și 373,15K (100°C) din trei în trei grade Kelvin, cu o forță dinamică de 5N, o deformare de 50μm și o frecvență de 1Hz. Diagramele DMA, înregistrate în timpul scanărilor de temperatură, afișează variațiile modului de stocare (E') și frecarea internă (determinată ca raportul dintre modulul de pierdere și modul de stocare, $\tan\delta = E''/E'$), în timpul unui ciclu de încălzire.

În cadrul acestui studiu a fost analizat și materialul compozit biodegradabil, Arboblend V2 Nature ranforsat cu 20% Extrudr BDP Pearl, care a fost realizat prin amestecarea (masică) a 80% material biodegradabil Arboblend V2 Nature și 20% Extrudr BDP Pearl (polimer biodegradabil studiat în cadrul cercetărilor experimentale ale tezei de doctorat). Materialul ranforsat a fost realizat pentru a crește procesabilitatea și proprietățile tehnologice ale materialului Arboblend V2 Nature. Arboblend V2 Nature are matricea de lignină ca element constitutiv principal, dar și

diferite fibre vegetale anuale (în, cânepă, sisal etc.) și aditivi naturali. Acesta este produs și comercializat sub formă de granule de către compania Tecnar, [50]. Valorile obținute în urma Analizei Mecanice în regim Dinamic (DMA), pentru cele cinci tipuri de materiale biodegradabile selectate pentru acest tip de test, sunt prezentate în tabelul 5.8.

Figurile 5.6 și 5.7 ilustrează, prin intermediul termogramelor DMA, variațiile modulului de stocare și frecarea internă în timpul încălzirii probelor din materialele biodegradabile Fiber Wood și Arboblend V2 Nature ranforsat masic cu 20% Extrudr BDP Pearl.

Tabelul 5.8. Rezultatele analizei mecanice în regim dinamic pentru materialele biodegradabile analizate

Nr. crt.	Material	E' [MPa]	tan δ (*10 ⁻³)	E'' [MPa]
1	PLA	1473,9	4110	6057,72
2	Biofila Linen	2575,5	1900	4893,45
3	Fiber Wood	952	880	837,76
4	Arboblend V2 Nature ranforsat cu 20% Extrudr BDP Pearl	1542	478	737,07

notă: E' - modulul de stocare [MPa]; tan δ - amortizarea (*10⁻³); E'' – Modul de pierdere [MPa]; tan δ = E''/ E'.

Efectele compoziției chimice asemănătoare sunt destul de evidente atunci când comparăm termogramele celor două probe analizate, acestea având un comportament oarecum similar.

Acestea prezintă tranziție în stare solidă, în timpul încălzirii, deoarece amortizarea (tan δ) prezintă două vârfuri maxim (de frecare internă), câte unul pentru fiecare material, la temperaturile de 334.2K/61.05⁰C (pentru Arboblend ranforsat cu 20% Extrudr BDP “Pearl”) și 336.8K/63.65⁰C (pentru Fiber Wood) în timp ce modulul de stocare (E') atinge valoarea maximă de 952MPa pentru Fiber Wood și 1542MPa pentru materialul ranforsat. Cele două materiale biodegradabile au prezentat fenomene destul de similare caracterizate printr-un E' maxim la temperature de încălzire de aproximativ 60⁰C, figurile 5.6 și 5.7. De menționat este și faptul că vârfurile maxime înregistrate de către cele două materiale supuse încercării DMA se suprapun peste vârfurile endoterme corespunzătoare cristalizării materialelor, reliefate de către analiza termică a acestora.

În ceea ce privește comportamentul mecanic în regim dinamic a materialului biodegradabil Biofila Linen, prezentat în figura 5.8, acesta a înregistrat un maxim de 2575,5MPa al modulului de stocare la temperatura de 326K (52,85⁰C). Valoare maximă a amortizării, 1,9, fiind înregistrată la temperatura de 335K (51,85⁰C). E'' în cazul acestui material fiind de 4893,45MPa.

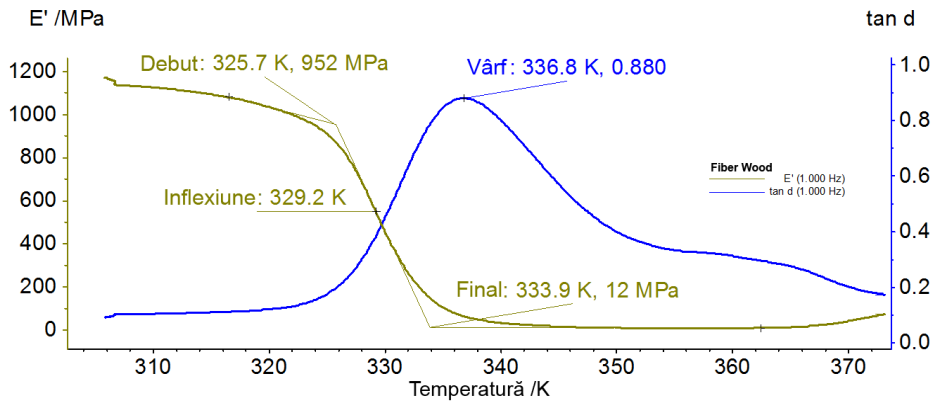


Fig. 5.6. Termograma DMA înregistrată în timpul încălzirii Fiber Wood

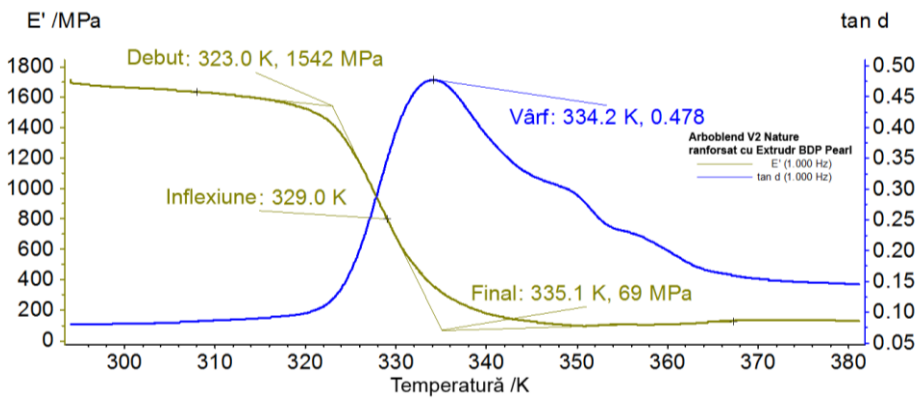


Fig. 5.7. Termograma DMA înregistrată în timpul încălzirii compozitului Arboblend V2 Nature ranforsat cu 20% Extrudr BDP Pearl

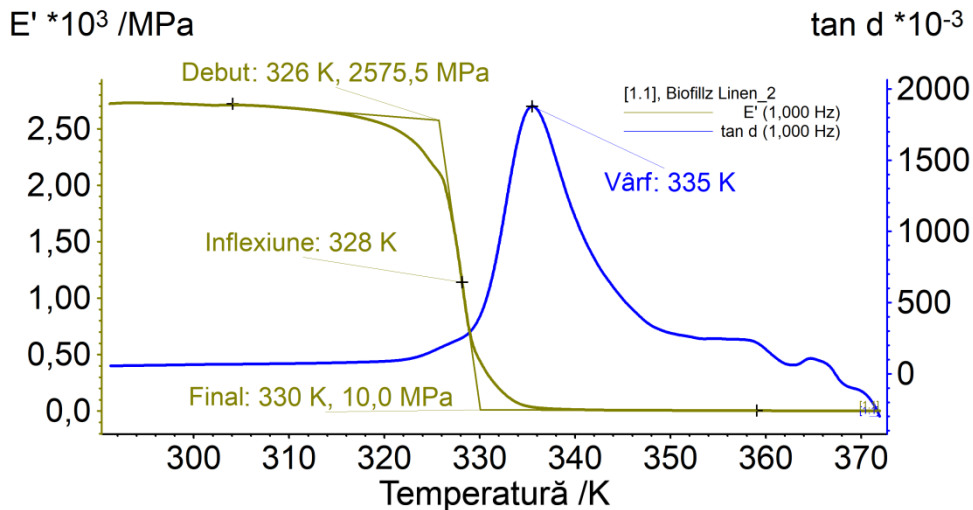


Fig. 5.8. Termograma DMA înregistrată în timpul încălzirii Biofila Linen

Pentru materialele Fiber Wood, Arboblend ranforsat cu 20% Extrudr BDP Pearl, Biofila Linen maximul frecării interne este asociat cu tranziția vitroasă a acestora. De asemenea, maximul $\tan \delta$

ascuțit și îngust, al materialului bioFila Linen reprezintă faptul că materialul este foarte omogen, purtând-se ca un tot unitar, o sigura fază. Pentru vârfurile tanδ ale materialelor Fiber Wood și Arboblend ranforsat cu 20% Extrudr BDP Pearl, observăm că acesta sunt mai late ceea ce înseamnă că trecerea dintr-o fază în alta nu s-a realizat brusc, fără ca nimic să o împiedice. Acest aspect este confirmat și de panta pe care o are curba lui E' la încălzire, aceasta fiind mai înclinată denotând faptul că trecerea la starea vâscoasă a fost mai lentă.

Comparând din cele patru materiale analizate mecanic în regim dinamic, din punct de vedere al răspunsului mecanic obținut, s-a putut concluziona faptul că materialele PLA și Biofila Linen sunt mai vâscoase, datorită faptului că maximul frecării interne prezintă o valoare mai mare (4,11 pentru PLA și 1,9 pentru bioFila Linen) față de celelalte două materiale, acestea din urmă fiind mai elastice (tanδ pentru materialul ranforsat fiind 0,478, iar pentru Fiber Wood 0,88). Acest lucru este confirmat și de faptul că valorile energiilor disipate în cazul materialelor mai vâscoase sunt cu mult mai mari (de patru ori mai mare în cazul materialului PLA și de două mai mare pentru materialul Biofila Linen) decât energiile absorbite de acestea. În cazul materialelor care au prezentat un comportament mai elastic (Fiber Wood și Arboblend ranforsat cu 20% Extrudr BDP Pearl), lucrurile stau exact invers, energia înmagazinată (E') este mai mare decât energia pierdută (E'').

Din punct de vedere al răspunsului obținut în urma analizei DMA materialele studiate pot substitui cu succes următorii polimeri:

- *Arboblend V2 Nature ranforsat cu Extrudr BDP Pearl* potrivit pentru înlocuirea Tango Black plus și DM9895, întrucât valorile modulului de stocare sunt între (1300-1800)MPa, [65];
- *Biofila Linen* poate înlocui materialul ABS întrucât valoarea amortizării acestuia este de 2,2, [66];
- *Fiber Wood* poate înlocui TPU (poliuretan termoplastice) care are o valoare a amortizării de 0,75, [67];
- materialul *PLA* poate substitui PLA-MFC (celuloză fibrilată convențională) tanδ =0,44, PLA-MFLC (lemn de fag parțial lignificat și ulterior fibrilat) tanδ =0,53 și PLA-MFW (lemn microfibrilat) tanδ =0,33 , [68].

5.1.7. Uzura și coeficientul de frecare

Uzura și coeficientul de frecare (notat COF) au fost măsurați utilizând echipamentul T-11 Elevated Temperature Pin-On-Disk Testing Machine for Tribotesting of Lubricants and Engineering Materials, programul utilizat pentru interpretarea datelor achiziționate a fost Alicona-IF-MeasureSuite, Universitatea din Monterrey, Departamentul de Inginerie. În faza de început a testărilor tribologice au fost stabilite următoarele condiții de încercare: teste realizate în condiții de alunecare uscată, bilă fixată într-un suport și suport care realizează o mișcare circulară pe suprafața probei pătrate, forța aplicată 49N, viteza unghiulară 40rpm, raza urmei de uzură 5mm, timpul de testare 900s, caracteristicile bilei (rugozitate 25μm; duritate 60HRC; diametru 12,7mm; material oțel AISI 52100), dimensiunea probelor testate (20x20)mm.

Atât pentru determinarea coeficientului de frecare (COF) cât și pentru determinarea uzurii materialelor biodegradabile studiate au fost supuse testării câte trei probe din fiecare tip de material în vederea confirmării stabilității experimentelor.

Materialele pentru care au fost determinate valorile medii ale coeficientului de frecare și ale uzurii au fost PLA, HD PLA Green, Impact PLA Gray, Extrudr Green-TEC Anthracite, Biofila Linen și Fiber Wood. Pentru celelalte două materiale Extrudr BDP Pearl și Biofila Silk determinarea caracteristicilor tribologice a fost imposibilă, întrucât probele se deteriorau.

Graficele de variație a coeficientului de frecare în timp au fost realizate prin aplicarea unei ecuații polinomiale de gradul trei asupra rezultatelor obținute pentru cele trei probe testate pentru fiecare material în parte.

În cazul grupului de materiale care au în compoziția lor materialului PLA, figura 5.9, se observă următoarele: pentru materialul PLA, curba (a), se observă o creștere a COF în primele 300s după care valoarea medie a COF se stabilizează pentru aproximativ 120s, apoi aceasta scade ușor și revine la valoarea de aproximativ 0,0007. Pentru materialul HD PLA Green, curba (b) se observă o scădere lentă a COF în primele 450s după care are loc o creștere bruscă a acestuia, până la finalul celor 900s de testare valoarea COF ajungând la 0,0097. Valoarea medie pentru acest tip de material este de 0,0052. Pentru media valorilor probele din Impact PLA Gray, curba (c), coeficientul de frecare COF crește semnificativ pe durata întregii determinări, de la o valoare a COF de 0,0048 la o valoare a COF dinamic de 0,0102. Valoarea medie a COF pentru curba (c) este de 0,0097. Cea mai mare valoare medie a coeficientului de frecare, de aproximativ 0,011, a fost înregistrată pentru proba din Impact PLA Gray, urmată de proba din HD PLA Green și proba din PLA.

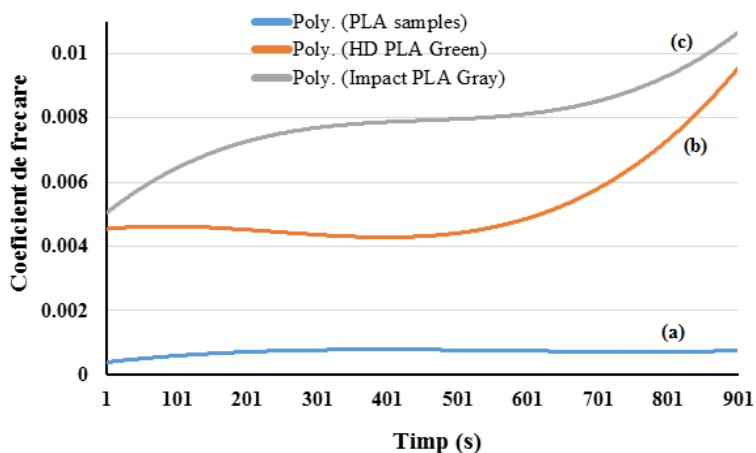


Fig. 5.9. Variația COF cu timpul de testare pentru probele din PLA - curba (a), HD PLA Green - curba (b) și Impact PLA Gray - curba (c)

În figura 5.10 sunt reprezentate curbele de variație a coeficientului de frecare în timp pentru materialele biodegradabile Fiber Wood, bioFila Linen și Extrudr Green-TEC Anthracite. Comportamentul acestor materiale în timpul determinarilor a fost următorul: pentru Fiber Wood,

curba (a), se observă o creștere ușoară a COF pe întreaga perioadă a determinării de la valoarea statică de 0,0076 la valoare de 0,0116 la sfârșitul celor 900 de secunde de testare. Valoarea medie a COF pentru acest material fiind de 0,0098. În cazul curbei (b), ce descrie răspunsul tribologic al materialul bioFila Linen, se observă că valoarea COF crește foarte ușor în primele 400 de secunde, se stabilizează la valoarea medie de 0,0055, după care începând cu secunda 646 valoarea acestuia scade și ajunge la sfârșitul testului la valoarea de 0,00088. Pentru materialul Extrudr Green-TEC Anthracite, curba (c), comportamentul la testare este total diferit față de cel al celorlalte materiale studiate. În primele aproximativ 100 de secunde se înregistrează o creștere a coeficientului de la -0,00496 la -0,0174, rămâne stabil timp de 84 de secunde la o valoare medie a COF de -0,0189 după care, scade brusc până la valoarea de -0,06668 în secunda 900 a testului. Valorile negative ale COF se pot explica prin faptul că forța de frecare se află pe aceeași direcție cu direcția de mișcare, împingând astfel bila de oțel.

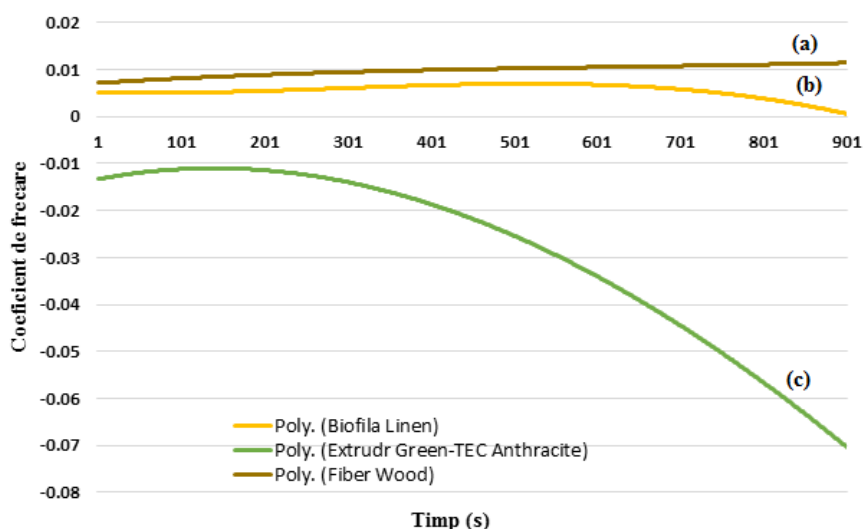


Fig. 5.10. Variația COF cu timpul de testare pentru probele din Fiber Wood - curba (a), Biofila Linen - curba (b) și Extrudr Green-TEC Anthracite - curba (c)

Cel mai mic coeficient de frecare a fost înregistrat de către materialul PLA (valoare medie de 0,0007) iar materialul cu cel mai mare coeficient de frecare, cel mai rugos/cu cea mai mare rugozitate a fost Extrudr Green-TEC Anthracite (valoare medie – 0,0189).

În figura 5.11 sunt reprezentate curbele deformațiilor plastice ale materialelor studiate lăsate de către bila de oțel în timpul determinării comportamentului tribologic al acestora. Valoarea medie a adâncimii atinse de cele trei probe testate la uzură pentru materialul PLA, figura 5.11, curba (a), a fost de $(15.5 \pm 0.8) \mu\text{m}$, cu un maxim al acesteia de $-14,31 \mu\text{m}$. În cazul materialului HD PLA Green, figura 5.11, curba (b), valoarea medie a adâncimii este de $(29,2 \pm 1,0) \mu\text{m}$, iar adâncimea maximă este apropiată de cea a PLA-ului, și anume $-18 \mu\text{m}$. Materialul Impact PLA Gray, figura 5.11, curba (c), a relevat o valoare a adâncimii medii de $(42,1 \pm 10,5) \mu\text{m}$, cu un maxim de $-44 \mu\text{m}$. Materialul Biofila Linen, curba (e) prezintă comportament tribologic similar materialului PLA,

având o medie a adâncimii uzurii de $(28,5 \pm 2,4) \mu\text{m}$, valoarea maximă a uzurii a fost înregistrată la o adâncime de $-20 \mu\text{m}$.

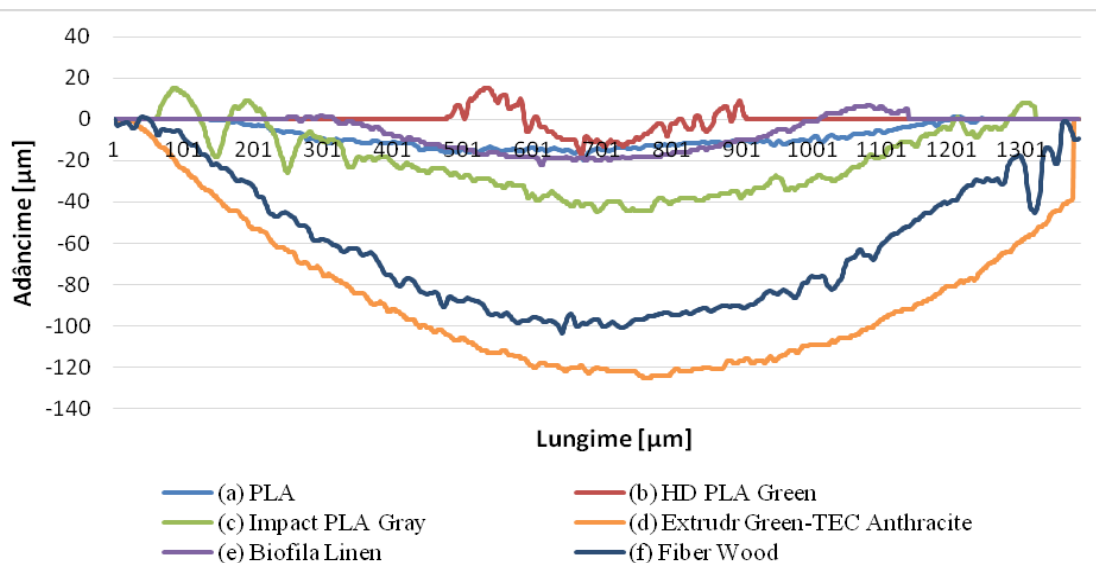


Fig. 5.11. Variația uzurii medii pentru materialele biodegradabile studiate

Materialele Extrudr Green-TEC Anthracite figura 5.11 (curba (d)) și Fiber Wood figura 5.11 (curba (f)) au cele mai mari valori medii ale adâncimii uzurii, $(106,8 \pm 22,2) \mu\text{m}$ și respectiv $(101,7 \pm 20,0) \mu\text{m}$. Adâncimile maxime ale uzurii sunt de câteva ori mai mari decât a celorlalte materiale și anume de $-120 \mu\text{m}$ pentru Extrudr Green-TEC Anthracite și $-97,08 \mu\text{m}$ în cazul polimerului Fiber Wood. Această diferență mare între rezultate este dată de rigiditatea materialelor sau de adeziunea stratului exterior la stratul depus înaintea acestuia. În cazul materialului Extrudr Green-TEC Anthracite stratul de la suprafață prezintă fire depuse, însă care nu sunt alipite în totalitate între ele și nici de stratul depus anterior (imaginea zonei uzate poate fi văzută în figura 5.12.(d)), cel mai probabil datorită solidificării rapide a firelor depuse. Pentru a îmbunătăți acest aspect, atât temperatura de topire a firului cât și temperatura patului de lucru ar trebui să fie crescute cu câteva grade ($5-10$) $^{\circ}\text{C}$ sau ar putea fi luată în considerare și posibilitatea de oprire a ventilatoarelor de răcire care sunt atașate de capul de printare.

În timpul testărilor, bila de oțel este fixată într-un suport iar suportul descrie un cerc peste proba pătrată. Astfel, în figura 5.12 sunt prezentate imaginile unei porțiuni din zona uzată și variația înregistrată în momentul apariției uzurii pentru materiale biodegradabile studiate.

Urmele lăsate în timpul testării tribologice a materialelor reflectă comportamentul elastic (figura 5.12(a) – figura 5.12(e)) sau vâscos al materialelor (figura 5.12(f) - materialul Fiber Wood). (a) PLA, proba 2.

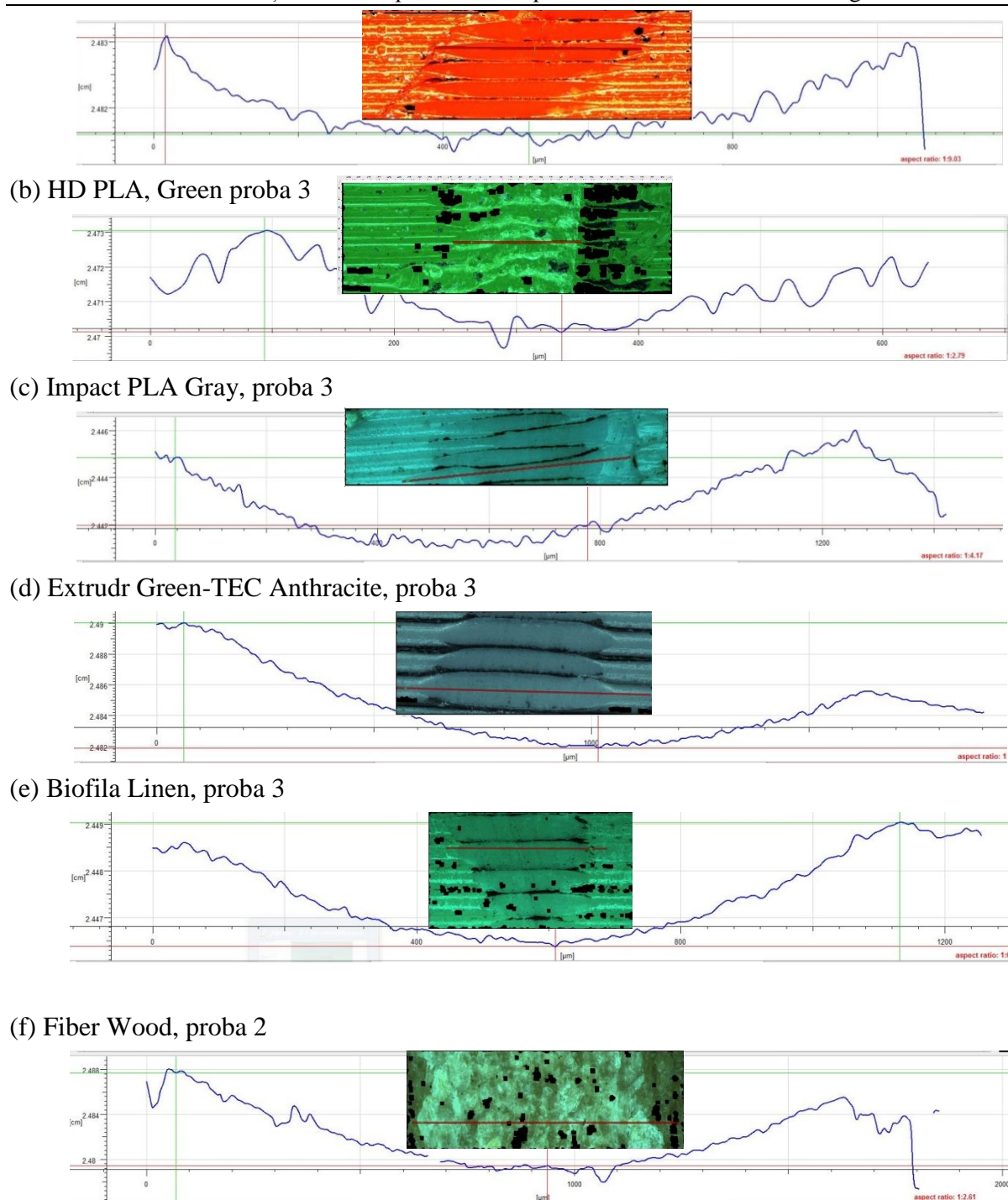


Fig. 5.12. Imaginile zonelor uzate și variația uzurii pe o anumită porțiune din traiectoria bilei

5.2. Analiza calorimetrică (DSC)

Pentru experimente DSC, au fost tăiate fragmente de probă de până la 5mm din toate tipurile de materiale, cu greutate mai mică de 50mg. În acest scop, a fost utilizat un calorimetru de scanare diferențială NETZSCH de tip DSC 200 F3 Maya, cu sensibilitate: <1 W, precizie termică de 0,1K și precizie de entalpie - în general <1%. Dispozitivul a fost calibrat conform standardelor Bi, In,

Sn și Zn. Scanările de temperatură au fost efectuate între (20 – 200)°C cu o rată de încălzire de 10K/min, în atmosferă de protecție de Ar, analiza termică s-a încheiat înainte ca probele din aceste materiale să înceapă a se deteriora /carboniza. Termogramele DSC înregistrate în timpul încălzirii au fost evaluate cu ajutorul programului Proteus, furnizat de NETZSCH prin metoda tangentei. Temperaturile au fost determinate unde a avut loc jumătatea transformării (T50), precum și cantitatea de căldură disipată/absorbită.

Analiza DSC a fost realizată pe două tipuri de probe, probe sub formă de fir obținut prin extrudare sau achiziționat și probe tăiate din epruvete printate.

Analiza DSC pentru probele printate din materiale biodegradabile

Materialele pentru care a fost determinat comportamentul termic au fost: PLA, HD PLA Green, Impact PLA Gray, Extrudr Green-TEC Anthracite, Extrudr BDP Pearl, bioFila Linen, bioFila Silk, Fiber Wood. În cadrul acestui rezumat vor fi prezentate doar analizele DSC ale materialelor PLA și Fiber Wood, din aceleași considerente menționate și în subcapitolele anterioare.

Astfel, în figura 5.13 se pot observa curbele DSC pentru firul de **PLA** curba (1) și pentru proba prototipată din PLA curba (2). Pentru *curbei unu (fir de PLA)* în partea de început apare un mic vârf endoterm, vârful de relaxare a entalpiei cu punctul mediu Tg (tranziție vitroasă) la 341K (40,85°C) iar cantitatea de căldură absorbită este de -2,87J/g. În intervalul de temperatură (380-445)K/(106,85-171,85)°C începe procesul de topire a firului de PLA, ce este evidențiat de un vârf endoterm, cu valoare maximă la 427K (153,85°C) transformare care a absorbit -33,60J/g.

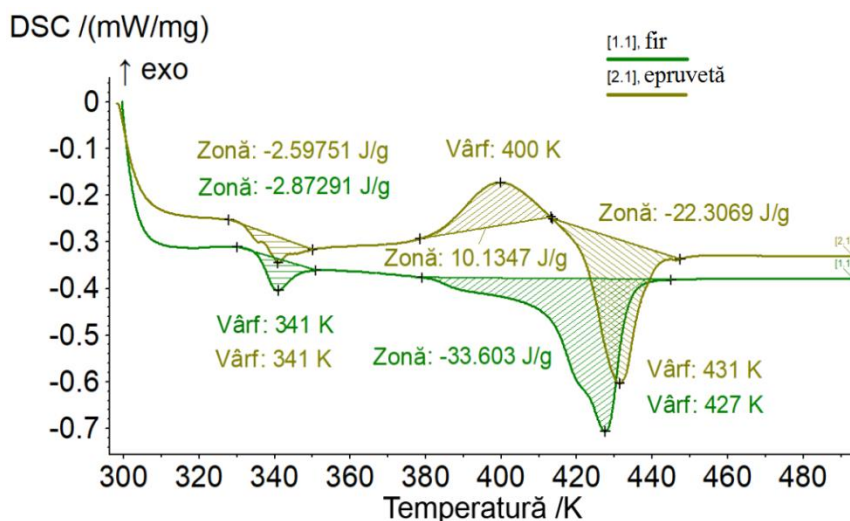


Fig. 5.13. Evidențierea comportamentului termic principal al PLA-ului:

1) sub formă de fir; 2) probă printată

Pentru *curba (2), probă printată din PLA*, s-au evidențiat trei vârfuri: un vârf endoterm corespunzător tranziției vitroase, la aceeași temperatura de 341K (40,85°C), precum în cazul firului de PLA însă cu o scădere a cantității de căldură absorbită, -2,59J/g; vârf exoterm la

temperatura de 400K(126,85°C), zonă (380-415)K/(106,85-141,85)°C în care apare cristalizarea la rece a materialului PLA printat, cu o degajare de căldură de 10,13J/g; vârf endoterm, la temperatura de 431K(157,85°C), similar celui apărut în cazul punctului de topire al firului din PLA, însă cu o cantitate de căldură absorbită mai mică de -22,30J/g.

Comportamentul stărilor prin care trec cele două forme de PLA sunt diferite. În cazul probei printate din PLA, a apărut și un vârf exoterm ce caracterizează cristalizarea la rece a materialului. Astfel, materialul trece din material semiamorf în material semicristalin.

Analiza calorimetrică a materialului *Fiber Wood* este prezentată în termograma din figura 5.14. În acest caz, în intervalul de temperatură analizat, termograma DSC prezintă două minime endoterme și un minim exoterm, comportament similar cu cel al Arboform® LV3 nature liquid wood, [69]. Astfel, la temperatura de 61,1°C s-a evidențiat un minim endoterm ce corespunde unei reacții endotermice a mediului lichid rezidual. Cantitatea de căldură absorbită în acest caz este de -8.38J/g. Vârful exoterm de la temperatura de 97,9°C poate fi asociat reordonării reticulare a ligninei (matricea/compusul de baza al materialului Fiber Wood), procesul având loc cu o cantitate de căldură degajată de 18,76J/g. Punctul de topire a materialului este înregistrat la temperatura de 153,7°C și, de asemenea, se poate observa că în intervalul (138-175)°C mai apare un vârf endoterm corespunzător fie topirii unei alte componente din compoziția materialului analizat fie unei pretopiri a materialului (topiri fracționale). Minimul endoterm mic are loc absorbind o cantitate de căldură de - 0,55J/g, respectiv -2,94J/g pentru cel corespunzător temperaturii de 153,7°C.

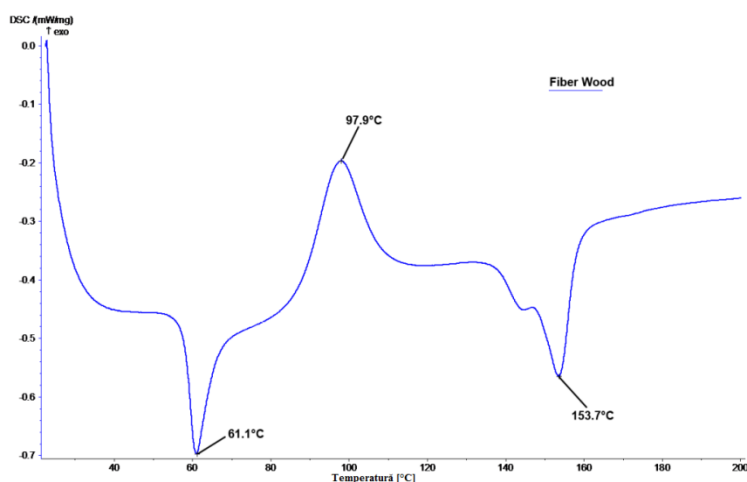


Fig. 5.14. Evidențierea comportamentului termic principal al firului din Fiber Wood

Analiza DSC pentru probe sub formă de fir

Firele analizate au fost obținute în cadrul Laboratorului de Tehnologii de Mecanică Fină și Nanotehnologii, Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași, prin extrudarea de granule din materialul biodegradabil Arboblend V2 Nature, dar și a materialului compozit biodegradabil Arboblend V2 Nature ranforsat cu Extruder BDP Pearl.

În figura 5.15 s-a realizat o suprapunere a materialelor *Arboblend V2 Nature* și *Arboblend V2 Nature ranforsat cu Extrudr BDP Pearl* pentru a evidenția influența ranforsării asupra aspectului curbelor DSC.

Pentru *Arboblend V2 Nature* curba DSC prezintă două transformări endoterme în intervalul de temperatură analizat, (40-190)°C. Prima transformare endotermă înregistrată la temperatura de 58,1°C ar putea fi asociată temperaturii de topire a componentei policaprolactonei (PCL), [70], a cerii naturală, [71] sau gelatinizării amidonului când aceasta este încălzită în prezența apei [72]. Menționăm că toate aceste componente se regăsesc în compoziția acestui material în conformitate cu detaliile furnizate de cei care au brevetat acest polimer, [73], Compania Tecnar. La temperatura de 172,8°C, se evidențiază un vârf endoterm corespunzător punctului de topire al acestui material. Cantitatea de căldură absorbită pentru prima transformare este de -0,69 J/g iar pentru cea de-a doua este de -49,52 J/g. Analiza DSC a firului din *Arboblend V2 Nature ranforsat cu Extrudr BDP Pearl* a evidențiat la temperatura de 62,2°C un vârf endoterm asociat topirii sau gelatinizării unui component din compoziția materialului, [13, 25, 30, 74]. Această tranziție a fost dezvăluită și de curba DSC a firului din *Arboblend V2 Nature*, dar cu o ușoară deplasare. Cantitatea de căldură absorbită în cazul acestei transformări a fost de -2,94 J/g. La temperatura de 149,4°C apare un minim endoterm atribuit topirii materialului Extrudr BDP Pearl. Această afirmație are la bază analiza DSC realizată pe materialul Extrudr BDP Pearl care înregistrează o temperatură de topire la 156°C. Cantitatea de căldură absorbită pentru această transformare este -0,79 J/g.

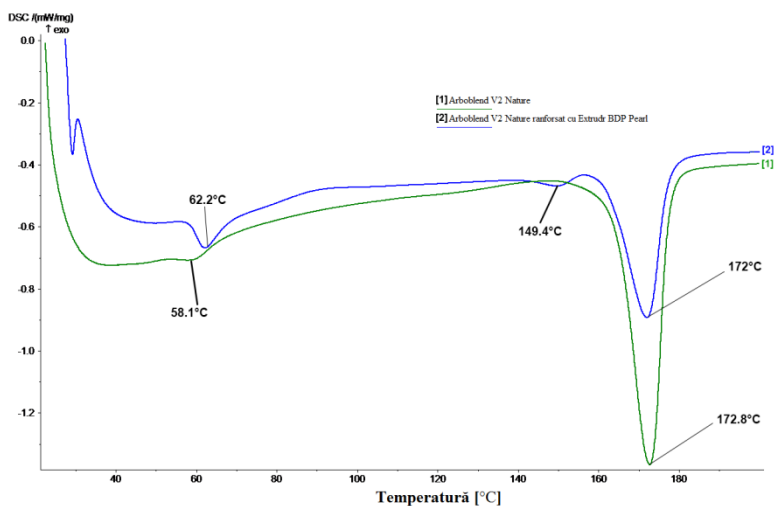


Fig. 5.15. Evidențierea comportamentului termic principal al firelor din *Arboblend V2 Nature* și *Arboblend V2 Nature ranforsat cu Extrudr BDP Pearl*

Ultimul minim endoterm localizat la 172°C este atribuit topirii materialului de bază *Arboblend V2 Nature* și înregistrează o căldură absorbită de -29,93 J/g. Această temperatură este similară analizei precedente a materialului *Arboblend V2 Nature*.

Ranforsarea materialului *Arboblend V2 Nature* cu 20% Extrudr BDP Pearl a condus la:

- o deplasare a primei transformări cu $4,1^{\circ}\text{C}$ și o creștere a cantității de căldură absorbită de la $0,69\text{J/g}$ la $2,94\text{J/g}$;
- apariția unei transformări suplimentare la temperatura de $149,4^{\circ}\text{C}$;
- scăderea aproximativ la jumătate a cantității de căldură absorbită necesară topirii materialului Arboblend V2 Nature.

5.3 Analiza structurii și morfologiei

Analiza structurală și morfologică s-a realizat utilizând metodele SEM și EDX pe un microscop electronic QUANTA 200 3D. Pentru analiza de suprafață s-au ales, pentru realizarea hărților micrografice, probe din experimentele unde s-a constatat cea mai mare valoare a rezistenței la tracțiune. Analiza SEM s-a realizat pe zona de suprafață a probei și pentru zona în care a apărut ruperea completă (secțiunea transversală a probei).

Analiza XRD, pentru studiul structurii materialelor, s-a utilizat pentru a identifica fazele cristaline prezente într-un material și, astfel, au fost relevate informații referitoare la compoziția chimică a acestora. Identificarea fazelor se realizează prin compararea datelor obținute cu cele din bazele de date de referință.

5.3.1. Analiza de suprafață și de structură pentru probele printate din materiale biodegradabile

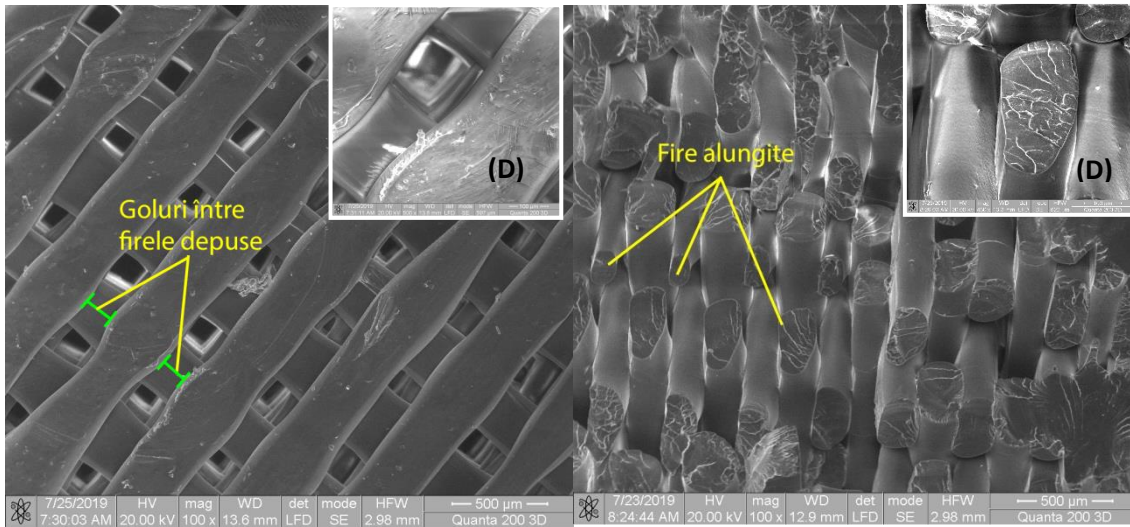
Pentru analiza SEM (Scanning Electron Microscopy - Microscopie electronică cu baleiaj) a fost folosit microscopul electronic QUANTA 200 3D (echipat și cu un detector EDX). Imaginile au fost obținute luând în considerare următorii parametri: tensiunea de accelerare a electronilor secundari de 30Kv ; puterea de mărire $50\text{X} - 5000\text{X}$; distanța de lucru de 15mm ; detector LFD (Large Field Detector) utilizat pentru analiza probelor neconductoare (polimeri, fibre textile, pulberi etc.); unghiul de înclinare (tilt) de 0° ; presiunea din interiorul camerei microscopului de 60Pa .

Pentru analiza de suprafață s-au ales, pentru realizarea hărților micrografice, probe din experimentele unde s-a constatat cea mai mare valoare a rezistenței la tracțiune. Analiza SEM s-a realizat pentru zona de suprafață a probelor și pentru zona în care a apărut ruperea completă. Imaginile micrografice prezentate în cadrul rezumatului tezei de doctorat sunt pentru probele printate din PLA și Fiber Wood.

Analiza SEM a probei din PLA

În figura 5.16 se prezintă imaginile SEM ale probei din PLA. Se poate observa un profil neuniform a firului depus, la realizarea unui strat, acestea nefiind adiacente. De asemenea, se poate observa o depunere aproape perfectă la 90° între firele depuse pe fiecare strat. Datorită presiunii diuzei, în timpul printării firul din stratul superior este deformat (aplatizat), mai mult

decât în spațiul liber dintre fire, figura 5.16(a). În zona de rupere figura 5.16(b) există fire alungite datorită deformării din timpul încercării la tracțiune.



a) Imagine SEM pe suprafața probei

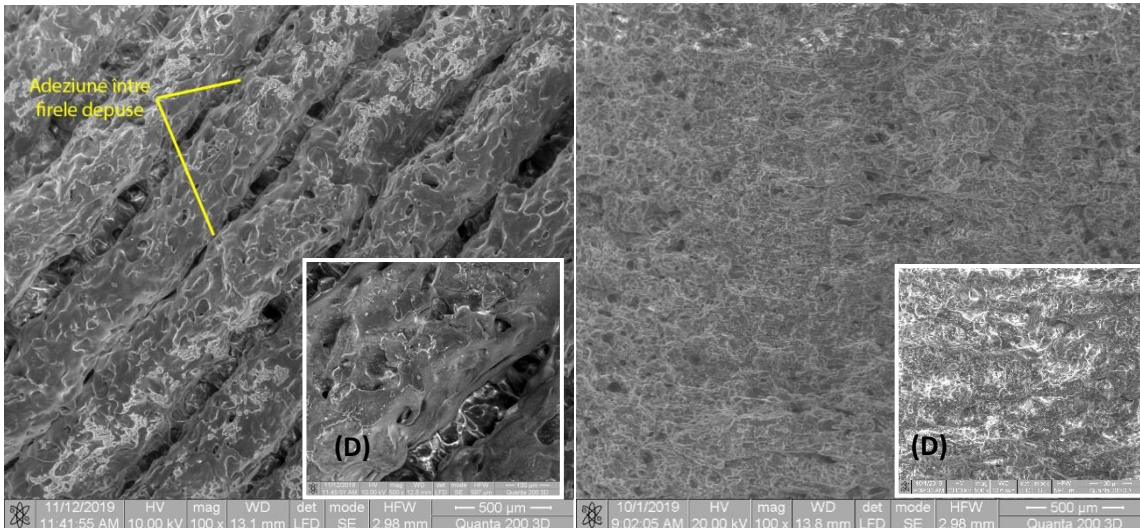
b) Imagine SEM în zona de rupere

*(D) detaliu, 500X

Fig. 5.16. Imagini SEM ale probei din PLA

Analiza SEM a probei din Fiber Wood

În urma analizei SEM pentru suprafața materialului Fiber Wood, figura 5.17(a), s-a observat dispunerea straturilor 90°, faptul că firul este foarte rugos datorită cantității foarte mare de materie primă regenerabilă și procentului foarte redus de lianți.



a) Imagine SEM pe suprafața probei

b) Imagine SEM în zona de rupere

*(D) detaliu, 500X

Fig. 5.17. Imagini SEM ale probei din Fiber Wood

Imaginea în secțiune a epruvetei din Fiber Wood, figura 5.17(b), prezintă o structură uniformă cu porozitate medie datorită componentelor constitutive ale materialului (fibre natural vegetale, lignină, etc). Se observă de asemenea o foarte bună adeziune între straturi, modul de depunere a firelor în cadrul modelului fiind practic greu, chiar imposibil de identificat din imaginea SEM a zonei de rupere a epruvetei.

Analiza SEM a firelor obținute prin extrudare comparativ cu firul din Fiber Wood

Imaginile SEM de fundal pentru cele patru materiale studiate (probă de tip fir), Arboblend V2 Nature, Arboblend V2 Nature ranforsat cu Extrudr BDP Pearl (obținute în cadrul laboratorului) și Fiber Wood (achiziționat) sunt realizate la o scală de mărire de 100x iar detaliile sunt la o scală de 500X. Firul de Fiber Wood a fost ales în mod aleatoriu din cele opt materiale studiate în cadrul acestei teze de doctorat doar pentru a putea demonstra/arăta faptul că firele obținute pe mini extruderul Noztek Touch au diametrul în limitele premise de echipamentele de printare 3D, metoda FDM.

Se poate observa faptul că toate cele trei fire obținute prin extrudarea granulelor de material prezintă dimensiuni admise a fi printate de către un echipament de prototipare 3D, cu diametrul diuzei de 1,75mm și toleranță de $\pm 0,05$ mm. Astfel, Arboblend V2 Nature are o dimensiune de 1,74mm, Arboblend V2 Nature ranforsat cu Extrudr BDP Pearl – 1,76mm, figura 5.18(a)-(c).

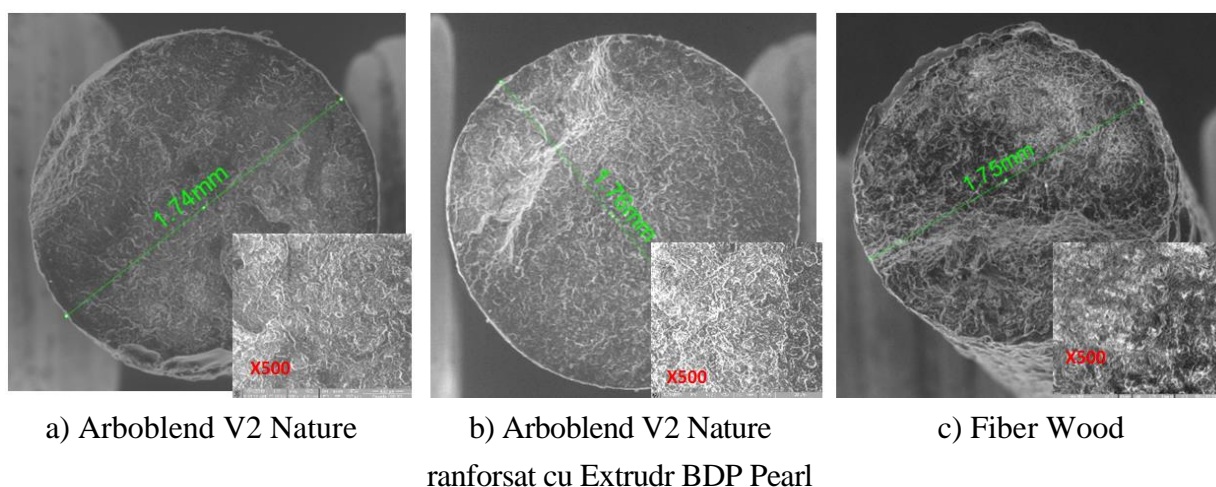


Fig. 5.18. Imaginile SEM ale firelor din: a) Arboblend V2 Nature; b) Arboblend V2 Nature ranforsat cu Extrudr BDP Pearl; c) Fiber Wood

5.3.2. Analiză chimică EDX pentru probele printate din materiale biodegradabile

În figurile din acest subcapitol sunt prezentate imagini de microscopie electronică peste care au fost suprapuse grafice în linie a analizei chimice dar și grafice ce caracterizează chimic probele printate din materialele studiate (doar o parte dintre acestea vor fi prezentate în rezumatul tezei), pentru experimentele cu rezultatele cele mai bune ale rezistenței la tracțiune (probe printate) dar și

pentru firele extrudate din Arboblend V2 Nature și Arboblend V2 Nature ranforsat cu Extrudr BDP Pearl.

Analiza EDX a probelor prototipate

În figura de mai jos, figura 5.19, sunt prezentate rezultatele obținute în ceea ce privește procentul masic ($Ma\%$) și atomic ($At\%$) al elementelor chimice reliefate de către epruveta printată din PLA. Se poate observa că raportul masic de oxigen și carbon este de aproximativ 45% carbon și aproximativ 55% oxigen.

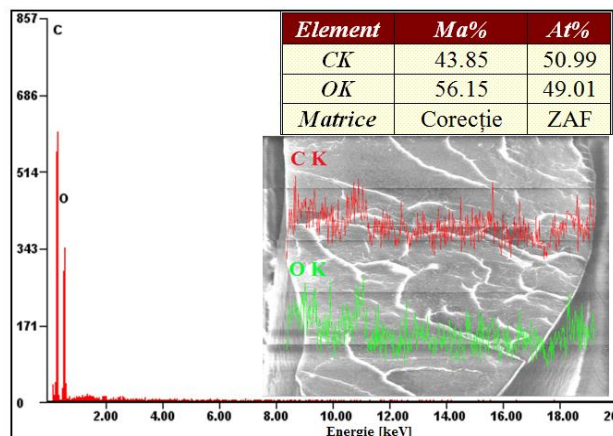


Fig. 5.19. Analiza spectroscopică EDX pentru materialul PLA

Pentru materialul Fiber Wood analiza EDX a fost realizată pentru firul obținut prin extrudare întrucât valorile obținute în cadrul acestui studiu nu sunt influențate semnificativ de tipul probei, printată sau fir.

Analiza EDX în linie în secțiunea transversală a probele analizate a evidențiat faptul că materialele prezintă structură omogenă, cu numeroase legături de carbon și oxigen.

Analiza EDX a firelor obținute prin extrudare

Figura 5.20 prezintă rezultatele obținute în urma Spectroscopiei de raze X cu Dispersie de Energie (Energy Dispersive X-ray Analysis - EDX) care oferă informații referitoare la procentul masic și atomic al elementele chimice ce se regăsesc în compoziția chimică a firele extrudate din granule de Arboblend V2 Nature (figura 5.20(a)), Arboblend V2 Nature ranforsat cu Extrudr BDP Pearl (figura 5.20(b)) și fir din Fiber Wood (figura 5.20(c)).

Potrivit rezultatelor obținute din această analiză, s-au distins ca elemente constitutive dominante elementele de carbon și oxigen (în procente atomice și masice) care, în cazul a trei dintre fire, Arboblend V2 Nature, Arboblend V2 Nature ranforsat cu Extrudr BDP Pearl și Fiber Wood, se găsesc în proporții aproximativ egale. Prezența lor într-o cantitate atât de mare confirmă gradul ridicat de biodegradare, deoarece conțin elemente chimice care se regăsesc din abundență

în structura chimică a plantelor, sub diferite tipuri de legături oxigen-carbon (specifice pentru celuloză, hemiceluloză, lignină, derivați ai ligninei și nu numai).

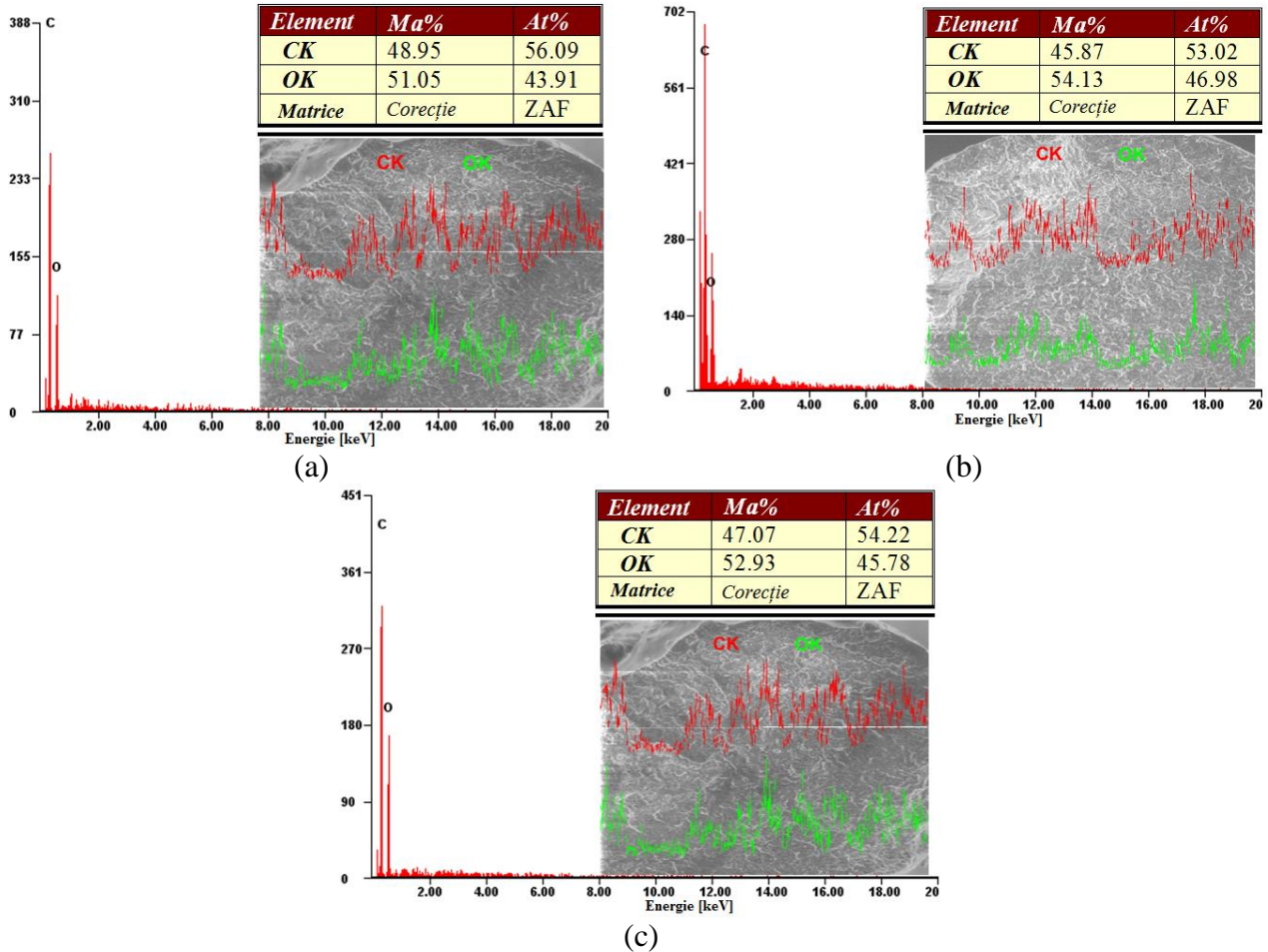


Fig. 5.20. Analiza spectroscopică EDX pentru firele din: a) Arboblend V2 Nature; b) Arboblend V2 Nature ranforsat cu Extrudr BDP “Pearl”; c) FiberWood

Analizele EDX în linie, prezentate sub forma unor diagrame ce sunt suprapuse peste imaginile SEM din secțiunea transversală a firelor, oferă posibilitatea de a identifica atât elementele constituente ale probei cât și posibilitatea de localizare a acestora. Localizarea acestora se realizează prin urmărirea amplitudinii vârfurilor. Astfel, spre exemplu, în figura 5.20 (a-c), putem observa cu ușurință faptul că atunci când amplitudinea vârfurilor pentru diagrama de distribuție a carbonului (C) este crescută, diagrama pentru oxigen (O) în acele puncte înregistrează minime. Această situație este asociată prezenței fibrelor naturale vegetale care au în compoziția lor o cantitate foarte ridicată de carbon. Există și posibilitatea în care elementele chimice să prezinte aceeași amplitudine a vârfurilor pentru o anumită zonă/punct, caz asociat cu identificarea unei/unor legături de carbon și oxigen.

5.3.3. Analiza XRD

Analiza de difracție cu raze X este tehnica cea mai frecvent utilizată pentru a caracteriza cristalinitatea și puritatea de fază a unui material. Pentru analiza difractografică cu raze X a fost utilizat difractometrul X'Pert Pro MRD cu raze X (prezentat în capitolul 3). Acest echipament are în dotare un tub de raze X cu anod din Cu k_{α} , $\lambda=1.54 \text{ \AA}$, echipament Panalytical (Olanda), căruia i-a fost aplicată o tensiune de 45kV, unghiul de difracție (2θ) variind între 5° și 90° .

Datele obținute au fost prelucrate cu ajutorul programelor X'Pert Data Collector, X'Pert High Score Plus și X'Pert Data Viewer, fiind redată în final sub forma unor difractograme în coordonate unghi de difracție (2θ) și intensitatea absolută a maximului de difracție.

Analiza XRD a probelor printate din materiale biodegradabile

Figura 5.21 prezintă spectrul XRD pentru proba printată din PLA. Materialul PLA are un vârf majoritar, notat cu 1, la un unghi de $16,16^{\circ}$, cu o intensitate a difracției de 3738. Conform literaturii de specialitate, valoarea acestui vârf pot fi asociată cu prezența acidului polilactic în compoziția lui chimică $((C_3H_4O_2)_n)$, [76-78]. Această valoare, de asemenea, este în concordanță cu valorile raportate în alte studii și se indicată cu un cristal ortorombic tipic, [75-77]. Prezența acestui compus nu a reprezentat o noutate, dar a confirmat totuși informațiile oferite de către producător (Fiberlogy, Brzezine, Polonia).

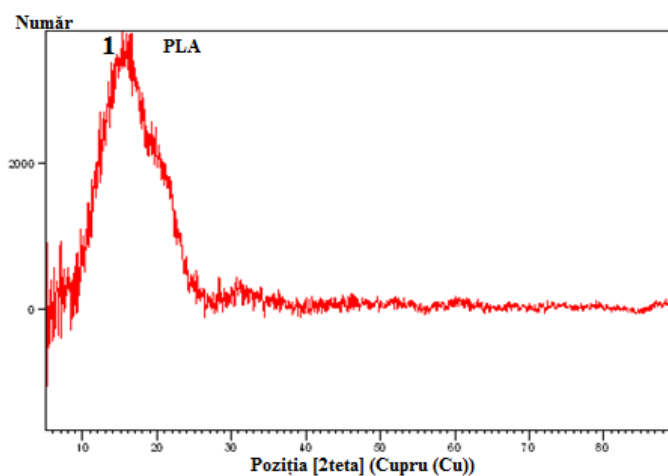


Fig. 5.21. Analiza XRD pentru probele printate din PLA

Analizele XRD pentru materialele *Fiber Wood* și *Arboblend V2 Nature ranforsat cu Extrudr BDP Pearl*, probe prototipate, sunt prezentate în figura 5.22. Astfel, pentru proba din *Fiber Wood*, figura 5.22(a), s-a identificat vârf majoritar la unghiul 2θ de $36,93^{\circ}$ cu intensitatea peste 10000 pentru carbon, element chimic ce se regaseste din abundență în compoziția chimică a fibrelor natural, [78]. Rezultatul obținut este confirmat de analiza EDAX a materialului *Fiber Wood*. Pentru proba din *Arboblend V2 Nature ranforsat cu Extrudr BDP Pearl*, figura 5.22(b), s-a identificat un vârf majoritar la un unghi 2θ de $16,7^{\circ}$, care potrivit autorilor lucrării [78], ar putea fi

datorat prezenței în compoziția materialului a ligninei (matricea de bază) sau a fibrelor natural vegetale.

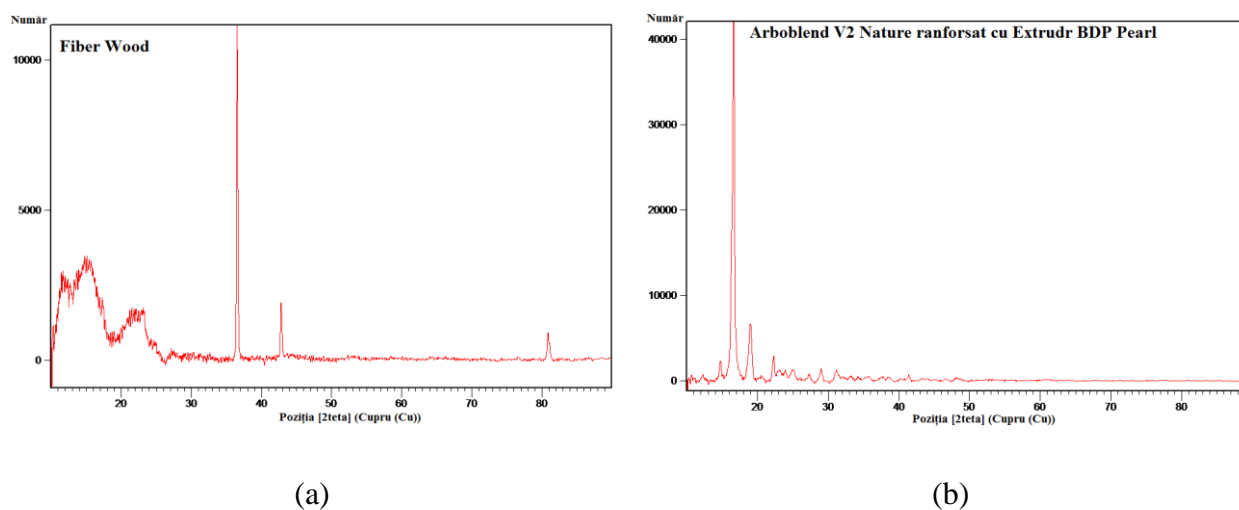


Fig. 5.22. Analiza XRD pentru probele printate din: (a) Fiber Wood; (b) Arboblend V2 Nature ranforsat cu Extrudr BDP Pearl

Prezența maximelor de difracție XRD în intervalul unghiular $2\theta=(15-25)^\circ$, pentru materialul Arboblend V2 Nature ranforsat cu Extrudr BDP Pearl și intervalul unghiular $2\theta=(11-44)^\circ$ pentru materialul Fiber Wood, atestă în mod clar existență unor faze cristaline, în materialele examinate. Indexarea acestora nu a fost posibilă, deocamdată, însă pe baza datelor din literatura de specialitate ai a analizei termice a acestora, concluzia de mai sus privind apariția fazelor cristaline este confirmată. Analiza difractogramei a relevat faptul că materialele au o structură semicristalină.

5. 4. Concluzii

Tehnologiile de fabricație sunt utilizate pe scară largă pentru fabricarea de părți funcționale / non-funcționale dintr-o varietate de materiale precum polimeri, metale, ceramică și combinație ale acestora. Piesele astfel fabricate ar putea fi utilizate pentru diferite aplicații ale utilizatorilor finali, cum ar fi arhitectură, construcții, proiectare industrială, automobile, industria aerospațială, militară, inginerie, industrie dentară și medicală, biotehnologie (înlocuirea țesutului uman), modă, încălțăminte, bijuterii, ochelari, educație, sistem de informații geografice, produse alimentare și multe alte domenii.

În general, grupul de polimeri biodegradabili PLA, Impact PLA Grey și HD PLA Green prezintă o adâncime a urmei uzurii mult mai mică față de alți polimeri biodegradabili precum Extruder BDP Pearl, Extruder BDP Flex, Extruder GreenTec, Fiber Wood, conform cercetărilor proprii efectuate în această teză de doctorat dar nepublicate până acum. De asemenea, acest grup de polimeri prezintă coeficienți de frecare mici, în special PLA și HD PLA Green.

Dintr-o primă analiză a acestei corelări se poate afirma cu certitudine că lanțul molecular de lignina și poziționarea lui față de direcția de acțiune a forței mecanice externe influențează proprietățile vâscoelastice.

În tabelul 5.9 sunt centralizate caracteristicile firelor studiate iar explicațiile suplimentare necesare a fi prezentate sunt după cum urmează, [54, 65]:

√ *ABS* – rezistență la tracțiune 40MPa;

√ *Fire flexible* (rezistență la tracțiune 26-43MPa) sunt fabricate din elastomeri termoplastici (TPE), care sunt un amestec de plastic dur și cauciuc. După cum sugerează și numele, acest material este de natură elastică, permițând întinderea plasticului cu ușurință. Există mai multe tipuri de TPE, poliuretanul termoplastic (TPU- Ninjaflex) fiind cel mai frecvent utilizat printre firele de imprimare 3D;

√ *HIPS* sau polistirenul cu impact ridicat (rezistență la tracțiune 32MPa), este un material cu proprietati similare ABS-ului. Este stabil din punct de vedere dimensional și mai ușor decât ABS;

√ *PETG* (rezistență la tracțiune 53MPa) este o versiune modificată a glicolului de polietilen tereftalat (PET), care este folosită în mod obișnuit pentru fabricarea peturilor de apă. Este un material semi-rigid cu o rezistență bună la impact, dar are o suprafață ușor mai moale ceea ce îl face predispus la uzură. Există mai multe variante ale acestui material pe piață, inclusiv PETG (Glicol polietilen tereftalat), PETE (polietilen tereftalat) și PETT (polietilen tereftalat);

√ *Nylon* - rezistență la tracțiune 40-85MPa;

√ *Firelor cu fibre de carbon* (rezistență la tracțiune 45-48MPa) folosesc fibre minuscule care sunt introduse într-un polimer de bază (PLA, PETG, Nylon, ABS, Policarbonat) pentru a îmbunătăți proprietățile aceluia material. Aceste fibre sunt extrem de rezistente și determină creșterea în rezistență și rigiditate a filamentului;

√ *ASA*, cunoscut și sub denumirea de Acrilonitril acrilic stirenic (rezistență la tracțiune 55MPa) este un plastic cu proprietăți similare cu ale ABS-ului. Acesta a fost inițial dezvoltat ca o alternativă pentru ABS, dar mai rezistent la radiații UVASA este cunoscut pentru rezistență la impact ridicată, rezistență la temperatură mai mare și dificultăți mari de imprimare;

√ *Polipropilena* (rezistență la tracțiune 32MPa) este un material semi-rigid ușor fiind utilizat în mod curent în aplicațiile de depozitare și ambalare;








√ *Fire cu ranfort metalic* (rezistență la tracțiune 20-30MPa) conțin pulbere de metal foarte fină precum cupru, bronz, alamă și oțel inoxidabil. Utilizarea acestora face ca filamentul să fie mult mai greu decât materialele plastice standard. De asemenea, acest tip de filament tinde să fie foarte abraziv;



√ *Fire cu ranfort din lemn* (rezistență la tracțiune 46MPa) sunt compozite formate din PLA ca material de bază și pulbere de lemn, plută sau alți derivați ai lemnului. Pulberea din lemn oferă firelor un aspect estetic asemănător cu cel al lemnului natural. Acest compozit, în comparație cu alte fire compozite (cu pulbere metalică sau cu fibre de carbon), deoarece particulele de lemn sunt mult mai moi și mai fine;

√ *Tango Black plus* și *DM9895* valori ale modulului de stocare între (1300–1800)MPa.

Semnificația termenilor care intervin în tabelul 5.9 este după cum urmează: σ_{tr} - Rezistență la tracțiune (MPa); E - Modul de elasticitate (MPa); ε - Elongație (%); ε_t - Elongație totală (%); σ_{in} - Rezistența la încovoiere (MPa); ε_{in} - Deformare la încovoiere (mm); $\sigma_{\dot{s}}$ - Rezistență la șoc (kJ/m²); COF - Coeficient de frecare; uz - Uzură (μ m); $\tan\delta$ - Amortizare; E' - Modul de stocare (MPa); E'' - Modul de pierdere (MPa); ρ - Densitate (g/cm³).

Tabelul 5.9. Caracteristici mecanice ale filamentelor studiate în cadrul cercetărilor experimentale ale tezei de doctorat



Material	σ_{tr} (MP)	E (MPa)	ε (%)	ε_t (%)	σ_{in} (MPa)	ε_{in} (mm)	$\sigma_{\dot{s}}$ (kJ/m ²)	COF	uz (μ m)	$\tan\delta$	E' (MPa)	E'' (MPa)	ρ (g/cm ³)
 PLA	47	1252	4,5	4,5	30	3,7	15,87	0,0007	15,5	4,11	1473,9	6057,72	1,08
	÷	÷	÷	÷									
	51	1375	5,9	7,9									
 HD PLA Green	44	1300	4,2	4,5	-	-	17,71	0,0052	29,2	-	-	-	1,07
	÷	÷	÷	÷									
	46	1453	5,1	7,2									
 Impact PLA Gray	32	1025	3,9	4,5	-	-	40,81	0,0097	42,1	-	-	-	1,10
	÷	÷	÷	÷									
	34	1084	6,3	12									
 Extruder Green-TEC Anthracite	19	1060	4	4,3	-	-	8,87	0,0189	106,8	-	-	-	1,12
	÷	÷	÷	÷									
	30	1232	7,6	7,9									
 Extruder BDP Pearl	25	950	3,9	9,2	-	-	7,98	-	-	-	-	-	1,06
	÷	÷	÷	÷									
	29	1063	5,4	13,2									
 biofila Linen	27	1548	2,6	2,9	33	2,8	10,92	0,0055	28,5	1,9	2575,5	4893,45	1,21
	÷	÷	÷	÷									
	33	1813	2,9	3,6									
 biofila Silk	21	1016	3,5	4,9	-	-	8,7	-	-	-	-	-	1,06
	÷	÷	÷	÷									
	27	1100	4,6	5,9									

	17	1100	2,2	2,3										
	÷	÷	÷	÷	25	3	8,7	0,0098	101,7	0,88	953	837,76	1,06	
	18	1577	2,4	2,9										
Fiber Wood														
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,47	1542	737,07	-	
Arboblend V2 Nature+ Extrudr BDP Pearl														





Având în vedere rezultatele experimentale obținute în cadrul tezei de doctorat se pot face atât unele recomandări de utilizare a acestor materiale în diferite domenii de activitate cât și de înlocuire a unor materiale plastice, tabelul 5.10.

Termenii care intervin în tabelul 5.10 au următoarele semnificații: T_{top} - Punct de topire (°C); T_1 - Interval de lucru (°C); T_m - Temperatură masă de lucru (°C); C_{mat} - Consum de material (m); Produc. - Productivitate (min); *Rez. tract.* - rezistența la tracțiune; *Rez. încov.* - rezistența la încovoiere; *Rez.șoc.* - rezistența la șoc; *DMA* - analiza dinamică în regim dinamic.




Tabelul 5.10. Informații generale privind materialele studiate

Material	T_{top} (°C)	T_1 (°C)	T_m (°C)	Aplicații	Materiale substituibile	C_{mat} (m)*	Produc. (min)*	Preț (€/rol.)	C_m (m)
 PLA	157,86	210 ÷ 230	50 ÷ 70	Jucării și elemente ale acestora, gadget-uri și părți ale acestora, prototipuri (produse noi, modele conceptuale), bijuterii, decorațiuni, etc.	<i>Rez. tract.:</i> ABS, Flexibile, HIPS, PETG, Nylon, Filamentele cu ranfort din fibre de carbon, ASA, Polipropilena, Filamente cu ranfort metalic, Filamente cu ranfort din lemn; <i>Rez. încov.:</i> PP ranforsată cu fibre scurte de sticlă, ABS, materiale polimerice ranforsate cu pulbere metalică și pulbere de lemn; <i>Rez. șoc.:</i> materiale ce au în compoziția lor lignină și fibre natural, polimeri ranforțați cu microfiber de sticlă sau pulberi metalice; <i>DMA:</i> PLA-MFC.	4,37m	48m18s	25	5/5
	183,85	200 ÷ 230	50 ÷ 70	Piese de schimb (elemente de mașini, echipamente electronice),	<i>Rez. tract.:</i> ABS, Flexible, PLA, HIPS, Nylon, Carbon Fiber Filled, Polypropylene,	4,65m	52m14s	30,5	5/5

Contribuții la studiul procesului de printare 3D a materialelor biodegradabile

HD PLA Green				instrumente: (elemente complexe care necesită durabilitate), jucării și elemente ale acestora, gadget-uri și părți ale acestora (chei, suporturi, carcase pentru telefon), prototipuri bijuterii, produse de uz casnic (boluri, tăvi, cutii), etc.	Metal Filled, Wood Filled; <i>Rez. șoc.:</i> materiale ce au în compoziția lor lignină și fibre natural, polimeri ranforșați cu microfibr de sticlă sau pulberi metalice.				
 Impact PLA Gray	182,85	220 ÷ 245	50 ÷ 70	Jocuri sau elementele lor (părți ale acestora, blocuri, piese auto), prototipuri: instrument, modele conceptuale, piese de comutare, piese mecanice, elemente care necesită rezistență la temperaturi mai ridicate, etc.	<i>Rez. tracț.:</i> Flexible, HIPS, Polypropylene, Metal Filled; <i>Rez. șoc.:</i> ABS, PE, PP.	4,64	51m17s	28	5/5
 Extrudr Green-TEC Anthracite	177,2	190 ÷ 250	0 ÷ 90	Aplicații performante întrucât materialul are o rezistență la căldură de 115°C și este optimizat pentru rezistență mare la tracțiune și îndoire. Oferă un aspect mat de înaltă calitate, etc.	<i>Rez. tracț.:</i> Flexible, HIPS, Carbon Polypropylene, Metal Filled; <i>Rez. șoc.:</i> materiale ce au în compoziția lor lignină și fibre natural, polimeri ranforșați cu microfibr de sticlă sau pulberi metalice.	4,63	50m23s	45	3/5
 Extrudr BDP Pearl	156	150 ÷ 190	0 ÷ 60	Jucării și elemente ale acestora, gadget-uri și părți ale acestora, prototipuri (produse noi, modele conceptuale), bijuterii, decorațiuni, etc.	<i>Rez. tracț.:</i> Flexible, Metal Filled; <i>Rez. șoc.:</i> materiale ce au în compoziția lor lignină și fibre natural, polimeri ranforșați cu microfibr de sticlă sau pulberi metalice.	4,64	50m36s	56	3/5
 biofila Linen	156,6	185 ÷ 220	60	Decorațiuni, jocuri sau elementele ale acestora, carcase, etc.	<i>Rez. tracț.:</i> Flexible, HIPS, Polypropylene, Metal Filled; <i>Rez. încov.:</i> PP ranforșată cu fibre scurte de sticlă, ABS, materiale polimerice ranforșate cu pulbere metalică și pulbere de lemn; <i>Rez. șoc.:</i> materiale ce au în compoziția lor lignină și fibre natural,	4,63	50m36s	59	3/5



Contribuții la studiul procesului de printare 3D a materialelor biodegradabile

					polimeri ranforșați cu microfibr de sticlă sau pulberi metalice. <i>DMA: ABS.</i>				
	154,7	170 ÷ 195	55	Ideal pentru proiecte de decor interior, precum lămpi sau vase, etc.	<i>Rez. tracț.: Flexible, Metal Filled;</i> <i>Rez. șoc.: materiale ce au în compoziția lor lignină și fibre natural, polimeri ranforșați cu microfibr de sticlă sau pulberi metalice.</i>	4,65	50m16s	59	4/5
biofila Silk									
	153,7	190 ÷ 210	50 ÷ 70	Jucării sau elementele lor, decorațiuni, carcase, prototipuri (mobilier, elemente asemănătoare lemnului), elemente de bijuterie, modele: (interioare de apartamente), etc.	<i>Rez. tracț.: Metal Filled</i> <i>Rez. încov.: PP</i> ranforșată cu fibre scurte de sticlă, ABS, materiale polimerice ranforșate cu pulbere metalică și pulbere de lemn; <i>Rez. șoc.: materiale ce au în compoziția lor lignină și fibre natural, polimeri ranforșați cu microfibr de sticlă sau pulberi metalice;</i> <i>DMA: TPU.</i>	4,65	50m36s	57	4/5
Fiber Wood									
	172	155 ÷ 160	65	-	<i>DMA: Tango Black plus, DM9895.</i>	-	-	-	3/5
Arboblend V2 Nature+ Extrudr BDP Pearl									







Notă: *pentru epruvete specifice la tracțiune.

Recomandările privind optimizarea procesului de printare 3D sunt prezentate în tabelul 5.11. Notațiile care intervin sunt: $\sqrt{\quad}$ - influență semnificativă statistic; - influență nesemnificativă statistic; m – așezarea pe muchie a probei și p – așezarea plană a probei.

Tabelul 5.11. Recomandări privind optimizarea procesului de printare

Material	Parametri de lucru	Infuența parametrilor la tracțiune*			Optimizare parametrilor la tracțiune*		
		σ	ϵ	E	σ	ϵ	E
 PLA	Orientare epruvetă	$\sqrt{\quad}$ m	- m	$\sqrt{\quad}$ m	m	m	m
	Grosime strat [mm]	- 0,1	$\sqrt{\quad}$ 0,2	- 0,1	0,1	0,2	0,1
	Viteză de printare a zonei de umplere [mm/s]	- 80	- -	- 80	80	80	80
	Orientare epruvetă	$\sqrt{\quad}$ m	- m	- m	m	m	m
	Grosime strat [mm]	- 0,2	- 0,2	- 0,2	0,2	0,2	0,2

Contribuții la studiul procesului de printare 3D a materialelor biodegradabile

HD PLA Green	Viteză de printare a zonei de umplere [mm/s]	- 80	- 80	- 80	40	80	40
	Orientare epruvetă	√ m	- p	√ m	m	m	m
	Grosime strat [mm]	- 0,2	- 0,2	- 0,1	0,2	0,2	0,1
	Viteză de printare a zonei de umplere [mm/s]	- -	- 80	- -	40	80	40
	Orientare epruvetă	- m	- -	- m	m	m	m
	Grosime strat [mm]	- 0,2	- -	- 0,2	0,2	0,2	0,1
Extrudr Green-TEC Anthracite	Viteză de printare a zonei de umplere [mm/s]	- 80	- -	- 80	80	80	40
	Orientare epruvetă	√ m	- p	√ m	m	m	m
	Grosime strat [mm]	√ 0,2	- 0,1	√ 0,2	0,2	0,2	0,2
	Viteză de printare a zonei de umplere [mm/s]	- 40	- 80	- 40	40	80	40
	Orientare epruvetă	√ m	- m	√ m	m	m	m
	Grosime strat [mm]	- -	- 0,2	- -	0,2	0,2	0,2
	Viteză de printare a zonei de umplere [mm/s]	- -	- 80	- -	40	80	80
	Orientare epruvetă	√ m	- p	√ m	m	m	m
	Grosime strat [mm]	√ 0,2	- 0,2	- 0,2	0,2	0,2	0,2
	Viteză de printare a zonei de umplere [mm/s]	- -	- 40	- -	40	40	40
	Orientare epruvetă	√ m	√ p	- m	m	m	m
	Grosime strat [mm]	- 0,1	- 0,2	- 0,2	0,1	0,2	0,2
	Viteză de printare a zonei de umplere [mm/s]	- 80	- 40	- 80	80	80	80

Notă: *pentru epruvete specifice la tracțiune

CAPITOLUL VI

CONCLUZII GENERALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE

6.1. Concluzii generale

Cea mai răspândită tehnologie de obținere a reperelor prin fabricație aditivă este Fused Deposition Modeling (FDM), aceasta oferind posibilitatea de obținere a prototipurilor, de dimensiuni variate într-un timp foarte scurt, comparativ cu posibilitățile oferite de tehnologiile tradiționale de fabricație.

Principalele concluzii privind rezultatele experimentale obținute pentru materialele studiate au fost după cum urmează:

Rezistența la tracțiune a reperelor printate din materiale biodegradabile a evidențiat comportamentul elasto-plastic (HD PLA Green, Impact PLA Gray, Extrudr Green-TEC Anthracite, Extrudr BDP Pearl și biofila Silk) și rigid (PLA, biofila Linen și Fiber Wood) al materialelor. Rezultatele cele mai mari ale rezistenței la tracțiune au fost obținute pentru grupul de materiale PLA, iar cea mai mică valoare a fost înregistrată de către Fiber Wood. Analizând rezultatele obținute pentru fiecare experiment în parte s-a constatat faptul că orientarea epruvetei „pe muchie” pe masa de printare influențează major rezultatele încercării la tracțiune (rezistență la tracțiune, modul de elasticitate și elongație), observație valabilă în cazul tuturor materialelor biodegradabile studiate.

Influența parametrilor tehnologici asupra comportamentului mecanic a epruvetelor printate din materiale biodegradabile a reliefat faptul că cei trei parametri de proces luați în considerare au exercitat influențe asupra răspunsurilor mecanice obținute. Astfel, influență semnificativă statistic asupra tuturor experimentelor a avut parametrul orientarea epruvetei „pe muchie”. Ceilalți doi parametri (viteza de printare a zonei de umplere și grosimea stratului depus) au exercitat influențe dar nu atât de semnificative precum primul parametru menționat. În unele cazuri, în special asupra elongației, aceștia au avut influență nesemnificativă statistic.

În ceea ce privește comportamentul la *încovoiere* a materialelor studiate, doar trei dintre acestea, PLA, biofila Linen și Fiber Wood, au fost potrivite pentru acest tip de solicitare mecanică întrucât, având săgeata mai mică de 5mm.

În urma determinărilor experimentale s-a constatat faptul că materialul care rezistă cel mai bine la *impact/șoc* este Impact PLA Gray urmat de materialele HD PLA Green și PLA a căror valoare este de aproape două ori mai mică decât a materialului Impact PLA Gray.

Determinarea comportamentului mecanic în regim dinamic pentru cele patru materiale selectate pentru această analiză a evidențiat faptul că Fiber Wood și Arboblend V2 Nature ranforsat masic cu 20% Extrudr BDP Pearl s-au comportat relativ similar deoarece au compoziție chimică asemănătoare. Comparând rezultatele și termogramele celor patru materiale s-a concluzionat faptul că materialele PLA și Biofila Linen sunt mai vâscoase, datorită faptului că

maximul frecării interne prezintă o valoare mai mare față de celelalte două materiale (Fiber Wood și Arboblend V2 Nature ranforsat masic cu 20% Extrudr BDP Pearl), acestea din urmă fiind mai elastice.

Materialul biodegradabil care a înregistrat cel mai mic *coeficient de frecare* a fost PLA iar materialul cu cel mai mare coeficient de frecare, cu cea mai mare rugozitate a fost Extrudr Green-TEC Anthracite. Materialele Extrudr Green-TEC Anthracite și Fiber Wood au înregistrat cele mai mari valori medii ale adâncimii *uzurii*, de câteva ori mai mari decât a celorlalte materiale.

Analiza calorimetrică (DSC) a evidențiat transformările de fază ce au loc în timpul încălzirii unei probe de material. Tranzițiile care au avut loc, tranziții vitroase, cristalizări, evaporări din matricile de bază a apei, puncte de topire, pot fi regăsite în mare parte în diagramele specifice analizei DMA și analizei XRD. Un alt aspect ce trebuie menționat este punctul de topire destul de scăzut, între (148-182)°C în comparație cu cel al materialelor plastice sintetice care au puncte de topire peste temperatura de 200°C, acest aspect conducând la reduceri importante de energie în timpul procesului de fabricație.

Imaginile de suprafață și în zona de rupere a epruvetelor printate din materiale biodegradabile obținute prin *analiză SEM* au reliefat structura acestora (rigide sau elasto-plastice) dar și aspecte ce țin de tehnologia de printare utilizată, FDM, (adeziune/ lipsă adeziune între firele/straturile depuse, goluri în structura probelor, etc.) și de parametrii de proces selectați (orientarea epruvetei, viteza de printare a zonei de umplere, tipul de umplere).

Analiză EDX a scos în evidență structura chimică a materialelor biodegradabile, acestea având în compoziția lor oxigen și carbon, elemente ce se găsesc din abundență în plante și în fibre vegetale anuale. Alte elemente chimice identificate a fost calciul, pentru materialul bioFila Linen care cel mai probabil a fost folosit de către producător în vederea creșterii performanțelor mecanice ale acestui material.

Analiza de difracție cu raze X a întărit atât faptul că materialele au în structura lor elemente chimice, compuși chimici biodegradabili dar și faptul că materialele sunt semiamorfe sau semicristaline. Informațiile obținute din această analiză sunt în strânsă legătură cu răspunsurile mecanice oferite de către epruvetele printate în timpul încercărilor.

Luând în considerare cele menționate anterior se poate afirma că aceste material pot fi utilizate în aplicații specifice industriei de automobile, construcții, electronică, bunurilor de larg consum și altele, înlocuind unele tipuri de materiale plastice.

6.2. Contribuții originale

În conformitate cu obiectivele propuse, precum și în urma rezultatelor obținute pe parcursul elaborării tezei de doctorat, contribuțiile personale sunt, după cum urmează:

Contribuții teoretice

✓ Realizarea unui studiu bibliografic în ceea ce privește stadiul actual al cercetărilor în domeniul

printării 3D (metoda FDM) a materialelor plastice biodegradabile;

- ✓ Stabilirea metodologiei și a planului experimental în vederea determinării și evidențierii influenței parametrilor tehnologici (de printare) asupra proprietăților reperelor obținute;
- ✓ Modelarea epruvetelor conform standardului specific încercărilor la tracțiune, la încovoiere, la analiză în regim dinamic și la șoc. Parametrii de proces luați în calcul au fost: orientarea epruvetei pe masa de lucru (plan și pe muchie), viteza de printare a zonei de umplere și grosimea stratului depus, aceștia având fiecare două niveluri de variație;
- ✓ Modelarea și simularea privind răspunsul mecanic al epruvetelor la diferite tipuri de încercări (tracțiune și încovoiere) transferul termic și deformațiile în timpul procesului de printare;
- ✓ Determinarea influenței parametrilor de printare asupra proprietăților mecanice de bază și asupra structurii epruvetelor, în scopul obținerii parametrilor optimi de printare care să conducă la maximizarea proprietăților mecanice ale materialelor analizate;
- ✓ Determinarea ecuațiilor de regresie pentru caracteristicile mecanice în funcție de parametrii tehnologici de printare;

Contribuții pe plan experimental

- ✓ Ranforsarea materialului biodegradabil Arboblend V2 Nature cu materialul biodegradabil Extrudr BDP Pearl și obținerea de fir din materialul nou. Ranforsarea s-a realizat în vederea îmbunătățirii proprietăților mecanice și de structură ale materialului dar și pentru a îmbunătăți procesul de printare al acestuia;
- ✓ Determinarea diagramelor pentru rezistența la tracțiune și rezistența la încovoiere;
- ✓ Determinarea comportamentului la șoc;
- ✓ Determinarea comportamentului tribologic prin studiul coeficienților de frecare și a uzurii;
- ✓ Determinarea comportamentului materialelor studiate în regim dinamic (DMA);
- ✓ Determinarea diagramelor de variație DSC-temperatură;
- ✓ Analiza difractografică cu raze X (XRD);
- ✓ Analiza structurii utilizând SEM;
- ✓ Analiza chimică cu raze X (EDX).
- ✓ Justificarea posibilității de înlocuire în diverse domenii industriale a reperelor din materiale plastice cu cele din diferite materiale biodegradabile precum PLA, HD PLA Green, Impact PLA Gray, Extrudr Green-TEC Anthracite, Extrudr BDP Pearl, bioFila Linen, bioFila Silk, Fiber Wood, Arboblend V2 Nature și Arboblend V2 Nature ranforsat cu Extrudr BDP Pearl;

6.3. Direcții viitoare de cercetare

Nevoia stringentă de materiale biodegradabile, reciclabile, cu caracteristici tehnico-funcționale superioare care să substituie într-un timp cât mai scurt materialele plastice convenționale impune continuarea cercetărilor experimentale în domeniu. Mai mult decât atât, înțelegerea modului în care printarea 3D influențează caracteristicile funcționale ale reperelor obținute întăresc

necesitatea de a merge mai departe cu studiile în acest domeniu de cercetare. Cercetările experimentale realizate în cadrul tezei de doctorat intitulată “Contribuții la studiul procesului de printare 3D a materialelor biodegradabile” și rezultatele obținute în urma interpretărilor acestora au contribuit la evidențierea următoarelor direcții viitoare de cercetare:

- obținerea de noi materiale prin ranforsări ale materialului Arboblend V2 Nature cu alte elemente biodegradabile (fibre naturale sau sintetice, alți polimeri biodegradabili), studiul proprietăților și realizarea de recomandări pentru înlocuirea materialelor plastice;
- optimizarea parametrilor procesului de printare 3D utilizând rețele neuronale artificiale;
- dezvoltarea de modele matematice privind transferul termic în timpul procesului de printare a compozitelor biodegradabile utilizând metoda FDM.

LISTĂ LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE

1. Simona-Nicoleta Mazurchevici, **Andrei-Danut Mazurchevici**, Dumitru Nedelcu, *Dynamical mechanical and thermal analyses of biodegradable raw materials for additive manufacturing*, Materials, 2020, 13, 1819, doi:10.3390/ma13081819, ISI cu factor de impact 2,972
2. **A D Mazurchevici**, D Nedelcu, E L Nitu, S-G Racz, R Popa, *Additive manufacturing of composite materials by FDM technology: A review*, Indian Journal of Engineering and Materials Sciences, acceptată spre publicare în 2020, numărul din aprilie, ISI cu factor de impact 0,794
3. Simona-Nicoleta Mazurchevici, Bogdan Pricop, Bogdan Istrate, **Andrei-Danut Mazurchevici**, Vlad Carlescu, Constantin Carausu, Dumitru Nedelcu, *Technological parameters effects on mechanical properties of biodegradable materials using FDM*, Materiale Plastice, 2020, în curs de recenzare, ISI cu factor de impact 1,393
4. **Andrei Danut Mazurchevici**, Constantin Carausu, Ciprian Ciofu, Ramona Popa, Simona-Nicoleta Mazurchevici și Dumitru Nedelcu, *Infill and type influence on tensile strength of PLA biodegradable material using FDM technology*, International Journal of Modern Manufacturing Technologies, XI(2), 2019, 44-49, indexare SCOPUS
5. C Carausu, **A Mazurchevici**, C Ciofu, S Mazurchevici, *The 3D printing modelling of biodegradable materials*, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 400, 2018, 042008, doi:10.1088/1757-899X/400/4/042008, ISI proceedings
6. **Andrei Danut Mazurchevici**, Ramona Iuliana Popa, Constantin Carausu, Simona-Nicoleta Mazurchevici, Dumitru Nedelcu, *Influence of layer thickness, infill rate and orientation on thermal and structural loading of FDM parts*, 2020, volumul Advances in Manufacturing Processes, Springer Nature Ltd., Singapore, lucrare acceptată.
7. C Carausu, S-N Mazurchevici, **A -D Mazurchevici**, L Andrusca, R Comaneci, D Nedelcu *Mechanical Characterization of Additive Manufactured Samples from Biodegradable Materials*, Proceedings of ModTech2020 International Conference, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, lucrare acceptata.
8. **A-D Mazurchevici**, R Popa, C Carausu, R Comaneci, S-N Mazurchevici, D Nedelcu *Basic mechanical analysis of biodegradable materials*, Proceedings of NewTech2020 International Conference, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, lucrare acceptata.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Vijay Kumar Thakur, Manju Kumari Thakur, Michael R. Kessler, Handbook of Composites from Renewable Materials, Biodegradable Materials, vol 5, publicată de către John Wiley & Sons, 2017, pag. 61-94
- [2] Catia Bastioli, Handbook of Biodegradable Polymers, Publicată de Walter de Gruyter GmbH & Co, 2020 pag 53-71
- [3] Ben Redwood, FilemonSchöffner, Brian Garret, The 3D Printing Handbook Technologies, design and applications, Hardcover, November 14, 2017
- [4] <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/additive-manufacturing-technologies-overview>, Accesat la data de 12.07.2018
- [5] <http://www.ziare.com/internet-si-tehnologie/tehnologie/ce-este-cum-functioneaza-si-ce-perspective-are-printarea-3d-1397628>, Accesat la data de 05.08.2018
- [6] <https://store3d.ro/category/notiuni-de-baza-despre-tehnologia-de-imprimare-3d/> Accesat la data de 12.07.2018
- https://en.wikipedia.org/wiki/Applications_of_3D_printing, Accesat la data de 05.08.2018
- [7] Steven Eric Zeltmann, Nkhil Gupta, Nektarios Georgios Tsoutsos, MichailManiatakos, JeyavijayanRajendran, Ramesh Karri, Manufacturing and Security Challenges in 3D Printing, The Minerals, Metals & Materials Society, JOM, Vol. 68, No. 7, 2016, DOI: 10.1007/s11837-016-1937-7
- [8] L. Novakova-Marcincinova and J. Novak-Marcincin, Testing of Materials for Rapid Prototyping Fused Deposition Modelling Technology World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Industrial and Manufacturing Engineering, Vol:6, No:10, 2012
- [9] I. Gibson, T. Kvan, L.W. Ming, Rapid prototyping for architectural models, Rapid Prototyp. J. 8 (2002) 91–95, <http://dx.doi.org/10.1108/13552540210420961>
- [10] M. A. Leon-Cabezas, A. Martinez-Garcia, F. J. Varela-Gandia, Innovative functionalized monofilaments for 3D printing using fused deposition for the toy industry, Procedia Manufacturing 13 (2017) 738-745
- [11] P.L.A. SMARFIL, 2016, www.smartmaterials3d.com., Accesat la data de 09.08.2018
- [12] J. Kotlinski, Mechanical properties of commercial rapid prototyping materials, Rapid Prototyping Journal 20 (2014) 499–510
- [13] <http://my3dmatter.com/>, Accesat la data de 05.08.2018
- [14] <https://www.stratasysdirect.com/applications/production-parts>, Accesat la data de 09.08.2019
- [15] Woodfield TBF, Malda J, de Wijn J, Péters F, Riesle J, van Blitterswijk CA. Design of porous scaffolds for cartilage tissue engineering using a three-dimensional fiber-deposition technique. Biomaterials 2004; 25:4149–61

- [16] Daljinder Singh, Rupinder Singh, Kamaljit Singh Boparai, Development and surface improvement of FDM pattern based investment casting of biomedical implants: A state of art review, *Journal of Manufacturing Processes* 31 (2018) 80–95
- [17] Seyed Hamidreza Ghaffar, Jorge Corker, Mizi Fan, Additive manufacturing technology and its implementation in construction as an eco-innovative solution, *Automation in Construction* 93 (2018) 1–11
- [18] A. Lanzotti, M. Grasso, G. Staiano, M. Martorelli, The impact of process parameters on mechanical properties of parts fabricated in PLA with an open-source 3D printer, *Rapid Prototyping Journal* 21 (2015) 604–617
- [19] BQ, BQ Witbox, 2016, https://www.bq.com/es/witbox-_2
- [20] D638, ASTM Standard test method for tensile properties of plastics, *Annual Book of ASTM Standards* 10 (2010) 1–16
- [21] D790, ASTM Standard test method for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials, *Annual Book of ASTM Standards* 10 (2010) 1–11
- [22] J.M. Chacón, M.A. Caminero, E. García-Plaza, P.J. Núñez, Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection, *Materials and Design* 124 (2017) 143–157
- [23] B. Rankouhi, S. Javadpour, F. Delfanian, T. Letcher, Failure analysis and mechanical characterization of 3D printed ABS respect to later thickness and orientation, *J. Fail. Anal. Prev.* 16 (2016) 467–481
- [24] R. Zou, Y. Xia, S. Liu, P. Hu, W. Hou, Q. Hu, C. Shan, Isotropic and anisotropic elasticity and yielding of 3D printed material, *Composites Part B* 99 (2016)
- [25] B.M. Tymrak, M. Kreiger, J.M. Pearce, Mechanical properties of components fabricated with open-source 3D printers under realistic environmental conditions, *Mater. Des.* 58 (2014) 242–246
- [26] C. Casavola, A. Cazzato, V. Moramarco, C. Pappalettere, Orthotropic mechanical properties of fused deposition modelling parts described by classical laminate theory, *Mater. Des.* 90 (2016) 453–458
- [27] Pedram Parandoush, Dong Lin, A review on additive manufacturing of polymer-fiber composites, *Composite Structures* 182 (2017) 36–53
- [28] Matsuzaki R, Ueda M, Namiki M, Jeong T-K, Asahara H, Horiguchi K, et al. Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation. *Sci Rep* 2016; 6:23058
- [29] Namiki M, Ueda M, Todoroki A, Hirano Y, Matsuzaki R. 3D printing of continuous fiber reinforced plastic. *Proceedings of the Society of the Advancement of Material and Process Engineering*; 2014
- [30] Li N, Li Y, Liu S. Rapid prototyping of continuous carbon fiber reinforced polylactic acid composites by 3D printing. *J Mater Process Technol* 2016;238:218–25

- [31] Yu T, Ren J, Li S, Yuan H, Li Y. Effect of fiber surface-treatments on the properties of poly(lactic acid)/ramie composites. *Compos A Appl Sci Manuf* 2010;41:499–505
- [32] Tian X, Liu T, Yang C, Wang Q, Li D. Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites. *Compos A Appl Sci Manuf* 2016;88:198–205
- [33] G Ćwikła , C Grabowik , K Kalinowski, I Paprocka, P Ociepka, The influence of printing parameters on selected mechanical properties of FDM/FFF 3D-printed parts, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 227 (2017) 012033
- [34] Andrei Danut Mazurchevici, Constantin Carausu, Ciprian Ciofu, Ramona Popa, Simona-Nicoleta Mazurchevici, Dumitru Nedelcu, Infill and type influence on tensile strength of PLA biodegradable material using FDM technology, *International Journal of Modern Manufacturing Technologies*, ISSN 2067–3604, Vol. XI, No. 2 / 2019, pp 44-49
- [35] Wenzheng Wu, Peng Geng, Guiwei Li, Di Zhao, Haibo Zhang, Ji Zhao, Influence of Layer Thickness and Raster Angle on the Mechanical Properties of 3D-Printed PEEK and a Comparative Mechanical Study between PEEK and ABS, *Materials*, 2015, 8, 5834-5846; doi:10.3390/ma8095271
- [36] Simona-Nicoleta Mazurchevici, Bogdan Pricop, Bogdan Istrate, Andrei-Dănuț Mazurchevici, Vlad Cârlescu, Constantin Cărbăușu, Dumitru Nedelcu, Technological parameters effects on mechanical properties of biodegradable materials using FDM, *Materiale Plastice, în curs de recenzie*
- [37] Wenzheng Wu, Wenli Ye, Zichao Wu, Peng Geng, Yulei Wang, Ji Zhao, Influence of Layer Thickness, Raster Angle, Deformation Temperature and Recovery Temperature on the Shape-Memory Effect of 3D-Printed Polylactic Acid Samples, *Materials* 2017, 10, 970; doi:10.3390/ma10080970
- [38] Cong-ping Chen, Yan-hua Ran, Jie-guang Huang, Qiong Hu, Xiao-yun Wang, Research of the Influence of 3D Printing Speed on Printing Dimension, *Current Trends in Computer Science and Mechanical Automation*, 2017, Vol.1, pp. 157–163
- [39] https://3d-p.eu/wp-content/uploads/2018/08/IO3_3DP-courseware_RO.pdf, Accessed on 15.03.2020, Accesat la data de 09.08.2019
- [40] P.K. Batra and Seema Jaggi, Factorial Experiments, <https://www.coursehero.com/file/9170119/5-Factorial-Expts/>, Accesat la data de 09.08.2019
- [41] https://www.academia.edu/19306213/Analiza_factorial%C4%83, Accesat la data de 09.08.2019
- [42] http://www.apio.ro/upload/mc08_modele_exp_quasiexp.pdf, Accesat la data de 09.08.2019
- [43] Redwood, B., Schoffer, F., Garret, B., (2017). *The 3D Printing Handbook Technologies, design and applications*, Ed. Hardcover, Amsterdam, The Netherlands.
- [44] Mazurchevici, A., Nedelcu, D., Nitu, E.L., Racz, S.-G., Popa, R., (2019). Additive Manufacturing of Composite Materials by FDM Technology: A Review, *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences* (in press).

- [45] <https://my3dmatter.com/influence-infill-layer-height-pattern/#more-95>, Accesat la data de 09.08.2019
- [46] <https://www.raise3d.com/filaments/>, Accesat la data de 09.08.2019
- [47] <https://fiberlogy.com/en/fiberlogy-filaments>, Accesat la data de 09.08.2019
- [48] <https://www.extrudr.com/en>, Accesat la data de 09.08.2019
- [49] <http://www.two-bears.eu>, Accesat la data de 09.08.2019
- [50] <http://www.tecnaro.de/en/>, Accesat la data de 09.08.2019
- [51] Rezistența la tracțiune, finală, ASTM D638, ISO 527, Accesat la data de 09.08.2019
- [52] C. A. Harper, Handbook of Plastics Technologies – The Complete Guide to Properties and Performance, The McGraw-Hill Companies, ISBN: 9780071460682, 2006.
- [53] J. Brandrup, E. H. Immergut și E. A. Grulke (editori), Polymer Handbook 4th Edition, ISBN 978-047-116-628-3, pag. 144-155, pag. 184-244, 1998.
- [54] <https://www.simplify3d.com/support/materials-guide/properties-table/>, Accesat la data de 09.08.2019
- [55] D. Nedelcu and R. I. Comăneci, "Microstructure, mechanical properties and technology of samples obtained by injection from arboblend V2 nature," Indian Journal of Engineering and Materials Sciences, vol. 21, nr. 3, pp. 272-276, 2014.
- [56] Gholamhossein Sodeifian, Saghar Ghaseminejad, Ali Akbar Yousefi, Preparation of Polypropylene/Short Glass Fiber Composite as Fused Deposition Modeling (FDM) Filament, Results in Physics, 12, 2019, 205-222
- [57] Comparison of typical 3D printing materials, <http://2015.igem.org/wiki/images/2/24/CamJIC-Specs-Strength.pdf>, Accesat în data de 12.02.2020
- [58] <https://www.simplify3d.com/support/materials-guide/properties-table/>, Accesat în data de 12.02.2020
- [59] <https://fiberlogy.com/wp-content/uploads/2018/12/MSDS-IMPACT-PLA-EN.pdf>, Accesat la data de 09.08.2019
- [60] H. S. Kim, H. S. Yang și H. J. Kim, Biodegradability and mechanical properties of agroflour-filled polybutylene succinate biocomposites, J Appl. Polym. Sci., 97, 2005, 1513–21.
- [61] L. Jiang, F. Chen, J. Qian, J. Huang, M. Wolcott, L. Liu și alții., Reinforcing and toughening effects of bamboo pulp fibre on poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) fibre composites, Ind. Eng. Chem. Res., 49, 2010, 572–7.
- [62] Valentina Mazzanti, Lorenzo Malagutti și Francesco Mollica, FDM 3D Printing of Polymers Containing Natural Fillers: A Review of their Mechanical Properties, *Polymers*, 2019, 11(7), 1094; <https://doi.org/10.3390/polym11071094>
- [63] Divyathej M V, Varun M și Rajeev P, Analysis of mechanical behavior of 3D printed ABS parts by experiments, International Journal of Scientific & Engineering Research, Volumul 7, numărul 3, 2016, 116, ISSN 2229-5518

- [64] <https://www.mdpi.com/2073-4360/11/7/1094/htm>, Accesat la data de 09.08.2019
- [65] Zhang, B., Kowsari, K., Serjouei, A., Dunn, M.L., Ge, Q. Reprocessable thermosets for sustainable threedimensional printing, *Nature Communications*, 2018, DOI: 10.1038/s41467-018-04292-8.
- [66] Xiaojun Wei, Dong Li, Wei Jiang, Zheming Gu, Xiaojuan Wang, Zengxing Zhang și Zhengzong Sun, 3D Printable Graphene Composite, *Scientific Reports*, 5:11181, 2015, DOI: 10.1038/srep11181
- [67] D.Rigotti, A.Dorigato și A.Pegoretti, 3D printable thermoplastic polyurethane blends with thermal energy storage/release capabilities, *Materials Today Communications*, Volumul 15, 2018, pp 228-235;
- [68] Armin Winter, Norbert Mundigler, Julian Holzweber, Stefan Veigel, Ulrich Müller, Adriana Kovalcik and Wolfgang Gindl-Altmutter, Residual wood polymers facilitate compounding of microfibrillated cellulose with poly(lactic acid) for 3D printer filaments, *Philosophical transaction of the royal society: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volumul 376, numarul 2112, 2018, <https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0046>
- [69] D. Nedelcu et. all, Thermal behaviour and stability of the Arboform® LV3 nature liquid wood, *Composites Part B* 103 (2016) 84-89
- [70] Jana, S., Leung, M., Chang, J., Zhang, M. Effect of nano- and micro-scale topological features on alignment of muscle cells and commitment of myogenic differentiation. *Biofabrication* **2014**, 6(3), DOI: 10.1088/1758-5082/6/3/035012.
- [71] Milanović, J., Ilić Sević, G., Gavrilović, M., Milosavljević, M., Bugarski, B. Blend of natural waxes as a matrix for aroma encapsulation. *Physics, Chemistry and Technology* **2017** 15(2), 103 – 111.
- [72] Quintero, J. A., Dávila, J. A., Moncada, J., Giraldo, O. H., Cardona, C. A. Analysis and characterization of starchy and cellulosic materials after enzymatic modification. *DYNA* **2016** 83(197), pp. 44-51.
- [73] Hassan, M., Dave, K., Chandrawati, R., Dehghani, F., Gomes, V. G. 3D printing of biopolymer nanocomposites for tissue engineering: Nanomaterials, processing and structure-function relation. *European Polymer Journal* **2019**, 121, 109340.
- [74] <https://all3dp.com/1/3d-printer-filament-types-3d-printing-3d-filament/>, Accesat la data de 05.08.2018
- [75] E. de M. Teixeira, A. de Campos, J. M. Marconcini, T. J. Bondancia, D. Wood, A. Klamczynski, L. H. C. Mattosoa și G. M. Glenn, Starch/fiber/poly(lactic acid) foam and compressed foam composites, *RSC Advances*, 2014, 4, 6616-6623
- [76] Kamyar Shamel, Mansor Bin Ahmad, Wan Md Zin Wan Yunus, Nor Azowa Ibrahim, Russly Abdul Rahman, Maryam Jokar și Majid Darroudi, Silver/poly (lactic acid) nanocomposites: preparation, characterization, and antibacterial activity, *International Journal of Nanomedicine* 2010:5 573–579

[77] Mauro Vestena, Idejan P. Grossa, Carmen M. O. Müller și Alfredo T. N. Piresa, Nanocomposite of Poly(Lactic Acid)/Cellulose Nanocrystals: Effect of CNC Content on the Polymer Crystallization Kinetics, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Vol. 27, No. 5, 905-911, 2016

[78] C.-S. Wu, Analysis of Mechanical, Thermal, and Morphological Behavior of Polycaprolactone/Wood Flour Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 94, pag. 1000–1006 (2004), Wiley Periodicals, Inc., DOI 10.1002/app.20837