



**UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE**

**FACOLTA' DI INGEGNERIA**

---

**Corso di Laurea triennale Ingegneria Biomedica**

**PRODUZIONE DI COMPONENTI CERAMICHE DENSE MEDIANTE LA TECNICA  
ADDITIVA DI DIRECT LIGHT PROCESSING (DLP)**

**FABBRICATION OF DENSE CERAMIC COMPONENTS USING ADDITIVE  
MANUFACTURING DIRECT LIGHT PROCESSING TECHNIQUE (DLP)**

Relatore:

**Prof. Mazzoli Alida**

Tesi di Laurea di:

**Ludovica Di Lizio**

**A.A. 2021 / 2022**

## Sommario

<b>1</b>	<b>Introduzione .....</b>	<b>2</b>
1.1	Stato dell'arte .....	2
1.2	Ingegneria biomedica e tissutale.....	5
1.3	Bioprinting.....	6
1.4	Biomateriali .....	8
1.5	Materiali bioceramici .....	10
1.6	Obiettivo del lavoro .....	12
<b>2</b>	<b>MATERIALI E METODI.....</b>	<b>14</b>
2.1	Preparazione di sospensioni in ceramica .....	14
2.2	Processo di fabbricazione.....	15
2.3	Trattamento termico .....	16
2.4	Caratterizzazione microstrutturale e misure di densità .....	18
<b>3</b>	<b>RISULTATI SPERIMENTALI.....</b>	<b>20</b>
3.1	Preparazione di sospensioni in ceramica .....	20
3.2	Ottimizzazione dei parametri di stampa.....	22
3.3	Ottimizzazione del trattamento termico .....	25
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONI.....</b>	<b>33</b>
<b>5</b>	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>34</b>

## 1 INTRODUZIONE

Negli ultimi anni sta emergendo una nuova scienza dal carattere altamente multidisciplinare, la medicina rigenerativa. Quest'ultima comprende l'ingegneria tissutale, che mira all'ingegneria dei materiali per la produzione di supporti per la rigenerazione (scaffold), e l'ingegneria biomedica.

Questo lavoro di tesi nasce con l'obiettivo di creare manufatti ceramici attraverso una delle tecniche utilizzate nel campo dei materiali polimerici: la stampa *robocasting*, o più comunemente la stampa 3D.

*La produzione additiva (AM)* è una tecnologia che ha il potenziale sia di modificare i processi di produzione industriale convenzionali, aggiungendo materiale piuttosto che sottraendolo, sia di creare nuove strategie produttive e commerciali. Per circa tre decenni, la produzione additiva è stata utilizzata per produrre prototipi o modelli prevalentemente a partire da materiali polimerici o metallici. Recentemente sono stati introdotti anche materiali ceramici. Tuttavia, questi materiali non sono facili da lavorare attraverso tecnologie di questo tipo, in quanto richiedono una lavorazione complicata per essere prodotti.

L'interesse per i biomateriali nasce dall'esigenza clinica di poter usufruire di materiali per sistemi protesici affidabili. Negli ultimi trent'anni sta evolvendo un settore tecnologico avanzato, che coinvolge sia la ricerca universitaria sia la produzione industriale, al fine di ottenere risultati rilevanti in campo medico, sociale e anche economico.

In quest'area si concentra lo studio svolto in questa tesi. In particolare, lo scopo è quello di rivedere le più recenti ricerche sui materiali ceramici utilizzati per applicazioni dentali e biomediche in generale, nonché le tecniche e le tecnologie emergenti per il loro processo.

Infatti, la zirconia gode di notevole successo applicativo e mostra ottime risposte per quanto riguarda il livello di biocompatibilità.

### 1.1 Stato dell'arte

Alcuni dei processi di produzione tradizionali utilizzati sono:

- **Modellazione a mano:** si tratta di metodi artigianali; tra cui la modellazione a pizzico, la tecnica dei rotoli, o churros, e la tecnica dei piatti, o dei piatti di argilla. Sono le tecniche più antiche di lavorazione delle ceramiche e risalgono a migliaia di anni fa. La modellazione a mano comporta la creazione del prodotto ceramico manipolando la massa di argilla plastica per dargli la forma desiderata. Tuttavia, sono state ottenute superfici irregolari. [1]
- **Modellazione al tornio:** si tratta di un altro metodo artigianale e il suo aspetto ha rappresentato un importante progresso nelle tecniche di lavorazione sopra menzionate. Si tratta di una tavola rotonda che gira attorno ad un perno verticale, azionata da un motore (torni elettrici) o da un pedale/ruota (Figura 1.1) [1].



Figura 1.11. Tornio manuale a pedale

• Estrusione: questa tecnica viene utilizzata nella fabbricazione di prodotti ceramici a sezioni diritte, lunghe e uniformi. Consiste nel forzare il passaggio, applicando una pressione, del materiale attraverso una matrice. Normalmente, all'uscita, il materiale verrà raccolto da un nastro trasportatore collegato a un sistema di taglio automatizzato per formare componenti discrete (Figura 1.2) [3].

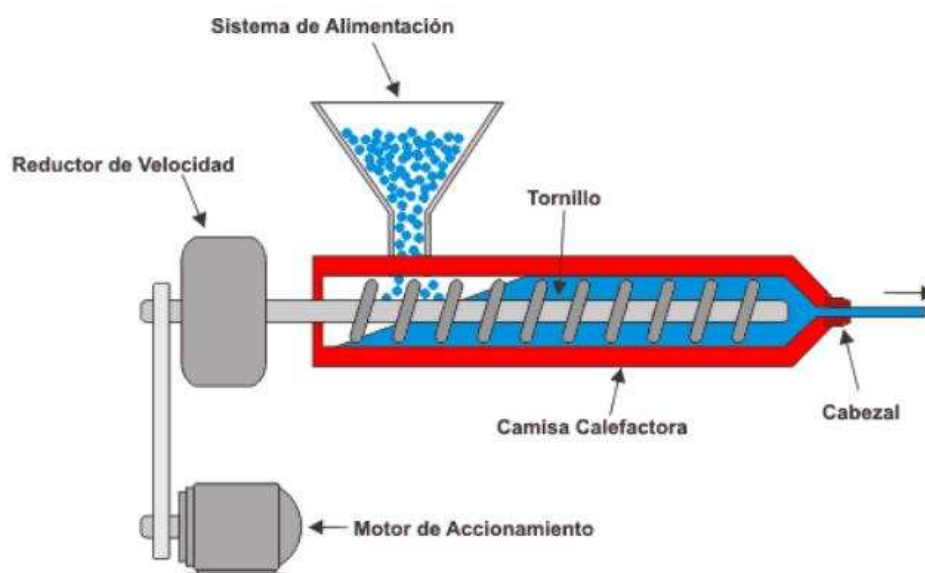


Figura 1.2. Processo di estrusione2

Stampaggio fluido (25-40% liquido):

• Drenaggio a vuoto: si ottiene versando in uno stampo poroso una pasta acquosa di polveri ceramiche chiamata sospensione. L'acqua passa nello stampo (solitamente intonacato e può essere formato da più pezzi) per capillarità, lasciando uno strato di particelle ceramiche allo stato solido aderenti alla superficie dello stampo e il cui spessore dipenderà dal tempo in cui è lasciato riposare. Lo stampo, poi, viene capovolto per svuotare il materiale in eccesso (Figura 1.3) [2].

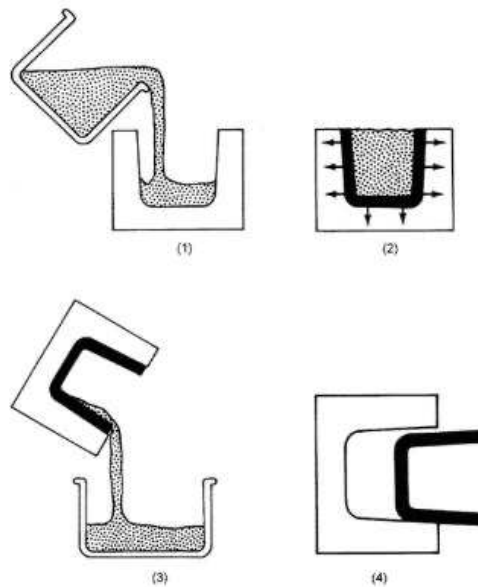


Figura 1.3. Fasi del processo di svuotamento drenato

Stampaggio semisecco (10-15% liquido) e secco (< 5% liquido):

• Pressatura uniaassiale di polveri: la polvere secca o semi-secca viene posta su uno stampo e viene applicata una pressione per ottenere la compattazione desiderata. Viene eseguito lungo un singolo asse, il che limita la tecnica a geometrie relativamente semplici. La figura 1.4 mostra le fasi del processo.

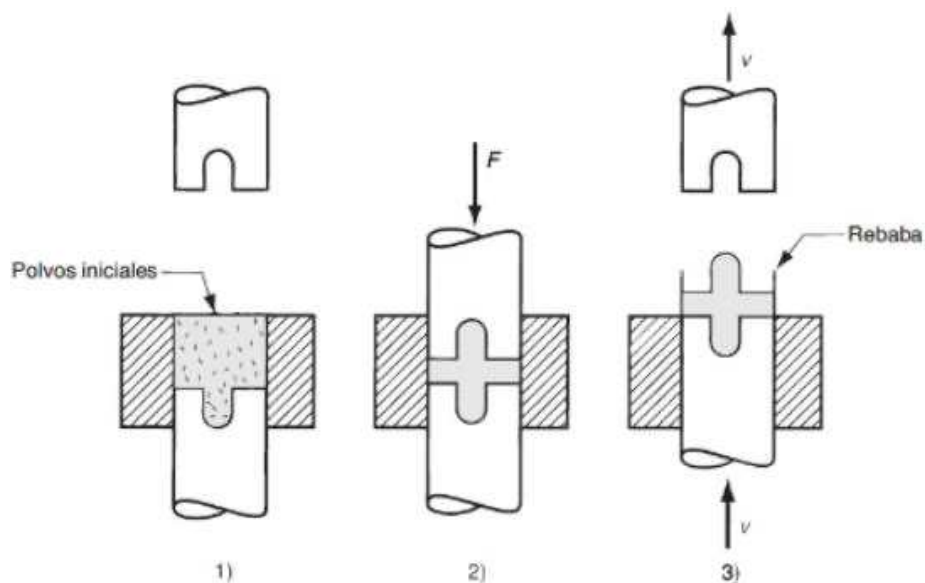


Figura 1.4. Fasi del processo di pressatura semi-secco

Tutte queste tecniche sono precedute da una fase di selezione e preparazione delle materie prime e seguite da fasi di essiccazione e sinterizzazione. Le materie prime condizionano le caratteristiche del composto e attraverso il processo di lavorazione scelto si ottiene un prodotto con determinate proprietà. Lo scopo dell'essiccazione è quello di rimuovere l'acqua dal corpo ceramico a basse temperature (di solito inferiori ai 100°C) prima di essere sottoposto ad alte temperature in un forno per la cottura. Tuttavia, deve essere fatto in modo omogeneo per evitare fessurazioni o fratture di aree del componente che si ottiene. Infine, la sinterizzazione è un trattamento termico mediante il quale si sviluppano contatti tra grani ceramici producendo densificazione e riduzione della porosità. La figura 1.5 mostra la sequenza del processo di fabbricazione con metodi tradizionali. A volte è l'unico metodo attraverso cui possono essere attribuite ad un certo materiale le giuste proprietà per essere utilizzato per uno scopo specifico. Ad esempio che il materiale sinterizzato richieda una maggiore rigidità (bassa porosità) o che venga utilizzato per applicazioni ottiche (porosità estremamente bassa e la dimensione dei pori è inferiore alla lunghezza d'onda della luce visibile) [4].

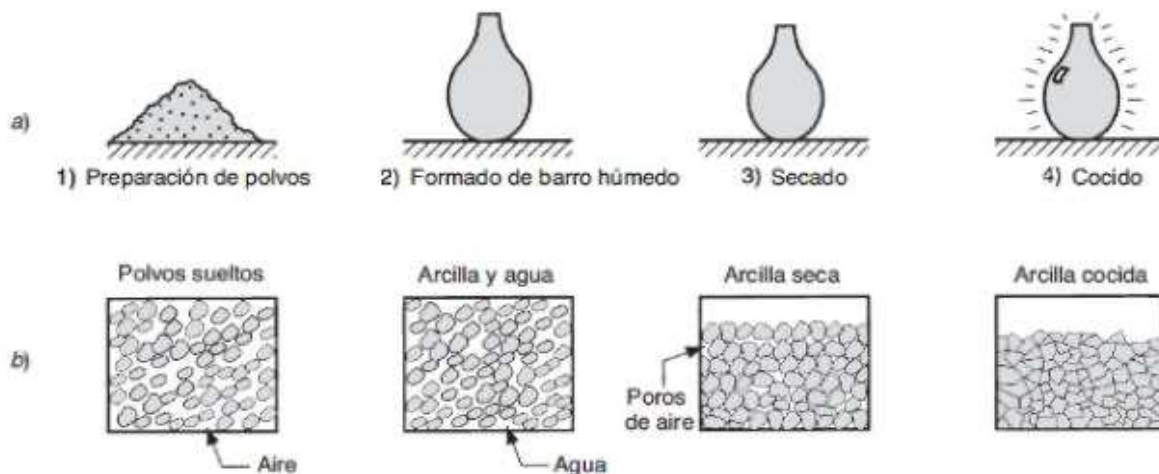


Figura 1.5. Sequenza della produzione di materiali ceramici con metodi tradizionali.

## 1.2 Ingegneria biomedica e tissutale

L'ingegneria biomedica o bioingegneria, per definizione, è l'applicazione di principi e tecniche ingegneristiche alla biologia e alla medicina. La pratica dell'ingegneria biomedica ha una lunga storia. Uno dei primi esempi è una protesi in legno e pelle a punta larga, trovata in una mummia egiziana di 3.000 anni. Questo campo si è evoluto nel corso degli anni in risposta ai progressi della scienza e della tecnologia. Nel corso della storia, gli esseri umani hanno prodotto dispositivi sempre più efficaci per diagnosticare e curare le malattie e per alleviare, riabilitare o compensare disabilità e lesioni.

L'ingegneria biomedica, in particolare, si concentra sui progressi che migliorano la salute umana e l'assistenza sanitaria a tutti i livelli; ad oggi è entrata nella nostra vita quotidiana attraverso diversi ambiti applicativi: dalla produzione di dispositivi medici impiantabili (pacemaker, arti artificiali) a tecnologie più futuristiche come l'ingegneria tissutale che utilizza cellule staminali e la stampa 3D di organi biologici, o dispositivi di diagnostica e monitoraggio.

L'ingegneria tissutale a sua volta è un campo di ricerca multidisciplinare recentemente emerso nell'area dei biomateriali che sta avendo una crescente diffusione nella comunità scientifica [5]. I primi articoli in letteratura in cui si fa riferimento all'ingegneria tissutale sono stati pubblicati nella seconda metà degli anni ottanta del secolo scorso. Le pubblicazioni nel corso di questi venticinque anni sono diventate sempre più numerose ed estese. La prima definizione del Dr. Langer di ingegneria tissutale fu: "*un campo interdisciplinare che applica i principi dell'ingegneria e delle scienze della vita verso lo sviluppo di sostituti biologici che ripristinano, mantengono o migliorano la funzione tissutale o un intero organo.*"[6]

Pertanto, l'ingegneria tissutale potrebbe essere definita come l'integrazione tra l'uso di sostanze biologiche, tecniche ingegneristiche e materiali utilizzati in campo biologico. Tutto questo sfrutta poi le proprietà biochimiche e i fattori fisico-chimici delle sostanze utilizzate e quelle dell'ambiente biologico del nostro organismo.

Gli enormi progressi scientifici, compiuti negli ultimi anni, nel campo dei biomateriali, nell'uso delle cellule staminali, nei fattori di crescita cellulari e negli ambienti biomimetici, hanno creato le condizioni per l'affermazione e l'uso clinico di alcune tecniche legate all'ingegneria tissutale. Semplificando si può dire che le varie tecniche di ingegneria tissutale sono composte da quattro parti fondamentali:

1. cellule;
2. scaffold;
3. fattori di crescita.

### 1.3 Bioprinting

La manifattura additiva, nota anche come stampa 3D, sta guadagnando sempre più attenzione per l'utilizzo in campo biomedico, in particolare nelle aree dentali e implantari. La capacità di progettare e stampare oggetti sotto qualsiasi forma utilizzando una vasta gamma di materiali, come metalli, polimeri, ceramiche e bioink, ha permesso l'uso di questa tecnologia per applicazioni biomediche sia nella ricerca di base che in contesti clinici. La produzione additiva presenta molti vantaggi rispetto alle tecnologie tradizionali, come la capacità di produrre componenti complessi specifiche per il paziente, l'uso di materiali diversi, la produzione di supporti per la crescita dei tessuti e un servizio personalizzato unico per i pazienti.

Grazie a questo gran numero di vantaggi, ha un grande potenziale di mercato nel campo biomedico. Gli attuali progressi nell'ingegneria e nella rigenerazione dei tessuti, nella somministrazione di farmaci, nella produzione di dispositivi medici e nella pianificazione della gestione degli interventi chirurgici consentiranno alle tecnologie di produzione additive di continuare a svolgere un ruolo sempre più importante nel futuro dell'assistenza sanitaria.

Una delle più recenti e promettenti tecniche nella realizzazione di scaffold per applicazioni in ingegneria tissutale è la tecnica del bioprinting. I pionieri di questa tecnica furono Thomas Boland e Vladimir Mironov. Fin dai loro primi lavori, che risalgono a non più di dieci anni fa, la comunità scientifica è diventata sempre più interessata a questo approccio innovativo. Il lavoro di diverse équipes ha portato risultati significativi in un campo di ricerca ancora allo stadio embrionale ma con notevoli e promettenti margini di sviluppo.

---

Una prima definizione di bioprinting, presentata al "First International Workshop on Bioprinting and Biopatterning" a Manchester (Regno Unito) nel 2004, è:

*"l'uso di processi di trasferimento di materiale per modellare e assemblare materiali, molecole, cellule, tessuti e biomateriali biodegradabili biologicamente rilevanti con un'organizzazione prescritta per raggiungere una o più funzioni biologiche" [7]*

Nell'ultimo workshop del 2009 a Bordeaux è stata data un'altra definizione che amplia e migliora la precedente: *"l'uso di processi di trasferimento assistiti da computer per modellare e assemblare materiali viventi e non viventi con un'organizzazione 2D o 3D prescritta per produrre strutture bioingegnerizzate che servono in medicina rigenerativa, farmacocinetica e studi di base di biologia cellulare" [7]*

Quindi, in sostanza, il bioprinting consiste in una tecnica che, attraverso l'utilizzo di software e hardware dedicati per la progettazione di schemi e strutture 2D e 3D, mira a produrre una struttura ingegnerizzata o un tessuto utilizzabile in medicina rigenerativa (approccio terapeutico finalizzato alla rigenerazione biologica dei tessuti piuttosto che alla loro sostituzione) o come materiale per test e studi biologici e farmacologici [7].

Il bioprinting, utilizzando la tecnologia delle comuni stampanti a getto d'inchiostro, utilizza uno speciale bioink costituito da cellule che vengono depositate strato per strato su richiesta di una carta speciale, la biocarta (gel biocompatibile), formando in questo modo strutture tridimensionali. La tecnica sfrutta la capacità autonoma delle cellule di fondersi tra loro, se in contatto, creando così una struttura compatta e unica.

Questa tecnica si basa fondamentalmente su tre "B": Biotinta, Biopaper, Bioprinter.

Alcuni degli aspetti più importanti e caratteristici della tecnica di bioprinting sono:

- Drop-on-demand: consiste nella possibilità di depositare gocce di bioink attraverso un sistema di controllo computerizzato solo quando, e dove, è necessario ricreare l'immagine o la sequenza desiderata. Consente inoltre di controllare la densità del materiale "stampato" e variarlo a seconda dell'area. Pertanto, consente una personalizzazione molto elevata della deposizione della soluzione cellulare;
- Solid Freeform Extension (SFF): la bioprinting non ha limitazioni sulla forma e sulla consistenza della struttura desiderata. Attraverso l'elaborazione automatica delle immagini e la produzione assistita da computer è possibile creare strutture tridimensionali complesse da dati e immagini di ricerca medica. Queste immagini possono essere elaborate con tecnologie che consentono di predefinire al computer la forma microscopica e macroscopica dello scaffold;
- Strato per strato: le gocce di bioink vengono depositate nel primo strato di biopaper; a seguito viene sovrapposto un altro strato di biopaper che a sua volta viene seminato con cellule. L'interazione di questo processo si traduce in una struttura 3D costituita da strati 2D che vengono poi uniti per formare un unico sistema;
- Il bioprinting consente inoltre, utilizzando più cartucce, la deposizione simultanea di più soluzioni. Ad esempio, il materiale per sostenere l'impalcatura e il bioink può essere iniettato contemporaneamente;



- 
- Uno degli altri grandi vantaggi è quello di creare strutture solide prive di impalcature, quindi, senza gli aspetti negativi delle impalcature tradizionali (rifiuto, biocompatibilità, bassa personalizzazione, bassa crescita cellulare...);
  - Uno dei problemi più gravi dei tessuti modificati è la mancanza di nutrienti e ossigeno per la crescita e la sopravvivenza cellulare a causa della mancanza di vascolarizzazione dei tessuti. Attraverso il bioprinting è stato possibile ricreare una rete di micro vasi sanguigni che in futuro potrebbero essere integrati con altri tipi di tessuto per supportarli;
  - Ha una maggiore velocità di esecuzione rispetto ad altre tecniche, ma soprattutto ci sono concrete possibilità di rendere il processo automatico e quindi industrializzato in futuro, con evidenti vantaggi sui costi e sulla sua diffusione.

## 1.4 Biomateriali

L'uso di diversi materiali per migliorare le prestazioni o per riparare ossa, denti e altri tessuti danneggiati a causa di malattie o traumi è stato portato avanti per millenni. Inizialmente, questi materiali erano limitati a quelli disponibili in natura. Solo all'inizio del XX secolo, con lo sviluppo di nuovi materiali e processi, c'è stato un aumento significativo del numero di individui che utilizzano biomateriali.

I "biomateriali" sono materiali che interagiscono direttamente con i sistemi biologici per trattare, aumentare o sostituire una funzione tissutale, un organo o un corpo. I primi studi in questo campo hanno avuto origine nel campo della scienza e dell'ingegneria dei materiali e si sono concentrati sulle prestazioni meccaniche dei dispositivi implantari. Ciò che è risultato da queste esperienze è stato soprattutto il riconoscimento delle reazioni negative del corpo a questi materiali; di conseguenza, la selezione dei "biomateriali" è stata limitata a quelli considerati "inerti". La figura seguente (Figura 1.6) mostra l'applicazione di biomateriali nel corpo umano per varie applicazioni.

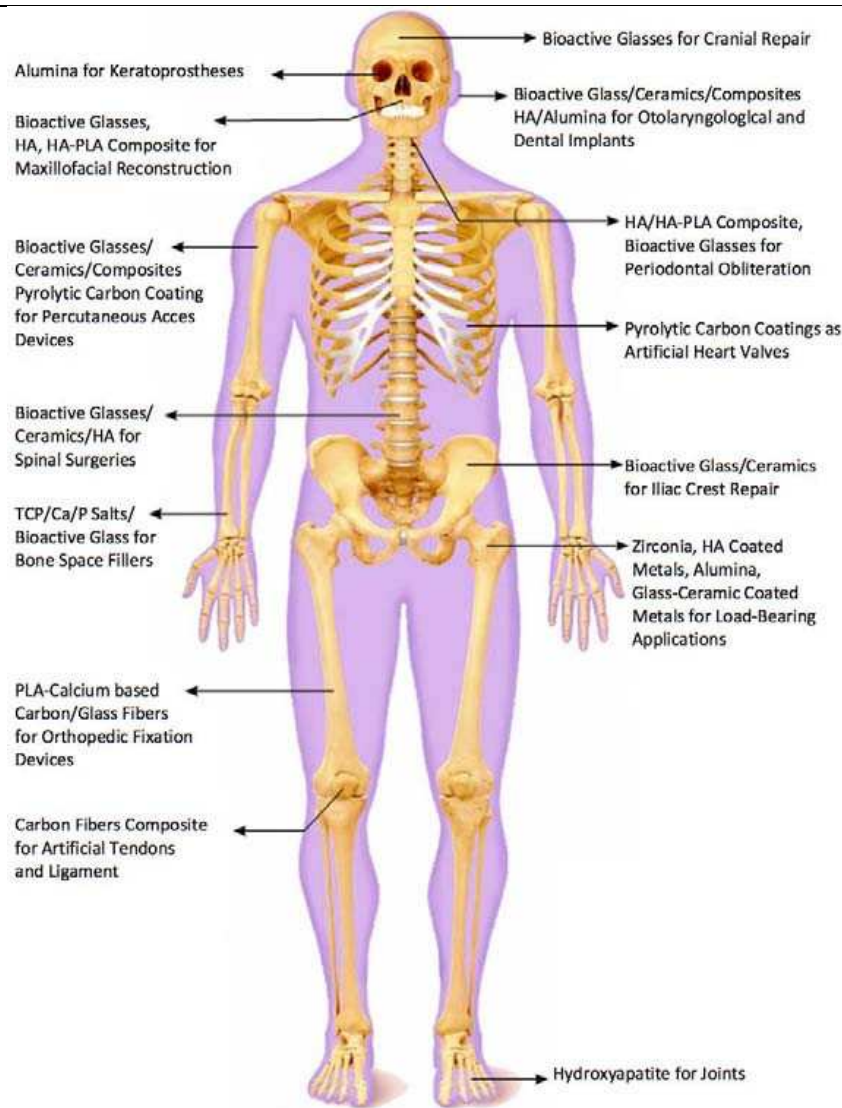


Figura 1.6. Uso di biomateriali nel corpo umano per varie applicazioni. (Copyright © 2016, Springer International Publishing Svizzera)

Gli studi iniziali, che miravano a creare un legame tra la risposta biologica dell'organismo e la composizione chimica di questi biomateriali, hanno fornito una base razionale per lo sviluppo di substrati biologicamente inerti: detti biomateriali di prima generazione; e hanno anche fornito la base per lo sviluppo di biomateriali di seconda e terza generazione. I biomateriali di seconda generazione sono stati definiti da Hench come quelli che "... potrebbero provocare un'azione e una reazione controllate nell'ambiente fisiologico", mentre quelli della terza generazione potrebbero "... stimolare specifiche risposte cellulari a livello molecolare..." e "... attivare geni che stimolano la rigenerazione dei tessuti viventi". Ad esempio, i biomateriali di terza generazione potrebbero legarsi efficacemente alle ossa e stimolare anche la differenziazione e la proliferazione degli osteoblasti (quindi, parleremmo di un materiale osteoinduttivo). In particolare, quanto approfondito nel presente lavoro si riferisce ai materiali ceramici bioinerti, trattando componenti dense di zirconio, che appartengono alla prima generazione di biomateriali. [5]

*I materiali bioinerti sono materiali chimicamente e fisicamente stabili e hanno interazioni minime con i tessuti circostanti. Questi materiali permettono una buona convivenza tra organismo e impianto.*

## 1.5 Materiali bioceramici

Le caratteristiche più importanti dei materiali ceramici sono: buona resistenza meccanica in compressione, elevata durezza, alta temperatura di fusione, bassissima conducibilità termica.

Le ceramiche utilizzate per la riparazione e la ricostruzione di parti danneggiate del sistema muscolo-scheletrico sono chiamate bioceramiche. Queste ultime possono essere monocristalline (*zaffiro*), policristalline (alluminio o idrossiapatite (HA)), biovetri (*Bioglass*), vetroceramiche (*Ceravital*<sup>®</sup> o vetroceramica A/W) o materiali compositi (biovetro rinforzato con fibre di acciaio inossidabile, polietilene-idrossiapatite (PE-HA)).

Le bioceramiche possono essere classificate in quattro tipologie:

1. Bioinerti: caratterizzate da un'elevata resistenza chimico-fisica all'ambiente biologico (alluminio, zirconio);
2. Porose: per la crescita interna dei tessuti (metalli rivestiti di idrossiapatite, alluminio).
3. Bioattive: in grado di formare legami chimici diretti con il tessuto osseo, ma anche con i tessuti molli degli organismi viventi (idrossiapatite, vetro bioattivo, biovetroceramiche);
4. Riassorbibili: partecipano attivamente ai processi metabolici (fosfato tricalcico) [6];

Sono state testate molte composizioni di materiali bioceramici, tuttavia, pochi hanno raggiunto l'applicazione clinica negli esseri umani. È ormai noto che il successo clinico richiede la realizzazione simultanea di un'interfaccia stabile con il tessuto connettivo e una corrispondenza del comportamento meccanico dell'impianto con il tessuto da sostituire.

I materiali bioceramici per le loro caratteristiche di biocompatibilità, facilità di riassorbimento e/o bioattività, flessibilità nella composizione e buona resistenza alla compressione e alla corrosione, sono senza dubbio tra i biomateriali più interessanti. I principali problemi relativi ai materiali ceramici sono: bassa resistenza alla trazione, soprattutto rispetto ai metalli; duttilità praticamente nulla e quindi fragilità; alta densità e difficoltà di manipolazione in chirurgia. Una descrizione dei principali vantaggi e svantaggi è riportata nella figura 1.7.

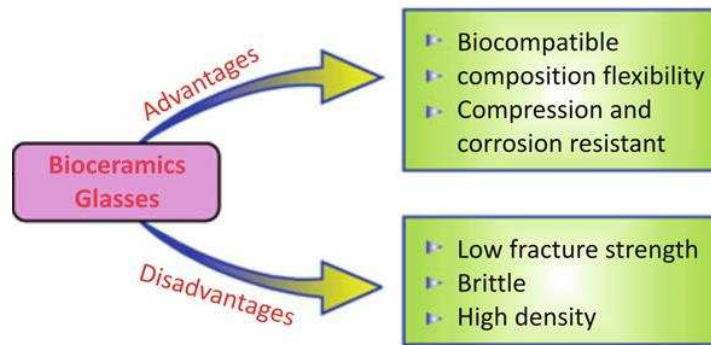


Figura 1.7. Schematizzazione dei vantaggi e degli svantaggi delle bioceramiche e dei biovetri.

Le principali applicazioni includono: realizzazione di sostituti ossei; riparazione della malattia parodontale; ricostruzione maxillo-facciale; aumento e stabilizzazione della mascella; fusione spinale e rigenerazione ossea dopo l'intervento chirurgico per rimuovere il tumore. I rivestimenti in carbonio pirolitico sono utilizzati per le protesi valvolari cardiache. I meccanismi di adesione tra tessuti e ceramiche bioattive, utilizzati per l'impianto, influenzano il disegno molecolare della bioceramica per stabilire un legame interfacciale con tessuti duri e molli (Figura 1.8).

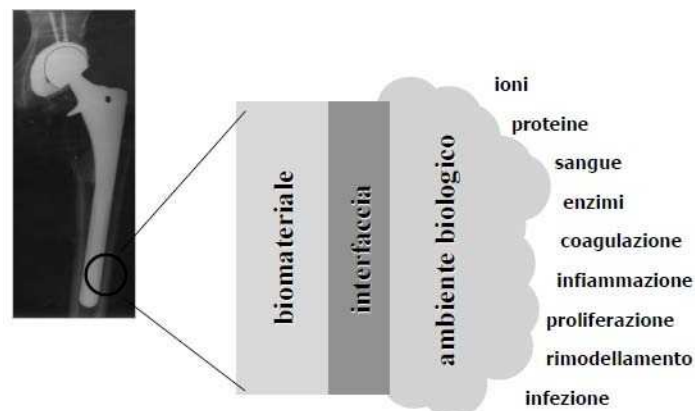


Figura 1.8. Schematizzazione dell'interfaccia biomateriale-ambiente biologico.

Sono inoltre in fase di sviluppo composti con elevata tenacità e modulo elastico, che possono essere considerati alla pari con le proprietà dell'osso. Infine, possiamo citare come applicazione il trattamento terapeutico del cancro, ottenuto con il rilascio localizzato di isotopi radioattivi attraverso perle di vetro [6].

I materiali bioceramici sono caratterizzati da un modesto impatto sul sistema immunitario, varietà di caratteristiche biochimiche e meccaniche, numerose applicazioni, adattamento a diverse esigenze fisiologiche.

Per la realizzazione e il successo di un impianto protesico, gli aspetti che devono essere presi in considerazione sono molteplici. Certamente, la tossicità, la tollerabilità, il riassorbimento e il meccanismo di connessione tra osso e biomateriale giocano un ruolo fondamentale nel campo della progettazione biomeccanica.

## 1.6 Obiettivo del lavoro

La crescente necessità di migliori prestazioni dei componenti, come un'elevata resistenza alle sollecitazioni meccaniche, un alto punto di fusione o un buon isolamento termico ed elettrico tra gli altri, spinge metalli e materie plastiche al limite delle loro capacità e sta portando a una rapida crescita della stampa 3D ceramica.

Pertanto, in questo progetto, sospensioni colloidali di polveri commerciali a base di zirconia ( $ZrO_2$ ) saranno sviluppate in resine fotopolimerizzabili con le proprietà reologiche necessarie per il loro utilizzo come materiale di partenza per la stampa 3D utilizzando la tecnica Digital Light Processing (DLP). Questa tecnica consiste nel costruire manufatti a forma di parallelepipedo, strato per strato, a partire da modelli 3D, polimerizzando resine sensibili ai raggi ultravioletti (UV). La tecnologia di elaborazione digitale della luce utilizza un proiettore di luce UV simile ai videoproiettori convenzionali per indurire la resina [8]. Per utilizzare questa tecnica di produzione additiva, basata sulla fotopolimerizzazione, per stampare componenti ceramiche si parte da una sospensione liquida di bassa viscosità composta di polveri ceramiche e resina fotosensibile; quest'ultima funge da legante tra le particelle ceramiche una volta fotopolimerizzate.

DLP è una variante di un'altra tecnica di AM, la stereolitografia (SLA). La differenza principale tra le due è che mentre la SLA utilizza un laser UV che polimerizza la resina seguendo una traiettoria puntiforme, l'apparecchiatura DLP funziona con un proiettore di luce UV che in sequenza, durante il processo di produzione, proietta sulla resina le diverse immagini delle sezioni trasversali che compongono la struttura [12,13]. Nella figura 1.9 è rappresentata la differenza tra le due tecniche.

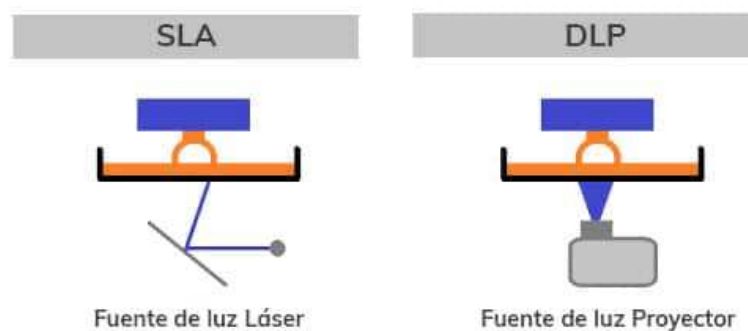


Figura 1.9. Differenza tra SLA e DLP.

Aggiungendo un componente ceramico (*filler* ceramico) alla resina [12,14], viene creata una sospensione con entrambi i componenti. Con esso è possibile produrre componenti utilizzando la tecnica di DLP, in cui la polimerizzazione ha un effetto sulla componente organica, mentre le particelle ceramiche sono inerti se esposte alla luce. La sospensione deve mantenere una viscosità simile a quella della resina acrilica per garantire il flusso della resina durante il processo di fabbricazione. Cioè, la sospensione deve fluire rapidamente per iniziare nuovamente a formare uno strato uniforme di resina quando la piattaforma di deposizione (rappresentata dal blocco rettangolare blu nella figura 1.9) si ritira verticalmente tra la deposizione di uno strato e l'altro.

---

Esistono apparecchiature DLP con la configurazione invertita, ma questa è la più comune ed è anche quella utilizzata in questo lavoro. Ciò limita il contenuto massimo di polvere della sospensione, poiché la sua viscosità aumenta esponenzialmente con la concentrazione di polveri [12]. Tuttavia, è necessario raggiungere un compromesso tra viscosità e contenuto solido, poiché quest'ultimo riduce la contrazione subita dalle strutture quando sono sottoposte al successivo trattamento termico, mediante il quale si ottengono strutture completamente ceramiche. Un eccessivo restringimento delle componenti porta alla comparsa di forti tensioni durante la sinterizzazione che causano la comparsa di difetti e crepe nei manufatti.

In breve, come in altre tecniche di produzione additiva basate sull'utilizzo di sospensioni, aspetti come la viscosità e la dimensione delle particelle delle polveri sono vitali per poter stampare prodotti che soddisfino le specifiche tecniche richieste [9]. Pertanto, in questo progetto, saranno ottimizzate sia le sospensioni che i parametri di stampa della tecnica DLP, nonché il trattamento termico dei manufatti ceramici stampati e le loro caratteristiche microstrutturali e la densità. Tutto questo al fine di ottenere la produzione di componenti dense di zirconia.

## 2 MATERIALI E METODI

Questo capitolo riporta i passi seguiti nel processo di fabbricazione, descrivendo i materiali e le attrezzature utilizzate. Nelle sue diverse sezioni sono dettagliate l'elaborazione della sospensione ceramica utilizzata nella stampa, il processo di stampa e il successivo trattamento termico dei pezzi stampati. Infine, descrive le misure strutturali e di densità effettuate nei pezzi risultanti dalla fabbricazione.

### 2.1 Preparazione di sospensioni in ceramica

Partendo da polveri commerciali di zirconia (Tosoh-Zirconia, TZ-3Y-E, Figura 2.1a) con granulometria di  $0,04 \mu\text{m}$  e resina commerciale fotopolimerizzabile (PlasCLEAR, Asiga Ltd., Figura 2.1b), sono state realizzate sospensioni ceramiche con una concentrazione di polveri che varia tra il 35% e il 40% in volume. Al fine di stabilizzare le diverse sospensioni, a questa miscela viene aggiunta una quantità appropriata (10% del peso delle polveri) di disperdente (Dispersbyk-110, Figura 2.1c).

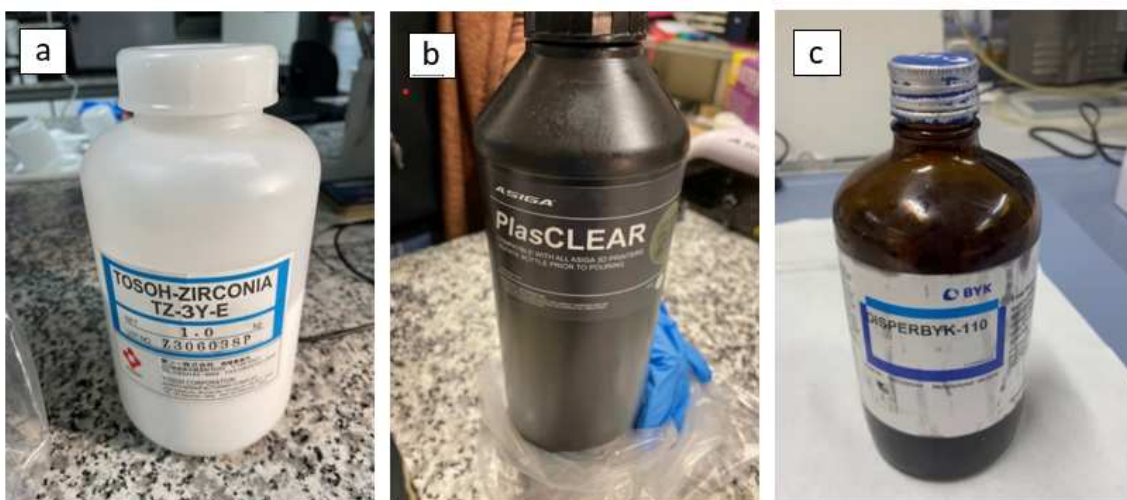


Figura 2.1. (a) Tosoh-Zirconia, TZ-3Y-E. b) Resina PlasCLEAR, Asiga c) Dispersbyk-110

Per ottenere una sospensione omogenea, con una viscosità adatta alla stampa, la resina e il disperdente vengono introdotti in un contenitore insieme a delle sfere di zirconia (Figura 2.2a) che aiutano a rompere gli agglomerati, assicurandosi che non si formino grumi. Dopodiché si prosegue aggiungendo le polveri a poco a poco per poi inserire la miscela in un miscelatore (THINKY ARE-250, Figura 2.2b) per circa 3 minuti in totale a 2000 giri/min. Le fasi sono tre, divise in 60 secondi ciascuna, seguite poi da ulteriori 3 sezioni di 4 minuti (totali) a 1200 giri/min. Al termine della miscelazione iniziale, la sospensione viene lasciata in agitazione magnetica per una notte su una piastra riscaldata a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . In questo modo, oltre ad una miscela stabile e omogenea, si ottiene una viscosità inferiore, che consente di utilizzare una concentrazione di polveri più elevata di quanto sarebbe possibile senza riscaldare la sospensione. Sia durante la preparazione della sospensione sia per la sua successiva conservazione, sono stati utilizzati recipienti ricoperti di fogli di alluminio

per bloccare la luce, poiché altrimenti la resina avrebbe iniziato a indurirsi essendo fotopolimerizzabile.

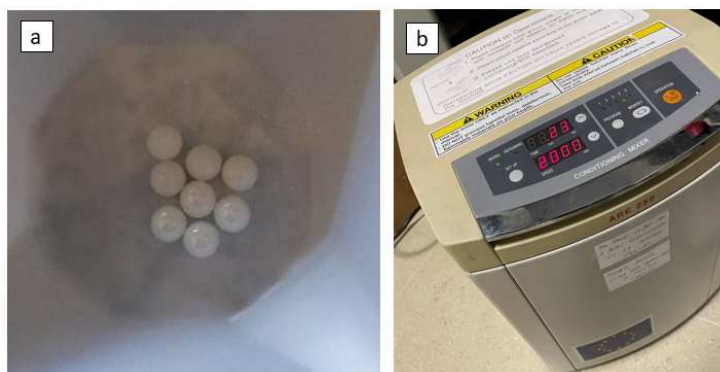


Figura 2.2. Immagini di (a) sfere di zirconia e (b) centrifuga planetaria utilizzata per omogeneizzare la miscela.

## 2.2 Processo di fabbricazione

Con le sospensioni preparate, sono state prodotte semplici barre dense mediante stampa 3D. L'attrezzatura con cui abbiamo lavorato è una stampante commerciale ASIGA MAX Mini (ASIGA Ltd., Sydney, Australia), come mostrato nella Figura 2.3. Utilizzando il software di modellazione 3D, un modello digitale della struttura viene creato ed esportato nella stampante in formato STL.



Figura 2.3. Stampante 3D Asiga Max Mini.

Sono stati creati diversi modelli di componenti parallelepipedi densi. La parte importata viene divisa trasversalmente in strati lungo la direzione  $z$  (processo chiamato *slicing*). L'altezza dello strato corrisponde alla precisione di stampa selezionata sull'asse  $Z$  e deve corrispondere alla profondità di polimerizzazione della luce. In questa apparecchiatura il parametro può variare da 10 a 100 micron, mentre in  $x$  e  $y$  la risoluzione è fissa e ha un limite di 39 micron determinato dalla dimensione dei pixel nel proiettore. Questa stampante utilizza un proiettore LED a raggi ultravioletti con una lunghezza d'onda di 385 nm e un'intensità luminosa di 31 mW/cm<sup>2</sup>. Nominalmente, il tempo di stampa di ogni strato dipende dal tempo di esposizione selezionato,



ma se la stampante rileva eventuali errori durante l'avvicinamento della piattaforma per la deposizione di ogni strato, il processo viene ripetuto, il che aumenta il tempo di stampa. I vari parametri di stampa utilizzati, tra cui l'altezza dello strato e il tempo di esposizione, sono stati ottimizzati come descritto nella sezione dei risultati.

Durante la stampa, la camera di stampa (figura 2.3) è stata mantenuta ad una temperatura di circa 30 °C. Ciò aiuta a ridurre la viscosità delle sospensioni, facilitando significativamente il processo di stampa e riducendo gli errori. Una volta terminata la stampa, i manufatti sono stati posti in una camera UV per 2 minuti per completare la polimerizzazione della resina.

### 2.3 Trattamento termico

Il risultato ottenuto dopo la stampa e la polimerizzazione è un manufatto che mantiene la sua forma ma non ha le proprietà di una ceramica. Per questo è necessario effettuare un trattamento termico che consenta la sinterizzazione della polvere ceramica. Il trattamento termico di componenti realizzate da sospensioni di particelle ceramiche in resine fotosensibili è un processo lento e complesso, composto essenzialmente da due fasi, una precedente di *debinding*, in cui viene eliminata la resina responsabile dell'integrità strutturale del pezzo fino ad ora, e un'altra di sinterizzazione della polvere ceramica. Quando i manufatti sono grandi o composti da pareti spesse, la comparsa di crepe durante il trattamento è molto frequente, quindi è essenziale eseguire il *debinding* in modo molto controllato [10]. Per questo ci sono diverse strategie che hanno dato buoni risultati nella letteratura scientifica e che sono state esplorate e ottimizzate come descritto nella sezione risultati: o utilizzando rampe di riscaldamento molto lente [17] fino a raggiungere la temperatura di degradazione della resina o utilizzando un'atmosfera controllata [20]. Una volta ottenuta la completa rimozione della resina, continua la sinterizzazione della ceramica nel forno tradizionale.

In base a quanto detto, per effettuare i trattamenti termici sono stati utilizzati due forni (TERMOLAB Fornos eléctricas, Lda.):

-forno convenzionale (figura 2.4) utilizzato sia per il *debinding* in atmosfera d'aria (nel caso di alcuni campioni), che per il trattamento di sinterizzazione (nel caso di tutti i manufatti);

-forno "di retorta" (figura 2.5) utilizzato per effettuare il *debinding* in atmosfera sottovuoto, per facilitare l'eliminazione controllata delle sostanze organiche mediante pirolisi.



Figura 2.4. Forno elevatore convenzionale utilizzato per la sinterizzazione di pezzi ceramici e il *trattamento di debinding* in aria.

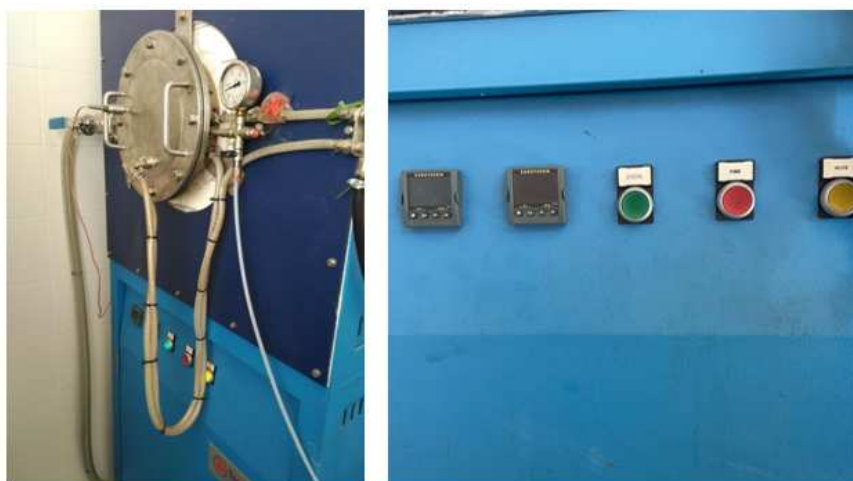


Figura 2.5. Forno “di retorta” utilizzato per il *trattamento del debinding sottovuoto*.

Il processo di *debinding* è stato ottimizzato come descritto più avanti nella sezione dei risultati, e quindi le rampe di riscaldamento utilizzate non sono descritte qui in dettaglio. Per il debinding nel forno di retorta (figura 2.5), invece, la procedura è stata la seguente:

1. Il manufatto è posto su una base sul fondo del forno.
2. La porta viene chiusa serrando saldamente con delle viti in modo uniforme.
3. Il trattamento termico selezionato viene programmato sul controller a sinistra. Quello a destra serve solo a indicare la temperatura effettiva nella camera.
4. Per applicare il vuoto si preme il pulsante VACUUM, che attiva la pompa, e si apre la chiave a sinistra (Figura 2.5).
5. È molto importante aprire le valvole dell'acqua sulla parete e nel forno. La ruota rossa deve essere in moto per verificare che ci sia circolazione d'acqua raffreddando la porta del forno.

6. Per eseguire il programma, premere contemporaneamente il pulsante POWER e i due pulsanti destri del controller.
7. La chiave a vuoto può essere mantenuta aperta purché la temperatura effettiva della camera sia di circa 100°C. Una volta raggiunta, deve essere chiusa.
8. Una volta terminato il programma, l'azoto viene introdotto nella camera per aprire il forno.

Dopo il debinding, la sinterizzazione dei pezzi è stata completata nel forno convenzionale (Figura 2.4), riscaldando i manufatti ad una temperatura di 1500 °C in atmosfera d'aria.

## 2.4 Caratterizzazione microstrutturale e misure di densità

Per la caratterizzazione microstrutturale dei campioni fabbricati, le osservazioni sono state fatte mediante microscopia ottica (Edge AM7915MZT, Dino-Lite Europe, Paesi Bassi). Inoltre, la densità dei manufatti è stata determinata con il metodo di Archimede, che può essere esteso utilizzando una bilancia analitica e una serie di precauzioni, per determinare con precisione le proprietà fisiche dei campioni con dimensioni minori di un grammo[11]. Per fare ciò, il peso del campione viene misurato tre volte: a secco; in immersione; e di nuovo in aria, ma questa volta con i pori saturi di acqua. I passaggi sono i seguenti:

1. Nella parte superiore della bilancia analitica, viene introdotto il campione a secco e il peso secco viene misurato con l'approssimazione di 0,0001 g (figura 2.6).



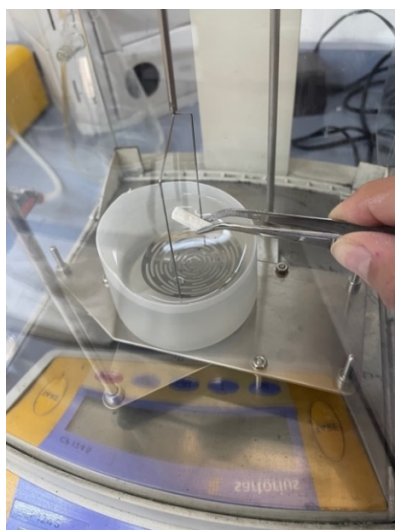
Figura 2.6. Bilancia analitica e misurazione del peso secco.

2. Il campione viene posto in un contenitore di vetro, riempito di acqua distillata, e viene inserito in una cappa a cui applichiamo il sott vuoto per almeno quindici minuti. Questo per far sì che l'aria venga estratta dai pori del campione e l'acqua penetri così in tutti i pori aperti (Figura 2.7).



**Figura 2.7. Pezzi immersi in acqua all'interno della cappa aspirante per saturare la porosità aperta con acqua.**

3. Senza asciugare il campione, quest'ultimo viene riposto sulla bilancia per misurare il peso in immersione (Figura 2.8).



**Figura 2.8. Misura del peso del campione in immersione.**

4. Per la terza e ultima misurazione si utilizza un pezzo di carta umidificato, l'acqua aderente alla superficie del campione viene rimossa e in seguito il campione viene posto rapidamente sulla bilancia per misurare il peso (prima che l'acqua intrappolata nella porosità aperta del materiale evapori). Questo è il peso umido del campione (Figura 2.9).

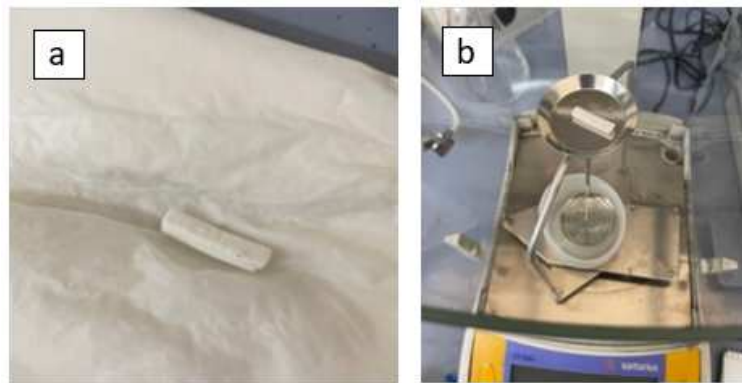


Figura 2.9. Misurazione del peso bagnato: a) asciugatura superficiale con carta bagnata e (b) pesatura sulla bilancia.

Dopo aver calcolato i tre differenti pesi, viene calcolata la densità finale, secondo la formula:

$$\rho = \frac{m_s}{m_h - m_i} \times \rho_l \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

Dove:

- $m_s$  peso secco
- $m_h$  peso in immersione
- $m_i$  peso umido
- $\rho_l$  densità liquido (in questo caso acqua =  $1 \text{ g/cm}^3$ )

### 3 RISULTATI SPERIMENTALI

Questo capitolo presenta i risultati ottenuti nell'elaborazione di sospensioni ceramiche, nello studio dell'ottimizzazione della stampa e nella caratterizzazione strutturale degli scaffold.

#### 3.1 Preparazione di sospensioni in ceramica

In primo luogo, questa sezione descrive in dettaglio i risultati del processo di preparazione degli inchiostri fotosensibili utilizzati in questo lavoro. Sono state preparate 3 diverse composizioni di inchiostro, in lotti da 10 ml, seguendo la procedura descritta nella Sezione 2.1 e le ricette descritte di seguito:

1. 35% in polvere

La prima miscela testata conteneva il 35% in volume di polvere ceramica e il 65% in volume di liquido composto da resina Dyspersbyk e disperdente. La Tabella 3.1 mostra le quantità necessarie per ogni componente per produrre 10 ml di inchiostro:

**Tabella 3. 1. Quantità necessarie per preparare un inchiostro in polvere al 35 %**

Materiale	Quantità (g)
Polvere	19.88
Resina	5.162
Dispersbyk	1.988

Questo inchiostro ha permesso di stampare con successo, ma quando si sottoponeva il campione ottenuto ad un primo trattamento termico senza ottimizzare, si è osservato che dopo la sinterizzazione il numero di crepe era elevato e, pertanto, si è deciso di aumentare il contenuto di polvere ceramica per cercare di aumentare la densità del manufatto green e diminuire il suo ritiro durante il trattamento termico.

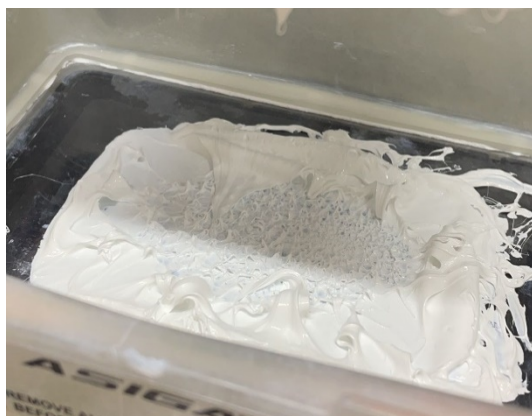
2. 40% in polvere

L'obiettivo era quindi quello di aumentare la percentuale di polvere di zirconia al 40% in volume. Nella tabella 3.2 vengono illustrate le quantità necessarie per produrre 10 ml.

**Tabella 3. 2. Quantità necessarie per preparare l'inchiostro in polvere al 40%**

Materiale	Quantità (g)
Polvere	22.72
Resina	4.328
Dispersbyk	2.272

L'inchiostro si è rivelato troppo viscoso e, come mostrato nella figura 3.1, impossibile da stampare. Per cercare di ridurre la viscosità di questa composizione, abbiamo aggiunto canfora alla miscela, sciogliendola precedentemente nella resina; ciononostante la viscosità è rimasta molto alta anche dopo aver sciolto la quantità massima di canfora consentita dalla resina (30% in peso). Il processo di dissoluzione della canfora è stato effettuato nello stesso miscelatore planetario a centrifuga dove vengono miscelati gli inchiostri, introducendo la resina e i cristalli di canfora semisolida insieme alle sfere di zirconia per 4 minuti a 1200 giri/min, ripetendo il procedimento due volte, e poi la miscela viene lasciata riscaldare in forno a 40°C per un giorno.



**Figura 3.1. 40% di inchiostro in polvere nel bagno di stampa. Si osserva il suo aspetto grumoso e l'elevata viscosità, troppo alta per l'uso in DLP.**

### 3. 38% in polvere

Per quanto riportato sopra, la percentuale in volume di polvere è stata ridotta del 2%, arrivando ad un 38% in volume di polvere di zirconia; sempre mantenendo la quantità massima di canfora disciolta nella resina per ridurre la viscosità. Nella Tabella 3. 3 vengono mostrate le quantità necessarie per ogni componente per produrre 10 ml.

**Tabella 3. 3. Quantità necessarie per preparare il 38% di inchiostro in polvere**

Materiale	Quantità (g)
Polvere	21.6
Resina e canfora (70:30)	5.1
Dispersbyk	2.2

Questo inchiostro era adatto per la stampa, a condizione che la temperatura di stampa fosse mantenuta a circa 30°C, come indicato nella sezione 2.1. Questa è la composizione selezionata per essere utilizzata nello svolgimento di questo lavoro in quanto ha portato alla creazione di campioni green con una maggiore densità e un contenuto inferiore di resina fotopolimerizzata durante il *debinding*.

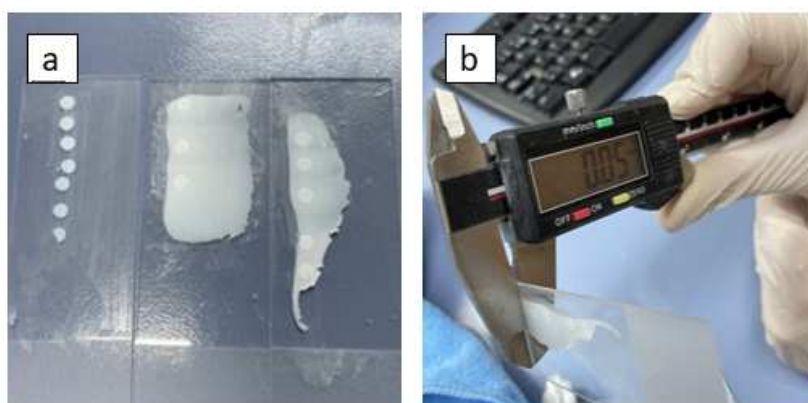
### 3.2 Ottimizzazione dei parametri di stampa

ASIGA MAX Mini è dotata di un software che assiste nella preparazione della stampa e nella selezione dei parametri più appropriati, ma tutto ciò richiede un accurato processo di ottimizzazione. Come accennato in precedenza, i due parametri più critici sono l'altezza dello strato e il tempo di esposizione. Quest'ultimo deve essere regolato in base all'altezza dello strato in modo che la profondità di polimerizzazione corrisponda ad essa, per far sì che gli strati si uniscano ma senza sovraesposizione. Come mostrato nella Figura 3.2, se si verifica quest'ultimo caso (sovraesposizione), vengono depositati strati le cui dimensioni sono maggiori di quelle modellate. Si vede, infatti, che al posto di avere due barre di sezione rettangolare (parallele e separate l'una dall'altra), si hanno delle barre i cui contorni sono sfocati e si verifica anche la polimerizzazione nello spazio libero tra di esse



**Figura 3.2. Esempio di sovraesposizione.**

Solitamente, utilizzando una resina del produttore, come è stato fatto in questo lavoro, la regolazione dei parametri non è necessaria poichè le prestazioni della resina sono già state pre-calibrate nell'apparecchiatura. È sufficiente, dunque, selezionare l'altezza dello strato desiderata e il sistema regola automaticamente il tempo di esposizione e il resto dei parametri di stampa. Tuttavia, poiché non vi sono riferimenti relativi all'uso di resine acriliche di questo produttore combinate con polveri di zirconia, è stato necessario eseguire una calibrazione preliminare per calcolare i tempi di esposizione necessari per gli inchiostri ceramici sviluppati in questo studio. In questa scansione, si fissa l'intensità della luce e si realizzano piccole deposizioni circolari su un substrato rigido (nel nostro caso sono stati utilizzati dei vetri, Figura 3.3a); utilizzando tempi di esposizione diversi, da 0,1 a 100 s, l'altezza dello strato depositato viene misurata per ogni singolo tempo di esposizione (Figura 3.3b).



**Figura 3.3. (a) Sweep dei risultati dei diversi tempi di esposizione e (b) misurazione con calibro dell'altezza dello strato depositato per ciascun tempo di esposizione.**

I risultati di queste misurazioni vengono inseriti nel software dell'apparecchiatura e l'apparecchiatura calcola una curva di calibrazione per il nuovo materiale. Ovviamente, essendo una sospensione e non una resina pura, i risultati ottenuti in questo modo non sono buoni come quelli originali del produttore, ma permettono di ottenere impressioni abbastanza accettabili. Una volta calibrato, in linea di principio sarebbe possibile scegliere qualsiasi altezza dello strato desiderata e il tempo di esposizione viene regolato automaticamente. Tuttavia, la resina Asiga utilizzata nella preparazione degli inchiostri ha un'ottima risoluzione, ma è lenta da polimerizzare, il che significa che è necessario un elevato tempo di produzione per ogni singolo manufatto. Pertanto, con un'altezza dello strato di  $10\ \mu\text{m}$  ogni campione ha richiesto un minimo di 6 ore per stampare con la possibilità di raggiungere anche le 12 ore (se ci sono difficoltà durante l'approccio del supporto al bagno di stampa). Tuttavia, quando è stato effettuato un tentativo di aumentare l'altezza dello strato a  $25\ \mu\text{m}$  per ridurre il tempo di stampa, il prodotto ottenuto ha mostrato una moltitudine di difetti e si è delaminata facilmente, come mostrato nella Figura 3.4. Ciò è probabilmente dovuto all'elevata dispersione della luce, causata dalle particelle di zirconio, che rende difficile raggiungere alte profondità di polimerizzazione. Pertanto, per ridurre al minimo questo problema, è stato deciso di mantenere l'altezza dello strato iniziale di  $10\ \mu\text{m}$  per il resto dello studio. Per questa dimensione dello strato, in base alla calibrazione eseguita, si è ottenuto che il miglior tempo di esposizione per ogni strato è di 10,5 s.





**Figura 3.4. Parte difettosa stampata con un'altezza dello strato di 25  $\mu\text{m}$ .**

È stato anche necessario ritoccare leggermente alcuni degli altri parametri multipli dell'apparecchiatura per ottenere una buona impressione. Il processo non è discusso nel dettaglio ma la Figura 3.5 riflette i valori selezionati per quei parametri modificati, evidenziati in giallo in diverse schermate del software dell'apparecchiatura (da utilizzare come riferimento nel lavoro futuro del gruppo di ricerca con questa formulazione di inchiostro di zirconia). Sebbene sia stata raggiunta una qualità accettabile per le parti stampate con questi parametri, si ritiene che sarebbe ancora possibile continuare il processo di perfezionamento sia dei parametri di stampa che della formulazione dell'inchiostro, per ottenere risoluzioni più elevate e ridurre i difetti durante il processo di stampa.

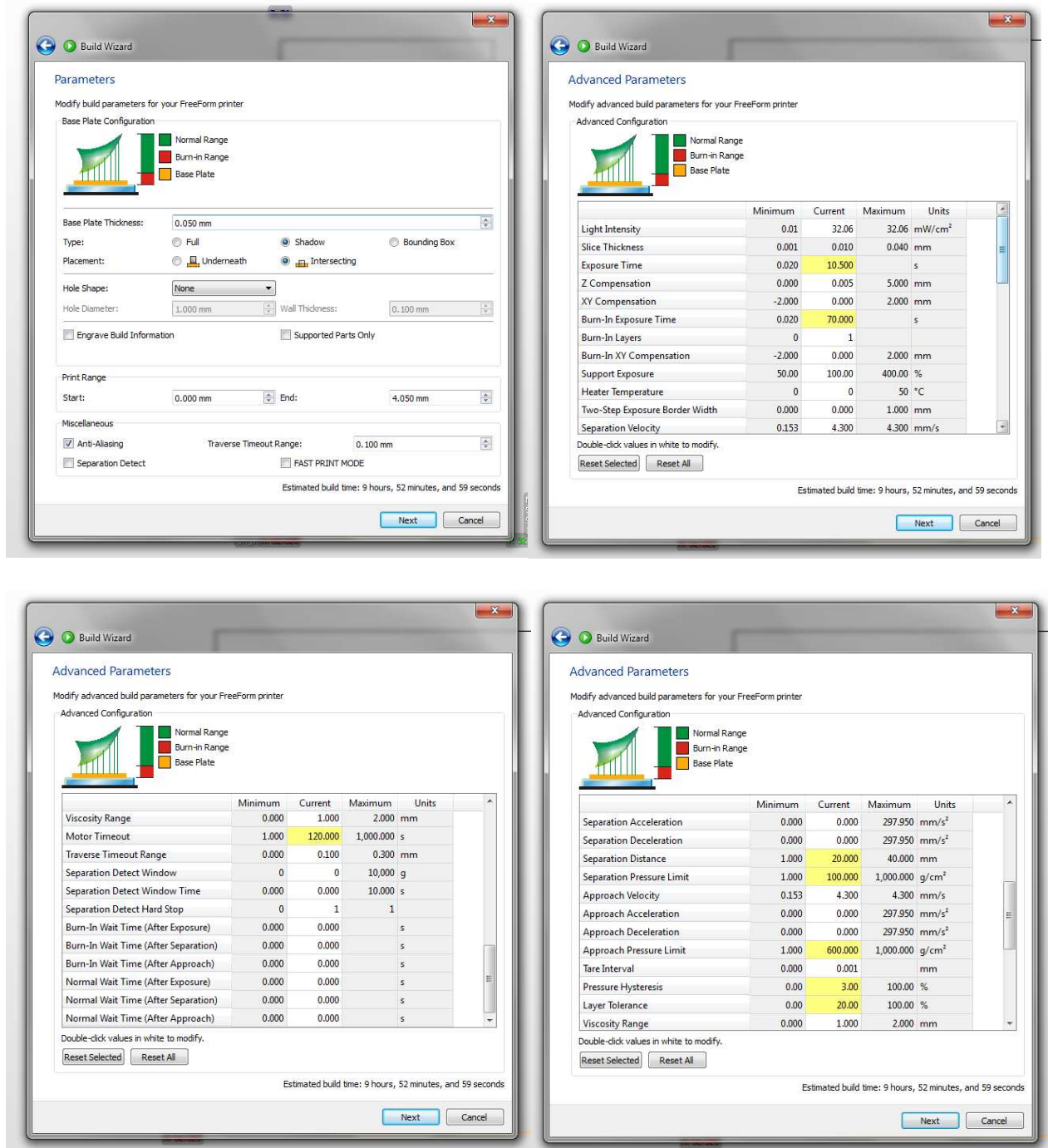


Figura 3.5. Schermate dei parametri di stampa ottimali selezionati.

### 3.3 Ottimizzazione del trattamento termico

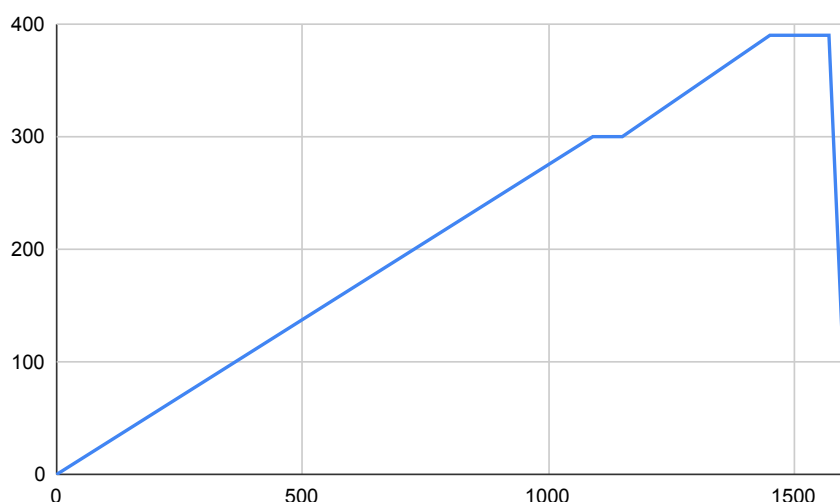
Dopo il post-trattamento di stampa e polimerizzazione, sono state ottenute barre dense con una forma e dimensioni simili a quelle del modello STL utilizzato. Queste barre sono costituite da un materiale composito a matrice polimerica che contiene le particelle di zirconia all'interno ma

ovviamente non ha le proprietà di questo materiale bioceramico. Pertanto, un trattamento termico per la sinterizzazione di queste polveri ceramiche è un passaggio essenziale. Prima della sinterizzazione il polimero fotopolimerizzato deve essere completamente rimosso, ottimizzando il processo di *debinding* in modo che non compaiano crepe nel materiale durante il trattamento termico. Sono stati scelti 3 diversi trattamenti termici per il debinding delle barre ottenute, applicati a gruppi di 2 manufatti ciascuno (i sei campioni mostrati in Figura 3.6). Come può vedersi in figura, i campioni corrispondono a due diverse dimensioni, distribuite casualmente tra le diverse condizioni. La decisione di utilizzare due diverse dimensioni dei manufatti è dovuta alla carenza di polvere di partenza; è stato, quindi, necessario ridurre le dimensioni dei campioni di partenza di una quantità minima. Tuttavia, questa modifica non influenza la caratterizzazione strutturale effettuata, né le conclusioni derivate da questo lavoro.



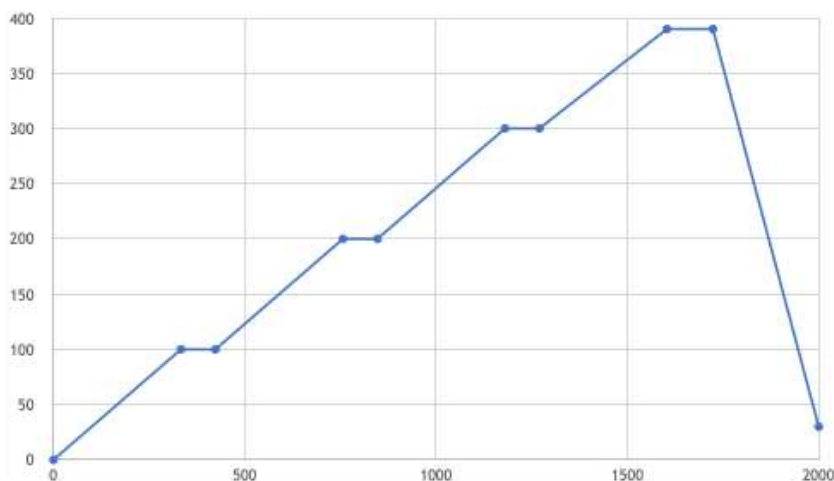
**Figura 3.6.** Da sinistra a destra: pezzi 1, 2, 3, 4, 5 e 6 utilizzati negli esperimenti. I piccoli difetti osservabili sono limitati ai primi strati stampati

Due gruppi di manufatti sono stati sottoposti allo stesso ciclo termico con una differenza: la coppia 5 e 6 è stata trattata in forno convenzionale e in atmosfera d'aria; l'altra (3 e 4) è stata introdotta nel forno di retorta in condizioni di sottovuoto, cioè con basso contenuto di ossigeno. Come dettagliato nella figura 3.7, questo trattamento consisteva nel riscaldare lentamente il campione. La velocità di riscaldamento scelta è di  $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Una volta raggiunti i  $300^{\circ}\text{C}$ , sono stati mantenuti per 1,5 ore e poi si è continuato il riscaldamento a  $0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a  $390^{\circ}\text{C}$ , una temperatura che è stata mantenuta per due ore. Infine, il campione è stato raffreddato a temperatura ambiente con una rampa di  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Le temperature selezionate corrispondono a temperature alle quali la degradazione della resina acrilica utilizzata è più pronunciata; la temperatura deve rimanere costante per un periodo di tempo sufficientemente lungo per garantire il completo *debinding* e ridurre al minimo il rischio di frattura del manufatto.



**Figura 3.7.** Ciclo termico di debinding eseguito sulle parti 3-6: 5 e 6 in forno convenzionale; 3 e 4 in forno a storta.

Per i restanti 2 campioni (1 e 2), è stato effettuato un trattamento termico leggermente diverso (figura 3.8) nel forno di retorta. La velocità di riscaldamento scelta per rimuovere la resina è stata nuovamente di 0,3°C/min, ma in questo caso la temperatura è stata mantenuta costante per 3 tratti di 1,5 ore a temperature di 100°C, 200°C e 300°C e, infine, la temperatura di 390°C è stata mantenuta costante per 2 ore. Una volta completato il processo, il campione è stato lasciato raffreddare a 10°C/min a temperatura ambiente.



**Figura 3.8.** Trattamento termico effettuato sui pezzi 1 e 2 in forno a storta.

Come si può vedere nelle immagini ottiche in Figura 3.9, c'è una grande differenza tra i campioni che hanno effettuato il *debinding* nel forno convenzionale (5 e 6, a destra in Figura 3.9) e quelli che lo hanno subito nel forno di retorta (pezzi 1, 2, 3 e 4, immagini a sinistra e al centro della Figura 3.9). Da un lato si notano le differenze di tonalità, con i campioni trattati nel forno di retorta che presentano un aspetto uniformemente grigiastro; mentre i campioni trattati in aria presentano un tono meno uniforme, mantenendo abbondanti aree bianche. Tuttavia, più importante è notare che

questi manufatti hanno anche un grado elevato di fessurazioni. Al contrario, quelli trattati nel forno di retorta sono privi di crepe o hanno un'unica fessura trasversale.



Figura 3.9. Immagini ottiche di parti numerate, ordinate da sinistra a destra, dopo il trattamento termico di debinding: vista dall'alto (dall'alto) e vista laterale (dal basso).

Un'osservazione ancor più dettagliata, mediante microscopia ottica, della superficie laterale dei campioni trattati ad aria nel forno convenzionale, (figura 3.10) rivela che, in questo caso, si verificano crepe sia trasversalmente che tra gli strati, cioè producendo delaminazione nel pezzo.



Figura 3.10. Micrografie ottiche della superficie laterale dei campioni dopo debinding in forno convenzionale.

D'altra parte, come si può vedere nella figura 3.11, nei campioni trattati nel forno di retorta (da uno qualsiasi dei trattamenti studiati), sebbene i passaggi tra gli strati siano chiaramente visibili, non vi

è alcuna evidenza di delaminazione. Ciò indica che il processo di rimozione delle sostanze organiche in questo tipo di forno è molto più progressivo e i gas possono fuoriuscire più facilmente senza causare gravi danni strutturali al campione. In ogni caso, il fatto che alcune parti subiscano fratture indica che ci sono ancora possibilità di miglioramento dei trattamenti di debinding e/o delle condizioni di stampa del manufatto.

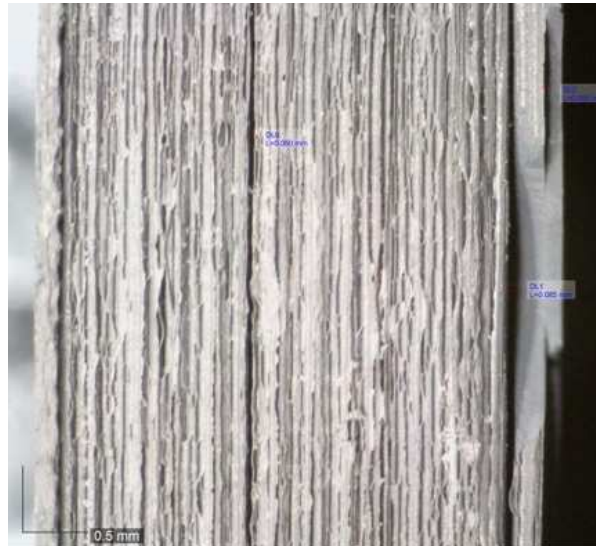


Figura 3.11. Micrografie ottiche della superficie laterale dei campioni dopo debinding nel forno di storta.

Dopo il debinding, tutti i campioni sono stati sinterizzati in forno convenzionale e in atmosfera d'aria ad una temperatura di sinterizzazione di 1500°C. La rampa di riscaldamento scelta è di 3°C/min, per poi mantenere la temperatura di sinterizzazione per 1,5 h; mentre il raffreddamento a temperatura ambiente è stato effettuato con una rampa di 10°C/min (figura 3.12).

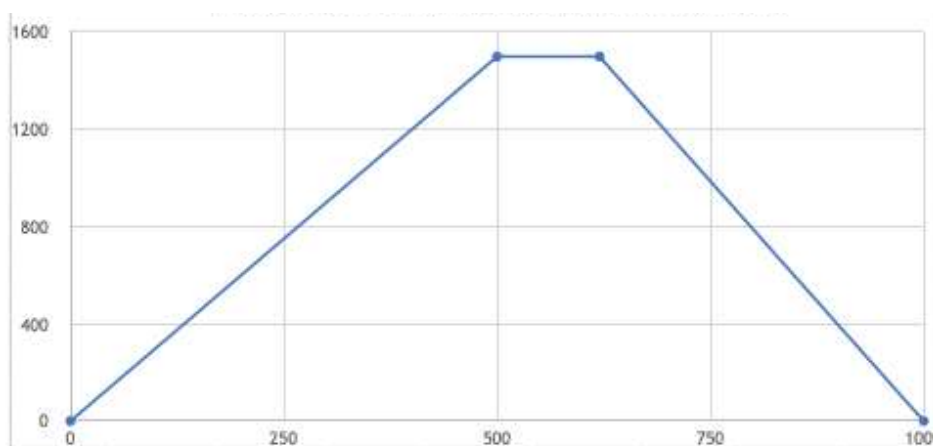
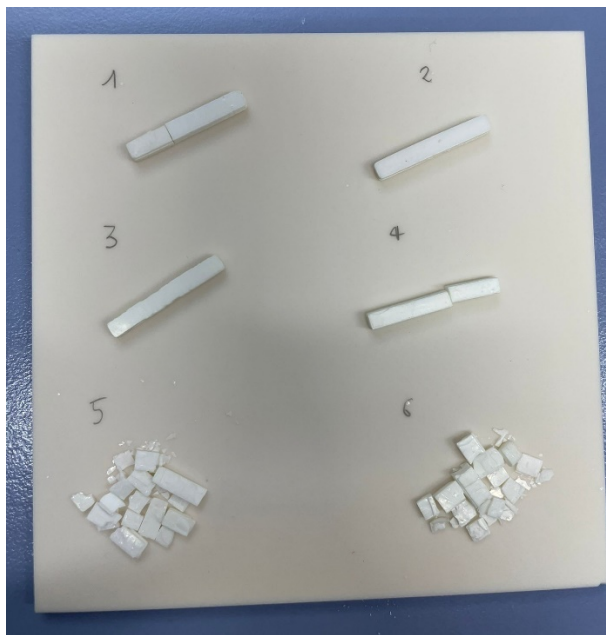


Figura 3.12. Trattamento termico della sinterizzazione effettuato in tutti i pezzi in forno convenzionale e atmosfera d'aria

Dopo la sinterizzazione, l'aspetto dei manufatti è quello mostrato nella figura 3.13. Come si può vedere, i campioni sinterizzati in forno convenzionale (5 e 6) sono finiti completamente disintegrati a causa della propagazione delle fessure già presenti dopo il debinding (Figura 3.10);



**Figura 3.13.** Immagine ottica dei campioni dopo la sinterizzazione.

Per quanto riguarda i campioni con trattamento di debinding nel forno di retorta, solo uno dei campioni è sopravvissuto al trattamento termico completo (campione 3), probabilmente a causa della propagazione di piccole fessurazioni già presenti dopo il trattamento di debinding. Si tratta, tuttavia, di una singola fessura in ciascun caso che può ramificarsi tra i singoli strati del manufatto, dando luogo a fratture più o meno tortuose, come si può vedere nelle micrografie in Figura 3.14.



**Figura 3.14.** Micrografie ottiche della superficie laterale di campioni sinterizzati fratturati.

Le micrografie nella Figura 3.14 mostrano che l'unione tra gli strati nelle regioni non fratturate è stata buona. Ciò è indicativo di un buon livello di sinterizzazione. È stata inoltre osservata una significativa riduzione delle dimensioni dei campioni, come quantificato nella tabella 3.4:

**Tabella 3.4.** Dimensioni iniziali ( $l_0 \times w_0 \times t_0$ ) e finali ( $l_1 \times w_1 \times t_1$ ) e contrazione ( $\Delta$ ) dei pezzi durante la sinterizzazione

PEZZO	$l_0$ (mm)	$w_0$ (mm)	$t_0$ (mm)		$l_1$ (mm)	$w_1$ (mm)	$t_1$ (mm)	$\Delta l$ (%)	$\Delta w$ (%)	$\Delta t$ (%)
1	34.00	4.92	3.93		25.57	3.67	2.93	24.79	25.41	25.45
2	33.87	5.19	3.84		25.42	3.31	2.99	24.95	36.22	22.14
3	33.64	4.78	3.54		25.53	3.52	2.61	24.11	26.36	26.27
4	36.61	4.84	4.05		27.04	3.18	2.94	26.14	34.30	27.41
5	36.44	4.72	3.70		-	-	-	-	-	-
6	32.18	5.67	4.93		-	-	-	-	-	-
Valore medio								25,0 ± 0,8	31 ± 5	25 ± 2

I valori misurati della larghezza ( $w$ ) del campione sono i più colpiti da possibili errori di stampa e irregolarità nel primo strato, come evidenziato dal più grande errore (la deviazione standard) nel valore medio di ritiro in quella direzione; i risultati della tabella 3.4 indicano che le barre hanno subito una contrazione più o meno isotropa di circa il 25%. Un elevato restringimento che è dovuto alla densità relativamente bassa in verde dei campioni iniziali (va ricordato che gli inchiostri utilizzati in questo studio contenevano solo il 38% in volume di polvere di zirconia); anche il grado di compattazione è buono.

Per quantificare meglio il grado di densificazione raggiunto con il trattamento termico completo, sono state determinate le densità dei campioni fabbricati, utilizzando il metodo di Archimede in tre casi: prima del *debinding* (Tabella 3.5); prima della sinterizzazione (Tabella 3.6); e dopo il trattamento termico completo (Tabella 3.7). Nel caso dei manufatti 5 e 6, a causa dei danni subiti durante il trattamento termico (erano quasi disintegrate), sono stati utilizzati i frammenti più grandi che potevano essere recuperati e le misure sono considerate meno affidabili (indicato nella tabella con un asterisco).

**Tabella 3.5.** Peso asciutto, ad immersione e bagnato e densità delle parti prima della *delegatura*

	Pezzo					
	1	2	3	4	5	6
$m_s$ (g)	1.9020	1.9001	1.6386	2.0668	1.8997	2.5580
$m_i$ (g)	1.3042	1.3065	1.1343	1.4147	1.3018	1.6927
$m_h$ (g)	1.9477	1.9457	1.6736	2.1053	1.9355	2.5742
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	2.9557	2.9726	3.0384	2.9927	2.9978	2.9019
	2,96 ± 0,01		3.02 ± 0.03		2,95 ± 0,07	

**Tabella 3.6.** Peso a secco, ad immersione e a umido e densità dei pezzi dopo la *delegatura* e prima della sinterizzazione

	Debinding lungo Forno a storta		Debinding breve Forno a storta		Debinding breve forno convenzionale	
	1	2	3	4	5	6
$m_s$ (g)	1.5373	1.5216	1.3276	1.6560	1.5250	1.9520
$m_i$ (g)	1.0362	1.0064	1.0018	1.1780	1.0350	1.4695
$m_h$ (g)	1.5538	1.5416	1.4533	1.7332	1.5560	2.1473
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	2.9701	2.8430	2.9404	2.9827	2.9270	2.8799



	$2,91 \pm 0,09$	$2,96 \pm 0,03$	$2,90 \pm 0,2$
--	-----------------	-----------------	----------------

Tabella 3. 7. Peso secco, immersione e bagnato e densità dei pezzi dopo la sinterizzazione.

	Debinding lungo Forno a storta		Debinding breve Forno a storta		Debinding breve forno convenzionale	
	1	2	3	4	5*	6*
$m_s$ (g)	1.4815	1.4998	1.3039	1.6239	0.1702	0.2768
$m_i$ (g)	1.2325	1.2477	1.0828	1.3465	0.1281	0.2235
$m_h$ (g)	1.4922	1.5088	1.3100	1.6393	0.1725	0.2805
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	5.7162	5.7441	5.7389	5.5461	3.8333	4.8561
	$5,73 \pm 0,02$		$5,6 \pm 0,1$		$4,3 \pm 0,7$	
$\rho_{rel}$ (%)	$94,7 \pm 0,3$		$93 \pm 2$		$71 \pm 11$	

\*Misurato in frammenti, non barre piene

Come si può vedere confrontando le tabelle 3.5 e 3.6, la densità delle componenti dopo il debinding diminuisce leggermente, come previsto quando il polimero fotopolimerizzato viene rimosso. Più significativo è il notevole aumento di densità che si può osservare dopo la sinterizzazione (Tabella 3.7); in questo caso i campioni sinterizzati dopo il debinding nel forno di retorta, raggiungono valori di densità molto vicini alla densità teorica dello zirconia, che, per queste polveri di partenza, è di 6,05 g/cm<sup>3</sup> (secondo il produttore). Infatti, le densità relative valutate a partire da questo valore (Tabella 3.7) sono vicine al valore del 96%, che tipicamente viene considerato soglia di densificazione completa. Al contrario, le densità misurate nei frammenti più grandi che potessero essere recuperati dai campioni trattati completamente in forno convenzionale, hanno prodotto valori molto più bassi, intorno al 70%. Ne segue che, oltre alla frammentazione subita, si sconsiglia la realizzazione di trattamenti *di debinding* in atmosfera d'aria per questo tipo di campioni.

In breve, i risultati sopra riportati raccomandano l'esecuzione di trattamenti di *debinding* lenti e in assenza di aria, per garantire la completa eliminazione del fotopolimero senza causare la comparsa di fessurazioni e consentendo alti gradi di densificazione.

I risultati di questo lavoro mostrano ancora spazio per il miglioramento dei trattamenti termici. Le elevate densità finali ottenute sono promettenti per l'uso della tecnica DLP nella produzione di manufatti in zirconia, che potrebbero trovare applicazioni in campo biomedico, in particolare nella fabbricazione di protesi dentarie.

## 4 CONCLUSIONI

In questo studio sono state preparate sospensioni ceramiche per *Direct Light Processing* aggiungendo polveri di zirconia di dimensioni submicrometriche (0.04  $\mu\text{m}$ ) ad una resina acrilica commerciale. Con queste sospensioni è stato possibile produrre manufatti parallelepipedi densi con buoni risultati di stampa. Tuttavia, sono state riscontrate difficoltà nel trattamento termico, necessario per l'eliminazione del fotopolimero polimerizzato e per il consolidamento dei campioni ceramici densi. Infatti, l'esecuzione del trattamento *di debinding* in atmosfera d'aria provoca la comparsa di fessurazioni nel campione che porta alla sua frammentazione durante la sinterizzazione. L'utilizzo di un forno di retorta per il trattamento in condizioni di basso vuoto (basso contenuto di ossigeno) favorisce la rimozione controllata del fotopolimero mediante pirolisi, che riduce notevolmente le fessurazioni del manufatto durante il *debinding*. Tuttavia, nonostante l'esecuzione di trattamenti di *debinding* molto lenti, non è stato possibile trovare un trattamento ottimale che eviti completamente la comparsa di crepe nei campioni. Ciò indica che gli sforzi futuri volti ad ottimizzare ulteriormente le condizioni utilizzate per il *debinding*, dovrebbero avere un buon esito.

Dopo la sinterizzazione finale in aria, pur essendo riusciti a preparare sospensioni a bassa viscosità adatte al DLP con un contenuto di polveri del 38% in volume, i campioni subiscono un elevato ritiro (> 25%). La densificazione finale dei manufatti trattati nel forno di retorta è quasi completa (> 93 %); questo testimonia l'idoneità della tecnica per la produzione di componenti dense. Sebbene le difficoltà incontrate nell'ottenere campioni privi di crepe abbiano impedito la determinazione delle proprietà meccaniche, l'elevato grado di densificazione raggiunto promette buone prestazioni.

Trattandosi di un primo studio che utilizza questa tecnica di stampa 3D (DLP) per ottenere manufatti di un materiale ceramico bioinerte come la zirconia, i risultati ottenuti aprono molte porte al lavoro futuro e pongono le basi per ottenere manufatti in bioceramica con prestazioni elevate per una moltitudine di applicazioni biomediche, comprese le applicazioni dentali.

## 5 BIBLIOGRAFIA

- [1] Tecniche ceramiche <https://elmercadoartesano.es/que-es-la-ceramica/>
- [2] Stampaggio di colata [https://ceramica.fandom.com/wiki/Moldeo\\_por\\_colada](https://ceramica.fandom.com/wiki/Moldeo_por_colada)
- [3] Estrusione <https://es.slideshare.net/ferjimenezfigueroa/extrusion-en-ceramicos>
- [4] Materie prime [http://www.ehu.eus/sem/seminario\\_pdf/SEMINARIO\\_SEM\\_2\\_031.pdf](http://www.ehu.eus/sem/seminario_pdf/SEMINARIO_SEM_2_031.pdf)
- [5] C. Di Bello, "Biomateriali – introduzione allo studio dei materiali per uso biomedico"; Pàtron editore, prima edizione, 2004
- [6] A. Luciani, "Polimeriche biodegradabili porose ottenute attraverso sinterizzazione di micro particelle"; Tesi di Dottorato di ricerca in ingegneria dei materiali e delle strutture, Facoltà di Ingegneria, Università degli Studi di Napoli Federico II
- [7] F. Guillemot, V. Mironov, M. Nakamura, "Bioprinting is coming of age report from the International Conference on Bioprinting and Biofabrication in Bordeaux (3B'09)", *Biofabrication*, vol.2, no. 1:010201, 2009
- [8] Fotopolimerizzazione <http://hxx.es/2014/12/06/tecnologias-de-impresion-3d-fotopolimerizzazione/>
- [9] Fotopolimerizzazione di ceramiche <https://www.vigilancer.es/index.php/2020/01/30/tecnicas-de-fabricacion-aditiva-ceramica-vision-global-and-analisis-comparativo/>
- [10] J. Schmidt, H. Elsayed, E. Bernardo, P. Colombo, Digital light processing of wollastonite-diopside glass-ceramic complex structures, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38, pp. 4580-4584, 2018. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.004.
- [11] Adattare il metodo di archimede per determinare le densità e le porosità di piccoli campioni ceramici <https://dialnet-unirioja-es.ezproxy.unex.es/servlet/catart?codigo=7439257>
- [12] Z. Chen, Z. Li, J. Li, C. Liu, C. Lao, Y. Fy, C. Liu, Y. Li, P. Wang, Y. He, "Stampa 3D di ceramica: una recensione", *J. Eur. Ceram.* 39, pp. 661-687, 2019 DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013.
- [13] V.S.D. Voet, T. Strating, G.H.M. Schnelting, P. Dijkstra, M. Tietema, J. Xu, A.J.J. Woortman, K. Loos, J. Jager, R. Folkersma, "Biobased Acrylate Photocurable Resin Formulation for Stereolithography 3D Printing", *ACS Omega*, vol. 3, no. 2, pagg. 1403–1408, 2018. DOI:10.1021/acsomega.7b01648.
- [14] P.L. Goering, U.S. Food, J. Narayan, "Stereolithography in tissue engineering", *J. Mater. Sci.: Mater. in Med.*, vol. 25, no. 3, pp. 845–856, 2014. DOI:10.1007/s10856013-5107-y.