

**E. LEONI, G. MAGNANI, T. DELISE,
F. PARIDE, E. SALERNITANO, A. STRAFFELLA**

Dipartimento Sostenibilità, Circolarità e Adattamento al
cambiamento climatico dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Tecnologie e materiali per l'Industria
Manifatturiera Sostenibile
Laboratorio Materiali Ceramici e Compositi
per l'Industria Manifatturiera
Lab. Faenza, Via Ravegnana, 186 - Faenza, 48018, RA, Italia
Centro Ricerche Bologna

SVILUPPO DI PROCESSI DI PRODUZIONE CERAMICA

Additive manufacturing di zirconia stabilizzata
con ittria attraverso la stampa DLP

RT/2025/18/ENEA

ENEA

AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

E. LEONI, G. MAGNANI, T. DELISE,
F. PARIDE, E. SALERNITANO, A. STRAFFELLA

Dipartimento Sostenibilità, Circolarità e Adattamento al
cambiamento climatico dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Tecnologie e materiali per l'Industria
Manifatturiera Sostenibile
Laboratorio Materiali Ceramici e Compositi
per l'Industria Manifatturiera
Lab. Faenza, Via Ravennana, 186 - Faenza, 48018, RA, Italia
Centro Ricerche Bologna

SVILUPPO DI PROCESSI DI PRODUZIONE CERAMICA

Additive manufacturing di zirconia stabilizzata con ittria attraverso la stampa DLP

RT/2025/18/ENEA

ENEA

AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

I rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina www.enea.it

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

SVILUPPO DI PROCESSI DI PRODUZIONE CERAMICA

Additive manufacturing di zirconia stabilizzata con ittria attraverso la stampa DLP

E. Leoni, G. Magnani, T. Delise, F. Paride, E. Salernitano, A. Straffella

Riassunto

Il presente report descrive le attività svolte nell'ambito del progetto INSPIRATION (INtegrate and Sustainable PRocesses and mAterials for smarT ON demand laser additive manufacturing), finanziato dal PON "Ricerca e Innovazione" 2014–2020 e dal Fondo per lo Sviluppo e la Coesione (FSC). Il progetto ha avuto come obiettivo lo sviluppo di un sistema innovativo per la produzione on demand di polveri mediante tecnologia al plasma, destinate a processi di additive manufacturing. La validazione del sistema è stata condotta nel settore biomedicale, attraverso la realizzazione di manufatti ceramici e la messa a punto di ogni fase del processo, dalla materia prima al prodotto finito. Particolare attenzione è stata dedicata alla zirconia (ZrO_2) che è stata selezionata come materiale di riferimento per la realizzazione di dimostratori biomedicali (viti e corone dentali), grazie alla sua elevata tenacità a frattura derivante dalla trasformazione di fase stress-indotta, che ne migliora la resistenza meccanica. La tecnologia di stampa additiva adottata è la Digital Light Processing (DLP), una tecnica stereolitografica basata su Vat Polymerization, che consente la costruzione layer-by-layer di componenti con elevata precisione dimensionale (spessore strato 20–50 μm) mediante fotopolimerizzazione controllata. Il progetto ha quindi dimostrato la fattibilità e l'efficacia del sistema integrato di produzione e stampa di materiali ceramici avanzati, evidenziando il potenziale della zirconia per applicazioni biomedicali ad alte prestazioni.

Parole chiave: Additive Manufacturing; stereolitografia; DLP; Digital Light Processing; biomedicale; ceramico; zirconia.



SOMMARIO

1	INTRODUZIONE	5
2	Procedure sperimentali e metodologie progettuali	6
1.2	Metodologia di miscelazione e tecniche reologiche	7
2.2	Composizione dello slurry	9
2.2.1	Polveri ceramiche	9
2.2.2	Miscela di monomeri	9
2.2.3	Disperdenti	10
2.2.4	Foto-iniziatore	11
3.2	Analisi reologiche e fotoreologiche	12
4.2	Ottimizzazione della feedstock	13
5.2	Processi di formatura	15
2.5.1	Pressatura uniassiale	15
2.5.2	Ottimizzazione del processo di stampa	16
2.5.3	Determinazione della profondità di fotoreticolazione	16
6.2	Analisi chimico-fisiche su provini ceramici	17
2.6.1	Analisi morfologiche	19
2.6.2	Densità di Archimede.....	19
2.6.3	Analisi diffrattometrica	19
3	RISULTATI E DICUSSIONE	21
1.3	Scelta del disperdente	22
2.3	Ottimizzazione del contenuto di disperdente e ceramico	25
3.3	Messa a punto del processo di foto-polimerizzazione	28
4.3	Ottimizzazione dei processi termici post-stampa	33
5.3	Progettazione del dimostratore	36
4	CONCLUSIONE	39



UNIONE EUROPEA
Fondo Sociale Europeo
Fondo Europeo di Sviluppo Regionale





1 INTRODUZIONE

Le attività descritte in questo Report Tecnologico sono correlate al progetto INSPIRATION (INtegrate and Sustainable PRocesses and mAterials for smarT ON demand laser additive manufacturing) finanziato nell'ambito del programma PON "Ricerca e Innovazione" 2014-2020 e Fondo per lo Sviluppo e la Coesione (FSC) – CUP B85F21000650005.

Il sistema proposto nel progetto tratta della produzione di polveri on demand mediante tecnologia al plasma, in modo da approvvigionare in breve tempo i materiali necessari alla produzione di manufatti tramite additive manufacturing. La validazione del sistema proposto è stata realizzata con la produzione di manufatti per i settori biomedicale attraverso la tecnica dell'additive manufacturing e quindi la messa a punto di ciascuna fase di produzione dalla materia prima al prodotto finito.

Attualmente i materiali ceramici impiegati nell'ambito biomedicale possono essere classificati in larga parte, nelle categorie dei bioinerti, ovvero accettati dal corpo e caratterizzati dall'assenza di reazioni con fluidi e tessuti, dei bioattivi, nel caso in cui il materiale stimoli reazioni biologiche (e.g. sviluppo di tessuti ossei o crescita cellulare) e dei biodegradabili ovvero capaci di esser dissolti, tramite reazioni biochimiche, dai fluidi senza causare effetti seri al corpo.

Ricadono nella categoria dei materiali bioinerti, ceramici quali allumina (Al_2O_3), zirconia (ZrO_2), le loro miscele (ATZ e ZTA), che trovano impiego in dispositivi osteosintetici, protesi ossee soggette a sfregamento come articolazioni e protesi dentali, ma anche nitruro di silicio (Si_3N_4) e ossinitruro di silicio e alluminio ($SiAlON$), testati nella preparazione di protesi impiegate per la fusione vertebrale, e carburo di silicio (SiC), proposto per la preparazione di biosensori basati sulle sue proprietà sia strutturali che elettriche. Questi materiali possono aver struttura sia massiva che porosa, e vengono principalmente selezionati per applicazioni strutturali. Il principale esempio di materiale ceramico bioattivo è l'idrossiapatite (HAP), materiale che induce la remineralizzazione dei tessuti, mentre un esempio di ceramico biodegradabile è il tricalcio fosfato ($Ca_3(PO_4)_2$), che presenta proprietà meccaniche inferiori all'HAP, ma migliore capacità di esser riassorbito dai tessuti circostanti.

I dimostratori progettuali per applicazione biomedicale, definito dai partner industriali, sono impianti ossei sotto forma di viti e corone dentali. Tali componenti sono tutti caratterizzati da funzioni strutturali, e possono ricadere nella categoria dei materiali bioinerti (o eventualmente dei bioattivi).

La zirconia è un materiale ampiamente diffuso come bioinerte. Questo ceramico, in presenza di specifici droganti, è caratterizzata da una elevata tenacità a frattura (tra le più alte tra i materiali ceramici), questa caratteristica è legata alla capacità di subire una trasformazione di fase stress-indotta, passando da fase tetragonale a monoclina, che causando un aumento di volume è capace di rallentare la propagazione della cricca. Tale comportamento aiuta a sopperire la mancanza di campo plastico dei ceramici, rendendola un'ottima candidata per applicazioni caratterizzate da elevati stress localizzati come quelli in campo odontoiatrico per le protesi dentali. Sulla base di queste caratteristiche la zirconia è stata selezionata come materiale adeguato alla realizzazione di alcuni dimostratori progettuali, nell'ambito dentale.

La tecnica di additive manufacturing selezionata per la realizzazione dei dimostratori è la Digital Light Processing (DLP), una tecnica stereolitografica basata sulla Vat polymerization, che prevede una costruzione layer-by-layer dell'oggetto, in cui ciascuno strato ha una dimensione non superiore ai 50 μm , e preferibilmente nell'ordine dei 20-30 μm . Questa tecnologia di stampa 3D sfrutta la fotopolimerizzazione, strato dopo strato, di resine monomeriche contenute di una vaschetta (vat) tramite una sorgente non coerente capace di emettere fotoni nella regione spettrale dell'UV-Vis, coadiuvato da lenti e un dispositivo di tipo DMD (Digital Mirror Device). In questa tecnica di stampa 3D è



fondamentale lo sviluppo di slurry ceramici con proprietà chimico-fisiche adattate, con particolare attenzione alle proprietà foto-reologiche, che saranno oggetto di questo studio.

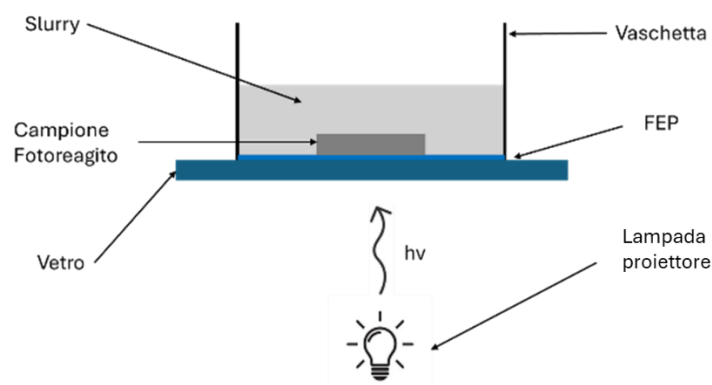


Figura 1. Schema sintetico del sistema sperimentale DLP

Per slurry ceramico si intende quella miscela organica e inorganica composta di diverse composizioni dei componenti riportati in Tabella 1.

COMPONENTE	MATERIALE	UTILITÀ
Polveri ceramiche	ZrO ₂ / Y ₂ O ₃	Le polveri disperse nello <i>slurry</i> sono dello stesso materiale del manufatto finale, in quanto durante il ciclo termico sono l'unica parte a rimanere e sinterizzando, diventano un oggetto ceramico denso.
Resina	BACOEA:HDDA:TPGDA	Polimerizzano durante la fase di stampa, sono necessari per dare rigidità alla stampa prima del ciclo termico. In fase termica viene degradata ed eliminata dal manufatto.
Additivi	B-145*	Disperdente: disperdenti permettono una migliore dispersione della polvere all'interno della resina
Fotoiniziatore	TPO	Innesca la reazione di foto-polimerizzazione a seguito di esposizione a luce avente una specifica lunghezza d'onda

*Sono studiati diversi disperdenti in fase di sperimentazione ma il migliore per queste tipo di miscele è il B-145

Tabella 1. Componenti della slurry ceramici

2 PROCEDURE SPERIMENTALI E METODOLOGIE PROGETTUALI

In Tabella 2 vengono riportate le tre fasi progettuali presentate in questo rapporto tecnico, comprendenti i passaggi fondamentali per sviluppare un prodotto finito adatto all'impiego dell'utilizzatore finale.

Il laboratorio SSPT-TIMAS-MCC nella FASE 1 ha sviluppato una miscela slurry ceramica caricata con polvere di zirconia idonea alla stampa 3D DLP, successivamente ne ha determinato i parametri di stampa idonei alla strumentazione presente nei laboratori ENEA di Faenza ed ha ottimizzato e realizzato un dimostratore finito e denso quale una corona dentale in zirconia. Nei paragrafi successivi vengono presentate le metodologie e le procedure sperimentali impiegate per svolgere le varie fasi.

FASE 1 Produzione e messa a punto della feedstock	FASE 2 Caratterizzazione della feedstock e determinazioni dei parametri di stampa	FASE 3 Progettazione del dimostratore/ sua produzione
<ul style="list-style-type: none">• Produzione degli slurry ceramici attraverso miscelazione delle componenti organiche e inorganiche• Determinazione ed ottimizzazione delle proprietà reologiche• Messa a punto della composizione dello slurry ceramico in termini della concentrazione del disperdente, contenuto solido di ceramico e TPO	<ul style="list-style-type: none">• Determinazione dei parametri di stampa più idonei attraverso foto-reologia e studio del curing depth• Definizione dei cicli termici più idonei ai fini del debbing e della sinterizzazione• Caratterizzazione del materiale prodotto attraverso analisi morfologiche e fisiche•	<ul style="list-style-type: none">• Progettazione tramite software CAD di un file stl adatto alla stampa• Produzione attraverso stampa 3D di dimostratore di materiale ceramico di zirconia• Valutazione del manufatto prodotto

Tabella 2. Fasi metodologiche e sperimentali per i fini progettuali

1.2 Metodologia di miscelazione e tecniche reologiche

La metodologia per la messa a punto di uno slurry ceramico stampabile prevede i seguenti passaggi:

1. Addizione in giara, con corpo macinante, di disperdente
2. Aggiunta della resina, composta da miscela dei monomeri con adeguato rapporto in peso
3. Dissoluzione del disperdente nei monomeri tramite miscelazione in mulino planetario per alcuni minuti
4. Aggiunte consecutive, intervallate da miscelazione in mulino planetario, di polvere ceramica, fino a completa dispersione della stessa



Figura 2. (a) Planetary ball miller Retsch monogiara con due contenitori in teflon per miscelazione slurry. (b) e (c) Planetary Mono Mill Fritsch (Pulverisette 6) con giara in zirconia da 250 ml, presenti nei laboratori ENEA SSPT-TIMAS-MCC di Faenza.

Le fasi di dispersione hanno un ruolo fondamentale nella preparativa dello slurry, soprattutto quando il contenuto solido è elevato. Infatti, è sempre preferibile disperdere il solido (o una parte di esso) nella totalità del liquido. Un errato ordine di miscelazione dei componenti potrebbe impedire



completamente ed in modo irreversibile la preparazione dello slurry, o portare all'ottenimento di una sospensione con caratteristiche reologiche molto diverse da quelle attese. Inoltre, all'aggiunta della polvere il disperdente deve essere già presente: in questa fase di sviluppo sperimentale degli slurry è stato addizionato preventivamente alle resine, prima dell'aggiunta della polvere di zirconia.

Nella fase di dispersione sono impiegati mulini planetari, che integrano a seconda dei casi, sistemi di rotazione e rivoluzione del contenitore rispetto ad un asse centrale. Nel caso del mulino Retsch (Figura 2(a)), la giara compie una rivoluzione rispetto ad un asse centrale, ma non ruota su sé stessa, questo causa una rotazione completa del corpo macinante, posto al suo interno, lungo le pareti della giara. Il movimento della giara non coinvolge mai la sospensione al centro della stessa, ma solo quella posta sulle pareti; pertanto, questo sistema è preferibilmente impiegato in sospensioni a minor contenuto solido o slurry a bassa viscosità. Diversamente il Planetary Mono Mill Fritsch (Pulverisette 6), in Figura 1(b-c), applica al contenitore sia una rivoluzione rispetto ad un asse centrale che una rotazione. Tali movimenti causano una traiettoria del corpo macinante che coinvolge parzialmente le pareti e attraversa sempre l'asse centrale della giara, pertanto, è efficace anche nella miscelazione di paste a maggiore viscosità, o slurry ad elevato contenuto solido.

Le giare impiegate per la preparazione degli slurry possono essere in teflon ed impiegare corpi macinanti in acciaio, utilizzate esclusivamente nel caso di piccoli batch di resina, oppure in materiale ceramico. Queste ultime (Figura 3) sono preferibili, soprattutto nel caso di lotti consistenti, in quanto presentano maggiore resistenza all'abrasione, riducendo il rischio di inquinamento degli slurry con particelle polimeriche o metalliche.



Figura 3. Giara in zirconia da 250 ml con singolo corpo macinante da 20 mm, contenente resina (in giara) e polvere di zirconia (TZ-3YS) in becher.

Il comportamento reologico degli slurry è stato analizzato tramite misure al reometro Netzsch Kinexus Pro+, in configurazione piatto-cono (conicità 4°, diametro 40 mm), piatto termostato a 25 °C, dopo opportuna calibrazione. I risultati sono confrontati in grafici comparando le curve di shear viscosity rispetto alla shear rate, in entrambi gli assi è stata utilizzata una base logaritmica per facilitarne la lettura.



2.2 Composizione dello slurry

L'ottenimento di una feedstock adatta alla stampa DLP, con viscosità e reattività adeguate a questo processo, passa per una serie di step in cui si scelgono e ottimizzano le concentrazioni delle diverse composizioni dello slurry in termini di:

1. Tipologia di disperdente: fra una serie di disperdenti si testano una selezione di disperdenti ritenuti più adatti a questo tipo di miscele per l'ottenere il più prestante.
2. Contenuto di disperdente: la sua concentrazione varia le proprietà reologiche della miscela
3. Contenuto solido della polvere dello slurry, si aumenta gradualmente, fino a raggiungere il massimo contenuto di polvere ceramica senza superare una viscosità di 1-5 Pa*s a 10 s⁻¹. Maggiore è il contenuto solido, minori saranno deformazioni e ritiri in fase di sinterizzazione e migliore la densità finale dell'oggetto stampato.

Come riportato nella parte introduttiva di questo rapporto tecnico, uno slurry ceramico è composto da diversi composti organici ed inorganici, di seguito dettagliati.

2.2.1 Polveri ceramiche

Le polveri ceramiche impiegate in questo progetto sono costituite da zirconia stabilizzata con il 3% molare di ittria (ZrO₂ - TOSOH TZ-3YS), avente struttura cristallina tetragonale. Questi tipi di polveri, al contrario dei materiali ceramici a base non ossidica (e.g. carburo di silicio) i quali richiedono trattamenti termici fino a 2200 °C per densificare, possono raggiungere densità finali prossime ai valori teorici tramite un riscaldamento a circa 1500-1700 °C in flusso di aria a pressione atmosferica.

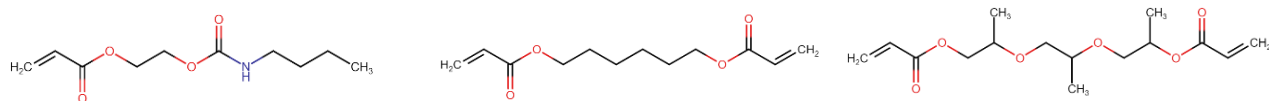
La polvere è stata trattata termicamente in aria a 850 °C per 1 ora al fine di ridurre l'area superficiale. L'area superficiale della polvere, oltre che le funzionalità chimiche e la carica superficiale, sono i parametri che influenzano maggiormente la reologia dello slurry. Le funzionalizzazioni superficiali, e di conseguenza la carica delle particelle, determinano l'affinità tra resina e polvere, e la necessità di impiegare disperdenti per mediare a questa interazione. L'area superficiale determina l'estensione dell'interfaccia solido e liquido, ovvero quanto pesano le cariche e i legami chimici sulla superficie della polvere; pertanto, si tende a preferire polveri a minore area superficiale, che risultano più facilmente disperdibili.

La polvere ceramica al termine del processo di stampa e dei trattamenti termici post-stampa andrà a costituire l'oggetto finale, maggiore sarà la frazione di polvere nello slurry, minori saranno i ritiri in fase di sinterizzazione e la presenza di eventuali difetti, ma allo stesso tempo sarà maggiore la viscosità della sospensione e minore sarà la sua reattività alla luce (in fase di stampa), a causa dello scattering della stessa che aumenta all'incrementare della frazione di solido.

2.2.2 Miscela di monomeri

La resina foto-polimerica, o binder, deve essere adeguata a sospendere polveri ceramiche in quantità superiore al 35 % v/v, essere sufficientemente fluida e con funzionalità chimiche e polarità affini alla solubilizzazione di disperdenti, foto-iniziatore ed altri additivi. Lo scopo di queste molecole è reagire in presenza del foto-iniziatore, a seguito dell'esposizione ad una sorgente luminosa, formando un reticolo tridimensionale con caratteristiche meccaniche adeguate a sostenere gli stress presenti in fase di stampa e decomporre facilmente senza lasciare residui durante i processi termici di post stampa.

I tre monomeri scelti sono miscelati in rapporto in peso unitario tra loro (BACOE: HDDA: TPGDA = 1:1:1), le loro proprietà sono riportate in Tabella 3. La resina risulta estremamente fluida ed il polimero ottenuto dopo curing presenta ridotta fragilità. In Figura 4 sono rappresentate le strutture molecolari dei monomeri.



2-[[butylamino)carbonyl]oxy]ethyl acrylate (BACOEA)

1,6-Hexanediol diacrylate (HDDA)

Tripropylene glycol diacrylate (TPGDA)

glycol diacrylate

Figura 4. Struttura molecolare dei monomeri selezionati per la resina.

Monomeri	BACOEA	HDDA	TPGDA
Mw (g/mol)	215	226	300
n. Funzionalità (met)acrilate	1	2	2
Viscosità a 25 °C (mPa*s)	20-50	5-8	10-15
Densità (g/cm ³)	1.07	1.02	1.03
Indice di rifrazione a 25 °C	1.460	1.455	1.449
Tensione superf. a 20 °C (dyn/cm)	33	39	33
T _g (°C)	-3	48	80
Tensile Strength (MPa)	---	35	38
Young's Module (MPa)	---	1700	1550
Allungamento a rottura %	>100	2	5

Tabella 3. Caratteristiche chimico-fisiche dei monomeri impiegati nella resina foto-polimerica.

2.2.3 Disperdenti

La scelta del disperdente e la sua percentuale è fondamentale per ottenere adeguate proprietà reologiche della miscela. Il disperdente ha la funzione di evitare l'aggregazione di particelle ceramiche (flocculazione), che causerebbe una veloce sedimentazione delle stesse, e favorire l'interazione con la fase liquida dello slurry, diminuendo la viscosità del sistema.

Sono stati selezionati 7 diversi disperdenti potenzialmente adatti a questo tipo di polvere ceramica, allo stesso tempo affini ad un mezzo poco polare come nel caso dei monomeri scelti. Ne è stato testato l'effetto sulla resina sviluppata, caricata con un contenuto intermedio di polveri ceramiche (25 % v/v), al fine di individuare il disperdente maggiormente efficace alla sospensione di polveri commerciali di zirconia. L'obiettivo è mantenere la viscosità dinamica della sospensione ceramica, ad un valore inferiore a 5 Pa*s a 10 s⁻¹. Questi parametri sono legati alla tipologia di slurry gestibili da stampanti basate sulla tecnologia della Vat polymerization prive di recoater, come nel caso della stampante presente presso il laboratorio ENEA SSPT-TIMAS-MCC di Faenza, su cui verranno testate preliminarmente queste resine caricate. Le caratteristiche principali dei disperdenti selezionati, dove reperibili, sono riportate in Tabella 4.



Disperdenti	Tipologia	Stato Fisico	Carica	ρ [g/cm ³]	Am.value [mgKOH/g]	Ac.value [mgKOH/g]	pH
B-108	Hydroxy-functional carboxylic acid ester	L	--	0.94	71	--	--
B-111	Phosphoric acid ester	L	anion.	1.16	--	129	<<7
B-145	Phosphoric ester salt of a high molecular weight copolymer	L	anion.	1.07	71	76	<7
KD-2	alkylene oxide copolymer	L	cation.	1.02	--	--	9-11
KD-3	alkyl esters of fatty acids and alkylamines	S-S	cation.	0.92	--	--	--
KD-9		S-S	anion.	0.90	--	70-75	--
KD-23	Polyoxyethylene ether phosphate	L	anion.	--	--	130-160	<<7

Tabella 4. Caratteristiche chimico-fisiche dei disperdenti selezionati per la messa a punto dello slurry ceramico a base di zirconia. S-S: semi-solido; L: liquido; anion.: anionico; cation.: cationico.

Tutti i disperdenti selezionati sono stati scelti per avere un contenuto "attivo" pari al 100%, questo significa che non contengono solventi e tantomeno acqua. La presenza di solventi infatti potrebbe pregiudicare nel tempo la stabilità dello slurry inducendo fenomeni di segregazione o instabilità in caso di solventi volatili. Diversamente, la presenza di acqua va evitata in quanto immiscibile con i monomeri che compongono la resina. Tutti i disperdenti selezionati infatti si sono compatibili con i 3 monomeri impiegati nella preparazione dello slurry. Questi disperdenti inoltre sono allo stato liquido o semi-solido, questa scelta è stata dettata dalla necessità di facilitare la fase di miscelazione tra polveri additivate con disperdente e resina, in fase di produzione della sospensione: infatti, nella preparativa di slurry in batch di quantità maggiori è preferibile pre-miscelare polvere ceramica e disperdente. Un disperdente solido, anche se premiscelato con la polvere ceramica, richiederebbe una fase di dissoluzione in resina nella quale non svolgerebbe in modo efficace il ruolo di disperdente e questo avverrebbe in concomitanza con l'aggiunta di polvere ceramica alla resina, con il rischio di impedire, in modo irreversibile la dispersione di quest'ultima.

2.2.4 Foto-iniziatore

In questo studio è stato utilizzato un foto-iniziatore di Norris di tipologia I, ovvero un sistema monomolecolare in grado di produrre 2 radicali a seguito dell'assorbimento di un fotone. Per applicazioni relative alla stampa 3D di tipo DLP, il più diffuso è il TPO (diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide). Il foto-iniziatore innesca, tramite reazione radicalica, la reazione di fotopolimerizzazione dei monomeri a seguito dell'assorbimento di luce.

Da prove preliminari è stato dimostrato che il foto-iniziatore influisce in modo trascurabile sulle proprietà reologiche della miscela slurry, per cui nella prima parte della fase sperimentale sono stati preparati slurry privi di foto-iniziatore. Il quale sarà aggiunto solo in un secondo momento, alla miscela che presenta le migliori proprietà chimico-fisiche.



3.2 Analisi reologiche e fotoreologiche



Figura 5. Reometro Netzsch KINEXUS pro+

Il comportamento reologico degli slurry è stato quindi analizzato tramite reometro rotazionale KINEXUS PRO+ della Malvern. Per la determinazione della viscosità degli slurry sono state effettuate misure con configurazione piatto-cono utilizzando una geometria superiore CP4/40 (\varnothing 40mm; angolo 4°). Le analisi sono state svolte a 25° .

Per analizzare la reattività fotochimica, il reometro è stato configurato con una geometria a piatti paralleli, composta da un piatto superiore con diametro di 12 mm e un piatto inferiore in quarzo, con un gap di 50 μm . L'irraggiamento UV/VIS è stato fornito da una sorgente spot curing Omnicure S2000 UV (Excelitas Technologies Corp., Mississauga, ON, Canada; intervallo spettrale 320–500 nm; irradianza misurata all'interfaccia del quarzo pari a 100 mW/cm^2). Le cinetiche di fotopolimerizzazione sono state monitorate in condizioni di sforzo di taglio oscillatorio. L'esperimento è stato condotto a temperatura controllata di 25°C , con deformazione di taglio pari a 0.01% e una frequenza di 1 Hz. Al momento dell'apertura dello shutter della lampada, il campione viene esposto alla luce tramite una fibra ottica che convoglia il fascio luminoso al reometro, attraversando il piatto inferiore in quarzo. Durante



l'irraggiamento, si registra l'evoluzione del modulo elastico G' (Pa) fino al completamento della fotopolimerizzazione.

4.2 Ottimizzazione della feedstock

La preparativa ha seguito lo schema per punti riportato in precedenza. Ciascun batch da circa 12 g ciascuno, come riportato in Tabella 5, posto in un contenitore di teflon contenente una singola sfera di acciaio del diametro di 10 mm, è stato miscelato per un tempo di 1 ora in planetary ball miller, modello Retsch a singola giara (Figura 2(a)).

Componenti	Massa [g]	Volume [ml]	Frazione
TZ-3YS	8.00	1.30	25 % v/v
resina	4.00	3.90	75 % v/v
disperdente	0.15	0.16	2 % m/m
Totale	12.15	5.36	--

Tabella 5. Composizione slurry al 25 % v/v di TZ-3YS per la valutazione preliminare dei disperdenti.

Come chiarito in seguito, nella parte sperimentale ci si riferirà alla quantità di disperdente presente nello slurry come frazione percentuale in massa (X_d^m) rispetto al solido ceramico:

$$X_d^m = m_d / (m_d + m_s) * 100$$

Dove m_d è la massa del disperdente e m_s la massa della polvere ceramica presenti nella preparativa. Questo perché la quantità di disperdente e la sua efficacia, sono strettamente correlate alla quantità di polvere presente.

Allo stesso modo, la quantità di polvere ceramica presente in sospensione, in questo rapporto tecnico, sarà nella maggior parte dei casi esplicitata come frazione percentuale in volume (X_s^v) rispetto a tutti i componenti:

$$X_s^v = V_s / (V_s + V_m + V_d + V_i) * 100$$

Dove V_s è il volume del ceramico, V_m il volume dei monomeri, V_d il volume del disperdente e V_i il volume di foto-iniziatore presente nella preparativa.

Infine, la quantità di foto-iniziatore presente nella preparativa sarà sempre riportato nel testo come frazione percentuale in peso (X_i^m) rispetto ai monomeri presenti, in quanto la sua reattività è maggiormente dipendente dalla componente polimerizzabile della sospensione, secondo l'equazione:

$$X_i^m = m_i / (m_i + m_m) * 100$$

Dove m_i corrisponde alla massa di foto-iniziatore e m_m alla massa dei monomeri presenti nella sospensione.

Sulla base delle indicazioni riportate nelle TDS dei vari disperdenti, si è scelto di preparare sette slurry ad un contenuto fisso di disperdente (2 % m/m rispetto alla polvere ceramica), in quanto risulta esser il miglior compromesso rispetto alle caratteristiche chimico-fisiche di ciascuno dei 7 composti. Tale scelta ha semplificato il confronto, rendendo più chiari i risultati, permettendo anche di ridurre il



numero di test necessari all'individuazione dei prodotti più efficaci alla dispersione delle polveri ceramiche di TZ-3YS.

I due disperdenti che si sono rivelati migliori (B-111 e B-145), riducendo significativamente la viscosità della sospensione, sono stati impiegati nella preparazione di ulteriori 4 slurry, con concentrazioni di disperdente comprese tra 1 e 4 % m/m rispetto al solido, mantenendo costante il contenuto solido delle polveri ceramiche (25 % v/v rispetto alla resina). In Tabella 6 vengono elencati i diversi slurry preparati.

Nome campione	Frazione polvere	Frazione resina + disperdente	Tipologia di disperdente	Frazione in peso di disperdente (vs tz-3ys)
NO-DISP	25 % v/v	75 % v/v	/	/
B-108 2%	25 % v/v	75 % v/v	B-108	2 % m/m
B-111 2%	25 % v/v	75 % v/v	B-111	2 % m/m
B-145 2%	25 % v/v	75 % v/v	B-145	2 % m/m
KD-2 2%	25 % v/v	75 % v/v	KD-2	2 % m/m
KD-3 2%	25 % v/v	75 % v/v	KD-3	2 % m/m
KD-9 2%	25 % v/v	75 % v/v	KD-9	2 % m/m
KD-23 2%	25 % v/v	75 % v/v	KD-23	2 % m/m
B-111 3%	25 % v/v	75 % v/v	B-111	1 % m/m
B-111 3%	25 % v/v	75 % v/v	B-111	3 % m/m
B-111 4%	25 % v/v	75 % v/v	B-111	4 % m/m
B-145 3%	25 % v/v	75 % v/v	B-145	1 % m/m
B-145 3%	25 % v/v	75 % v/v	B-145	3 % m/m
B-145 4%	25 % v/v	75 % v/v	B-145	4 % m/m

Tabella 6. Lista delle composizioni degli slurry preparati.

Ulteriori preparazioni riportate in Tabella 7 sono state preparate, ed analizzate nello studio reologico riportato nel paragrafo dei risultati, con un maggiore contenuto in volume di polvere di zirconia (35 % v/v) ed una quantità di disperdente (B-111 o B-145) compresa tra 1 e 6 % m/m rispetto alla polvere.

Nome campione	Frazione polvere	Frazione resina + disperdente	Tipologia di disperdente	Frazione disperdente (vs tz-3ys)
B-111 1%	35 % v/v	65 % v/v	B-111	1 % m/m
B-111 2%	35 % v/v	65 % v/v	B-111	2 % m/m
B-111 3%	35 % v/v	65 % v/v	B-111	3 % m/m
B-111 4%	35 % v/v	65 % v/v	B-111	4 % m/m
B-145 1%	35 % v/v	65 % v/v	B-145	1 % m/m
B-145 2%	35 % v/v	65 % v/v	B-145	2 % m/m
B-145 3%	35 % v/v	65 % v/v	B-145	3 % m/m
B-145 4%	35 % v/v	65 % v/v	B-145	4 % m/m
B-145 5%	35 % v/v	65 % v/v	B-145	5 % m/m
B-145 6%	35 % v/v	65 % v/v	B-145	6 % m/m

Tabella 7. Lista delle composizioni degli slurry preparati.

Successivamente è stata determinata quale contenuto solido massimo era possibile raggiungere mantenendo la viscosità a valori accettabili per la stampa; pertanto, sono stati preparati slurry aventi 40, 42 e 45 % v/v di polvere di zirconia, come riportato in Tabella 8.



Composizione (polvere - disperdente)	Componenti	Frazione in peso (% m/m)	Frazione in volume (% v/v)
38 % v/v - 2 % m/m	HDDA	6.8	19.8
	TPGDA	6.8	19.2
	BACOEAE	6.8	18.6
	TPO	TBD	TBD
	TZ-3YS	78.0	38.0
	B-145	1.6	4.4
40 % v/v - 2 % m/m	HDDA	6.3	19.0
	TPGDA	6.3	18.5
	BACOEAE	6.3	17.9
	TPO	TBD	TBD
	TZ-3YS	79.5	40.0
	B-145	1.6	4.6
42 % v/v - 2 % m/m	HDDA	5.9	18.2
	TPGDA	5.9	17.7
	BACOEAE	5.9	17.2
	TPO	TBD	TBD
	TZ-3YS	80.7	42.0
	B-145	1.6	4.9
45 vol - 2 % m/m	HDDA	5.3	17.1
	TPGDA	5.3	16.6
	BACOEAE	5.3	16.1
	TPO	TBD	TBD
	TZ-3YS	82.5	45.0
	B-145	1.6	5.2

Tabella 8. Preparativa delle polveri ad alto contenuto in polvere idonee per la stampa DLP

5.2 Processi di formatura

2.5.1 Pressatura uniaassiale



Figura 6. Pressa (a) Pressa uniaassiale in dotazione presso ENEA TEMAF; (b) Stampo in acciaio per forme cilindriche e accessori della pressa uniaassiale; (c) Pressa isostatica a freddo.



La formatura dei provini verdi è stata effettuata a secco mediante una pressa oleodinamica uniaassiale (GTA Lombardia srl). La pressione è stata applicata in modo unidirezionale sulla polvere, utilizzando uno stampo in acciaio progettato per la realizzazione di provini cilindrici con diametro di 13.6 mm. La pressione di compattazione adottata è pari a 100 MPa. Il processo di formatura tradizionale per pressatura uniaassiale in stampo è stato impiegato per l'ottenimento di campioni ceramici densi in TZ-3YS di riferimento, per la valutazione dei risultati raggiunti tramite additive manufacturing in termini di densità e presenza di difetti.

2.5.2 Ottimizzazione del processo di stampa

Le prove di stampa sono state svolte con la stampante DLP¹ disponibile presso i laboratori ENEA di Faenza SSPT-TIMAS-MCC, (Figura 7 a-b). Questa stampante ha un volume utile di L 100 × W 56 × H 150 mm³ ed è equipaggiata con un proiettore UV-visibile che impiega una lampada a vapori di mercurio ad alta pressione avente 250 W di potenza e 3000 lm flusso luminoso, equivalente a circa 100 mW/cm² di densità di potenza sul piano di costruzione, su cui avviene la fotoreazione di polimerizzazione (fondo della vaschetta in Figura 7(b)).

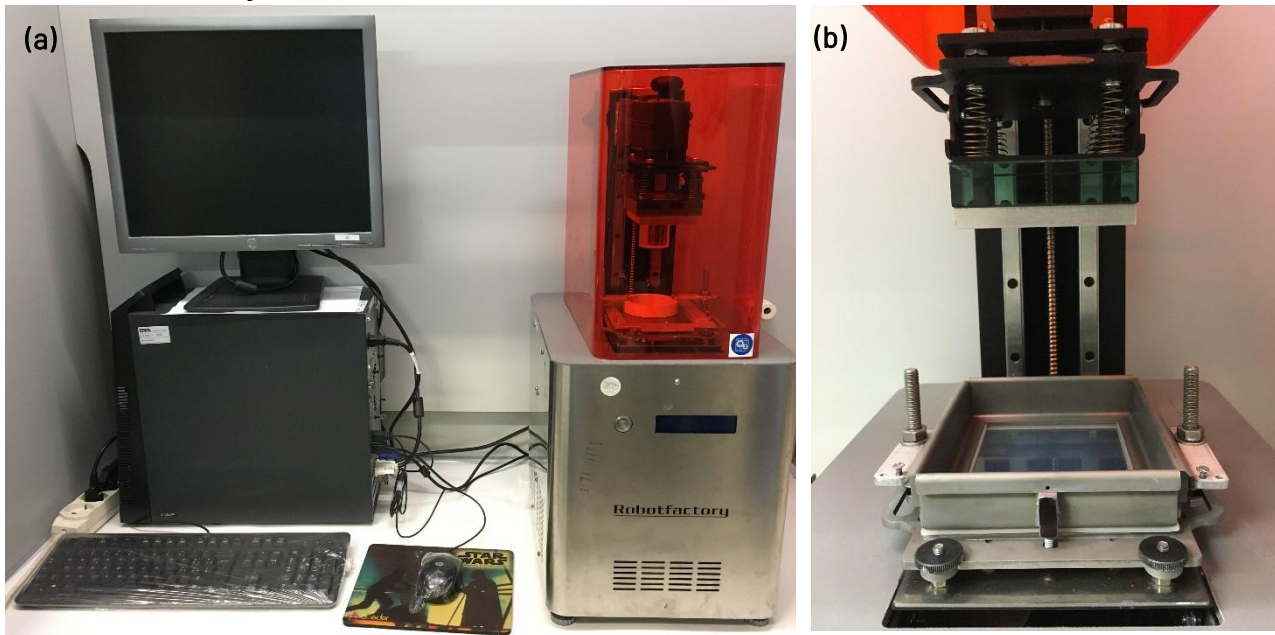


Figura 7 a-b. Stampante 3DLPrinter-HD 2.0+, prodotta dalla Robotfactory (a), e dettaglio di una delle vaschette di stampa e di uno supporti di costruzione (b).

2.5.3 Determinazione della profondità di fotoreticolazione

Le prime prove di stampa con resina contenente polveri di zirconia sono state dedicate alla determinazione della profondità di fotopolimerizzazione in funzione del tempo di esposizione. Il modello matematico [1] impiegato serve per la determinazione della profondità di fotoreticolazione (D_c):

$$D_c = \frac{2(d)}{3Q} \frac{1}{\Phi} \frac{n_0^2}{\Delta n^2} \ln \left(\frac{E_0}{E_{crit}} \right)$$

¹ modello 3DLPrinter-HD 2.0+, prodotta dalla Robotfactory



Dove $\langle d \rangle$ è la dimensione media delle particelle, Δn^2 è il quadrato della differenza degli indici di rifrazione del ceramico e del mezzo (liquido), n_0 l'indice di rifrazione del mezzo, \tilde{Q} corrisponde all'efficienza di scattering, Φ rappresenta la frazione in volume delle particelle (solido), E_{crit} è la densità di energia minima per attivare la fotopolimerizzazione, ed E_0 è la densità di energia incidente sul campione.

Sono state svolte due esperimenti su slurry contenenti il 45 % v/v di zirconia e il 3 % m/m di disperdente B-145, in uno il contenuto di fotoiniziatore (TPO) rispetto ai monomeri era pari all'1 % m/m, mentre nella seconda analisi era pari al 3 % m/m. Queste prove di stampa sono state svolte irradiando la resina per tempi noti, i tempi sono stati quindi convertiti in Exposure Energy, ovvero la quantità di energia assorbita dalla resina. Per ogni campione ottenuto da ciascuna esposizione è stato determinato lo spessore di fotopolimero ottenuto, attraverso misurazione con comparatore millesimale. Per avere un'adeguata ripetitività, sono stati prodotti fra i 3-5 campioni (dipendente dal fatto che campioni a minor tempo di esposizione sono maggiormente soggetti ad errori sperimentali in quanto più sottili) per ciascun tempo di esposizione.

6.2 Analisi chimico-fisiche su provini ceramici

Studio termogravimetrico per la definizione dei cicli di debinding e sinterizzazione

Sono state svolte delle caratterizzazioni mirate alla determinazione e ottimizzazione del processo di debinding e sinterizzazione dei provini ottenuti tramite stampa 3D a partire da slurry di TZ-3YS. L'analisi è stata svolta con lo strumento STA 409 Simultaneous Analyser (Netzsch), riportato in Figura 8 a-b, impostando rampe di misura a 10 °C/ora fino a 1000 °C, in flusso d'aria.

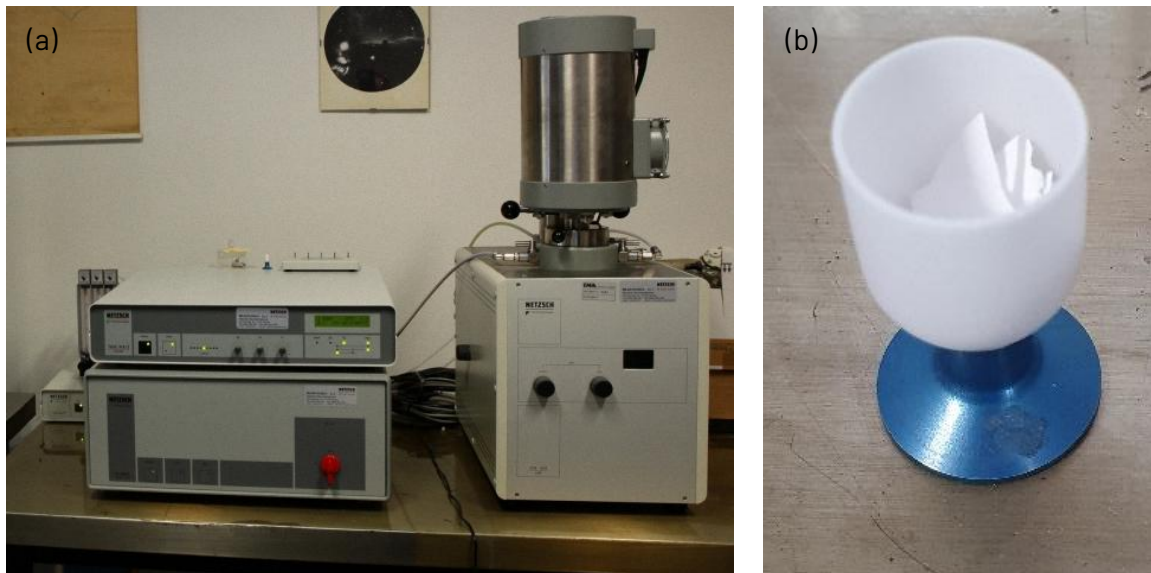


Figura 8 a-b. Immagine della STA Netzsch, $T_{max} = 1650$ °C (a); crogiolo con campione ceramico dopo TGA (b).

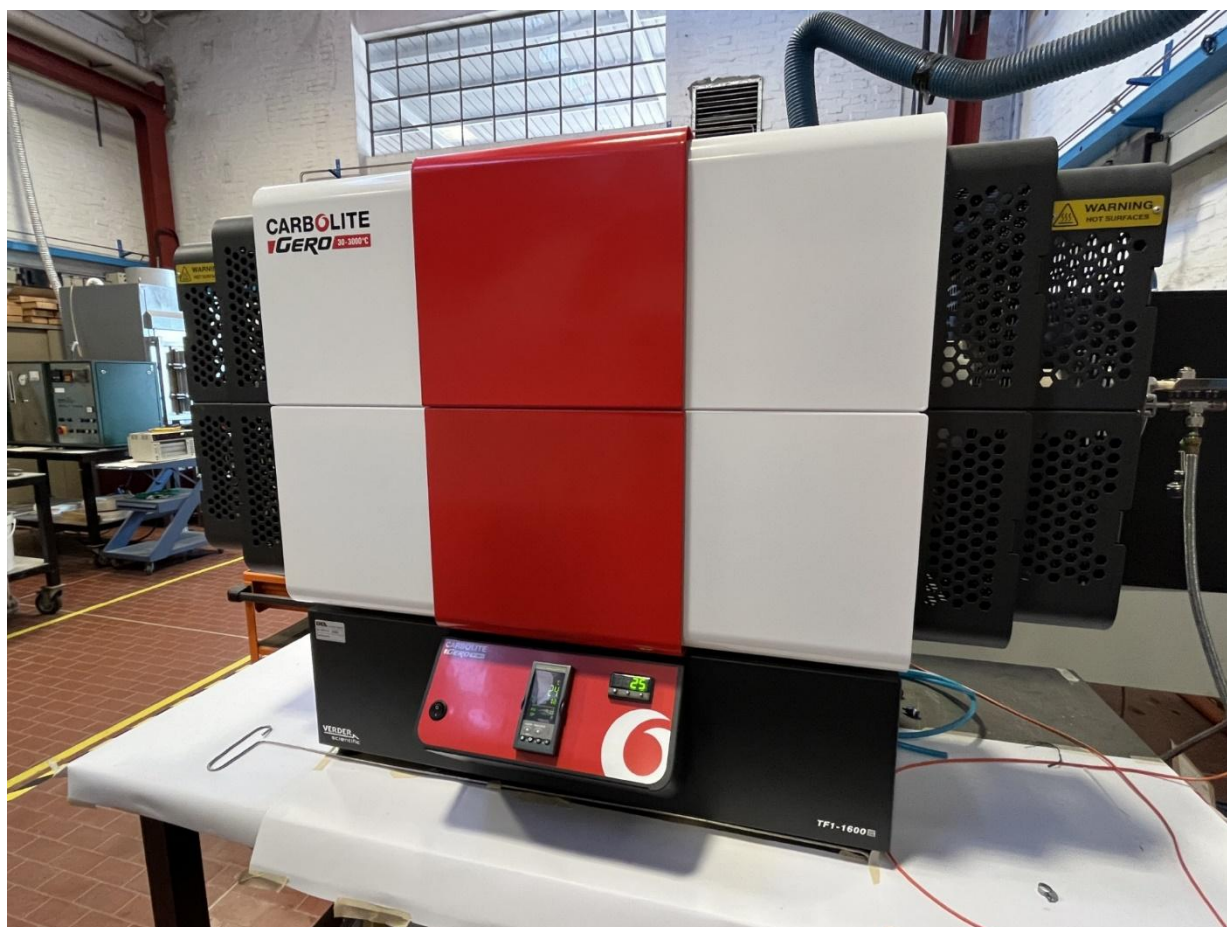


Figura 9. Muffola tubolare Carbolite Gero TF1-16/100/450, impiegata per la sinterizzazione dei campioni ceramici.

La rimozione delle componenti organiche (debinding), che rappresentano circa il 60% in volume dei campioni ottenuti mediante stampa 3D, è stata effettuata tramite un ciclo termico condotto nella stessa muffola utilizzata per il trattamento delle polveri ceramiche. Il profilo di temperatura è stato progettato in funzione delle temperature di decomposizione dei monomeri, facendo riferimento a studi precedenti condotti su campioni ceramici ottenuti tramite stampa 3D-DLP, con resine contenenti la stessa composizione in termini di monomeri, fotoiniziatore e disperdente. Il ciclo termico applicato in aria fluente prevede le seguenti fasi: riscaldamento a 15 °C/ora fino a 315 °C, mantenimento isoterma a 315 °C per 60 minuti, successivo riscaldamento a 15 °C/ora fino a 700 °C, con isoterma finale a 700 °C per 30 minuti.

Il provini verdi, ottenuti sia per stampa 3D sia per formatura uniaassiale, sono stati sottoposti a sinterizzazione al fine di consolidare le particelle ceramiche. Il trattamento è stato condotto senza applicazione di pressione (pressureless) all'interno di un forno tubolare Carbolite Gero TF1-16/100/450. Il forno è dotato di una camera in allumina che permette la sinterizzazione in atmosfera controllata, minimizzando il rischio di contaminazioni. Il tubo di lavoro ha un diametro interno di circa 75 mm e può raggiungere una temperatura massima di 1600 °C; la zona riscaldata di 450 mm garantisce un'elevata uniformità termica sui campioni. Il riscaldamento e il raffreddamento sono stati impostati a una velocità di 200 °C/ora. Per i campioni prodotti tramite stampa 3D, che al termine del debinding non possiedono ancora sufficiente integrità meccanica per essere maneggiati, la sinterizzazione è stata

eseguita direttamente a seguire, all'interno dello stesso forno a camera, in un unico ciclo continuo con identica rampa termica di 200 °C/ora.

2.6.1 Analisi morfologiche

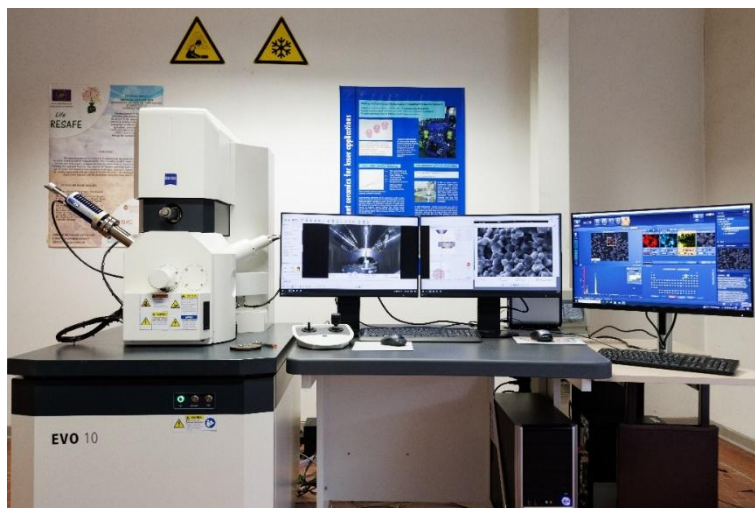


Figura 10. SEM-EDS ZEISS EVO 10

La morfologia dei campioni è stata determinata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM), utilizzando il microscopio ZEISS EVO 10. Le osservazioni sono state condotte alto vuoto utilizzando il rivelatore degli elettroni secondari, previa doratura dei campioni per renderli conduttivi.

2.6.2 Densità di Archimede

La densità relativa è stata espressa in forma percentuale (DR%) come rapporto tra la densità misurata del campione e la densità teorica del materiale in assenza di porosità. La densità dei campioni è stata calcolata dividendo la massa, determinata con una bilancia analitica (accuratezza ± 0.1 mg), per il volume, ottenuto a partire dalle dimensioni lineari (diametro e spessore) misurate tramite comparatori con precisione di ± 0.01 mm.

La densità relativa è quindi definita dalla seguente relazione:

$$DR(\%) = (D / D_t) \times 100$$

dove D è la densità del campione e D_t la densità teorica del materiale.

2.6.3 Analisi diffrattometrica



Figura 11. XRD, diffrattometro Empyrean della Malvern Panalytical S.r.l.

L'analisi è stata condotta mediante diffrazione a raggi X (XRD), utilizzando un diffrattometro Empyrean della Malvern Panalytical S.r.l. per polveri, configurato in geometria Bragg-Brentano e dotato di monocromatore, installato presso il laboratorio SSPT-TIMAS-MCC di Faenza. L'identificazione delle fasi cristalline è stata effettuata confrontando il diffrattogramma sperimentale con quelli di riferimento presenti nella banca dati JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).



3 RISULTATI E DISCUSSIONE

In funzione delle fasi metodologiche precedentemente presentate sono dettagliate nella Tabella 9 il ciclo di sviluppo e la strumentazione impiegata

Fase	Scopo	Strumentazione	Composizione slurry	Risultato
1	Scelta del disperdente	Analisi reologica	Polveri TZ-3YS 25 % v/v Disperdenti analizzati: B-108, B-111, B-145, KD-2, KD-23, KD-3, KD-9 al 2 % m/m Monomeri in frazione rimanente	Selezionati due disperdenti (B-111 e B-145) che massimizzano la riduzione di viscosità in tipologia di feedstock
			Polveri TZ-3YS 25 % v/v Disperdenti: B-111 o B-145, al 1-4 % m/m Monomeri in frazione rimanente	Si evidenzia la possibilità di aumentare la quantità di polvere, avendo viscosità molto basse degli slurry. Non consente in modo univoco di individuare quale fra i due disperdenti sia più adatto
			Polveri TZ-3YS 35 % v/v Disperdenti B-111, B-145 1-6 % m/m Monomeri in frazione rimanente	Si seleziona il disperdente B-145
	Contenuto solido	Analisi reologica	Polveri TZ-3YS 40, 42, 45 % v/v Disperdente: B-145 2 % m/m Monomeri in frazione rimanente	Resine al 45% v/v hanno proprietà reologiche adatte alla stampa DLP.
	Contenuto disperdente	Analisi reologica	Polveri TZ-3YS 45% v/v Disperdente: B-145 2, 2.5 e 3 % m/m Monomeri in frazione rimanente	
	Contenuto TPO	Analisi foto-reologica	Polveri TZ-3YS 45 % v/v Disperdente: B-145 3% m/m Fotoinziatore: TPO 1 e 3% m/m Monomeri in frazione rimanente	la concentrazione di TPO più idonea alla stampa risulta pari al 3% m/m
2	Parametri di stampa	Analisi di Curing Depth con stampante DLP	Polveri TZ-3YS 45 % v/v Disperdente B-145 3% m/m Fotoinziatore: TPO 1 e 3 % m/m Monomeri in frazione rimanente	Si correla la profondità di fotopolimerizzazione con il tempo di esposizione dello slurry alla luce, ottenendo informazioni per i parametri di stampa
		Stampante DLP	Polveri TZ-3YS 45 % v/v Disperdente: B-145 3% m/m Fotoinziatore: TPO 1 e 3 % m/m Tempo di esp. oggetto: 5-20 s Tempo di esp. base: 15-20 s Layer height: 25-50 µm	Stabiliti i parametri di stampa per la DLP (tempo di esposizione base 20 s, tempo esposizione oggetto 14.5 s, layer height di 26.5 µm). Stampate pellet per successive analisi.
	Ciclo di debinding	Analisi termo-gravimetrica	Polveri TZ-3YS 38 % v/v Disperdente B-145 2 % m/m Fotoinziatore: 3 % m/m Monomeri in frazione rimanente	Definito un ciclo termico idoneo al trattamento termico di rimozione della fase organica



3	Ciclo di sinterizzazione e debinding e sinterizzazione	Pressa isostatica	Polveri TZ-3YS	Definito un ciclo di sinterizzazione
	Validazione sinterizzazione e debinding e sinterizzazione	Densità di archimede e osservazioni al microscopio ottico	Pellet stampate 3D	Validate le condizioni dei trattamenti termici di debinding e sinterizzazione determinati in precedenza
4	Stampa dimostratore	CAD	File STL del dimostratore	Ottimizzazione del file e aggiunta dei supporti per renderlo adatto alla stampa tramite DLP
		Stampante DLP	Polveri TZ-3YS 45 % v/v Disperdente: B-145 3% m/m Fotoiniziatore: TPO 1-3 % m/m Esposizione base: 20 s Esposizione oggetto: 14.5 s Layer height: 26.4 μm	Ottenuta una corona dentale
	Post sintesi	SEM/XRD	Pellet stampate 3D	Determinata la fase cristallina e la morfologia dei grani, e la tipologia di difetti presenti.

Tabella 9. Metodologia di indagine della feedstock di zirconia con rispettivi risultati nelle diverse fasi

1.3 Scelta del disperdente

Il comportamento reologico dei diversi slurry (con 25% v/v di polvere), ciascuno additivato con un diverso disperdente (in 2% rispetto la polvere, elencati in Tabella 6), è stato confrontato tramite analisi reologica. I risultati della caratterizzazione di questa prima tranche di sospensioni sono riportati in Figura 12.

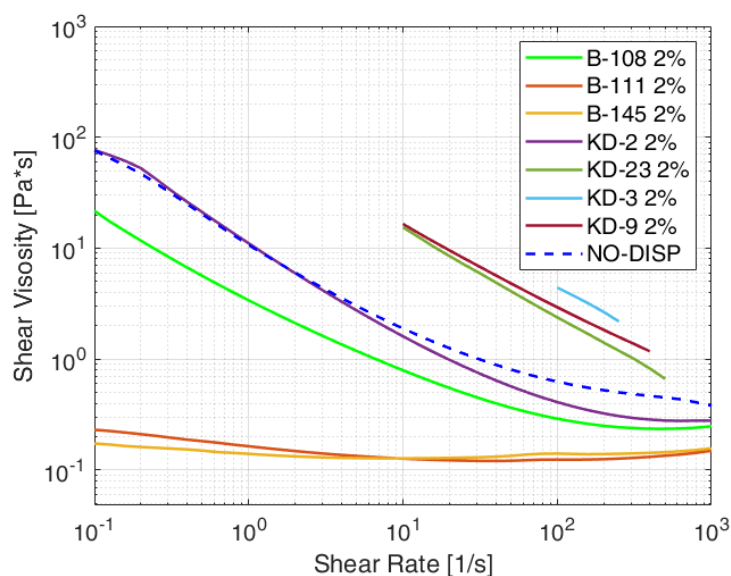


Figura 12. Grafico dell'andamento delle shear viscosity rispetto alla shear rate ottenuto dalla caratterizzazione reologica di slurry (contenenti TZ-3YS al 25% v/v) preparati a partire da 7 disperdenti diversi in concentrazione pari al 2% m/m e di uno privo di disperdente (riferimento, linea blu tratteggiata).



Tutti gli *slurry* presi in esame hanno un comportamento *shear thinning*, ovvero presentano una diminuzione della viscosità all'aumentare dello *shear rate*, almeno in un certo intervallo delle frequenze esaminate. Sono una parziale eccezione a questo andamento le due sospensioni ottenute da B-111 e B-145, nelle quali si osserva un comportamento *shear thinning* (Figura 13 (b)) a frequenze di sollecitazioni inferiori a 10 s^{-1} , seguito da un campo in cui il materiale risponde in modo *shear thickening* tra 50 e 1000 s^{-1} . Quest'ultimo fenomeno prevede un incremento di viscosità all'aumentare dello *shear rate*, causato dalla distruzione di regioni strutturalmente ordinate di particelle all'applicazione di velocità di rotazione maggiori, come rappresentato in Figura 13 (c).

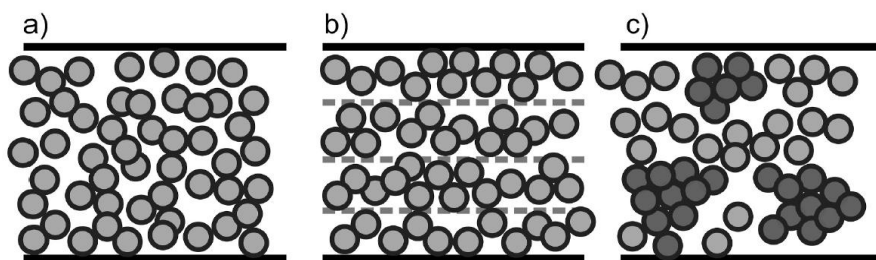


Figura 13. Schema semplificato del comportamento delle particelle rispetto al flusso, in sospensioni concentrate. a) *slurry* a riposo; b) comportamento *shear thinning* indotto da strati ordinati localmente di particelle; c) distruzione delle regioni ordinate e peggioramento della mobilità particellare, con conseguente comportamento *shear thickening* [1].

Dal grafico in Figura 14 si evince, inoltre, l'effetto peggiorativo sulla viscosità ottenuto con 3 dei disperdenti selezionati (KD-3, KD-9 e KD-23), rispetto allo *slurry* tal quale. Questi 3 disperdenti non sembrano avere caratteristiche chimico-fisiche che li accomunano, presentano infatti strutture molecolari e cariche differenti (due anionici ed un cationico) pertanto non risulta possibile escludere una determinata categoria di disperdenti da questo studio. L'effetto del KD-2 sulla viscosità è trascurabile rispetto all'assenza del disperdente, si osserva principalmente una riduzione della viscosità ad elevato *shear rate*, in un campo di frequenze in cui lo *slurry* non viene sollecitato durante la stampa. Il B-108 ha un effetto migliorativo in tutto il campo di misura, ma i due disperdenti che si dimostrano più efficaci sono il B-111 e B-145. Entrambi presentano valori di viscosità, a tutte le frequenze analizzate, mediamente inferiori a $0.2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, il che rappresenta un considerevole miglioramento della fluidità della sospensione rispetto all'assenza del disperdente. Per questa ragione questi ultimi 2 disperdenti sono stati impiegati nella preparativa di ulteriori sospensioni, al fine di identificare la quantità di disperdente maggiormente efficace alla riduzione della viscosità. I risultati dello studio reologico vengono riassunti in Figura 14, dove sono riportate con linee continue gli andamenti di viscosità dinamica per le miscele contenenti il disperdente B-145 e con linee tratteggiate quelle di *slurry* additivato con B-111.

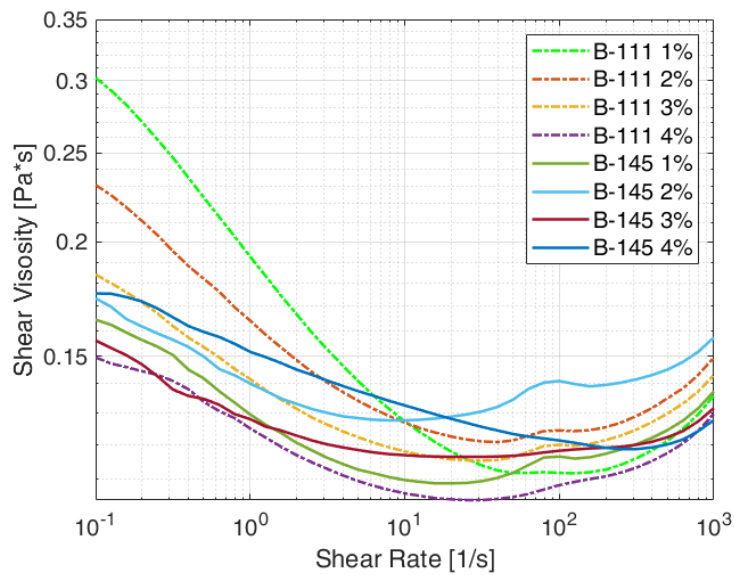


Figura 14. Grafico dell'andamento delle shear viscosity rispetto alla shear rate ottenuto dalla caratterizzazione reologica di slurry (contenenti TZ-3YS al 25 % v/v) preparati a partire da 2 disperdenti diversi (B-111 curve tratteggiate e B-145 linee continue), ciascuno preparato con una concentrazione rispettivamente del 1,2,3 e 4 % m/m.

L'aggiunta di disperdente presenta un punto di minima viscosità, al di fuori della concentrazione ottimale, la viscosità della sospensione aumenta. [2]. Questo fenomeno è riportato nel lavoro di Zhang et al. [3], che ha misurato le proprietà reologiche di *slurry* di zirconia al 40 % v/v alla variazione della quantità di disperdente, a *shear rate* costante. Wang et al. [4] hanno dimostrato che il dosaggio del disperdente dovrebbe essere proporzionale all'area superficiale della polvere piuttosto che al suo peso, poiché l'adsorbimento è un effetto superficiale. Una bassa quantità di disperdente può causare una copertura incompleta della superficie delle particelle, quindi portare alla flocculazione della miscela [5], [6]. D'altra parte, una grande quantità di disperdente al di sopra del limite di adsorbimento aumenta la viscosità della sospensione [5], [7].

Tutti gli slurry di Figura 15 risultano avere una viscosità dinamica inferiore ai 0.3 Pa*s con un comportamento non-newtoniano. Si riscontra, in tutte le sospensioni analizzate, un comportamento shear thinning per valori inferiori a circa 50 s⁻¹ ed un aumento della viscosità sopra il valore dei 100 s⁻¹. Anche in questo caso, al di sopra di un determinato shear rate gli slurry mutano il loro comportamento reologico in shear thickening. Nelle sospensioni contenenti il disperdente B-111, si osserva una generale diminuzione della viscosità aumentando il disperdente, ovvero fluidificano, riscontrando un minimo di viscosità nel caso del 4 % m/m. In particolare, si passa da circa 0.13 Pa*s per la sospensione all'1 % m/m di B-111 a 0.105 Pa*s per la sospensione al 4 % m/m (a shear rate di 10 s⁻¹), come riportato in Figura 15a. Tale trend è abbastanza lineare nella parte di grafico a medi shear rate (≤ 10 Pa.s), mentre si osserva una parziale inversione a velocità di sollecitazione maggiori. Nel caso degli slurry additivati con B-145 i risultati sono di più difficile interpretazione. I dati ottenuti, a questa concentrazione di polveri in sospensione (Figura 15b), suggeriscono che un incremento del disperdente potrebbe aver un effetto peggiorativo sulla fluidità dello slurry, rispetto la miscela con 1 % m/m di B-145.

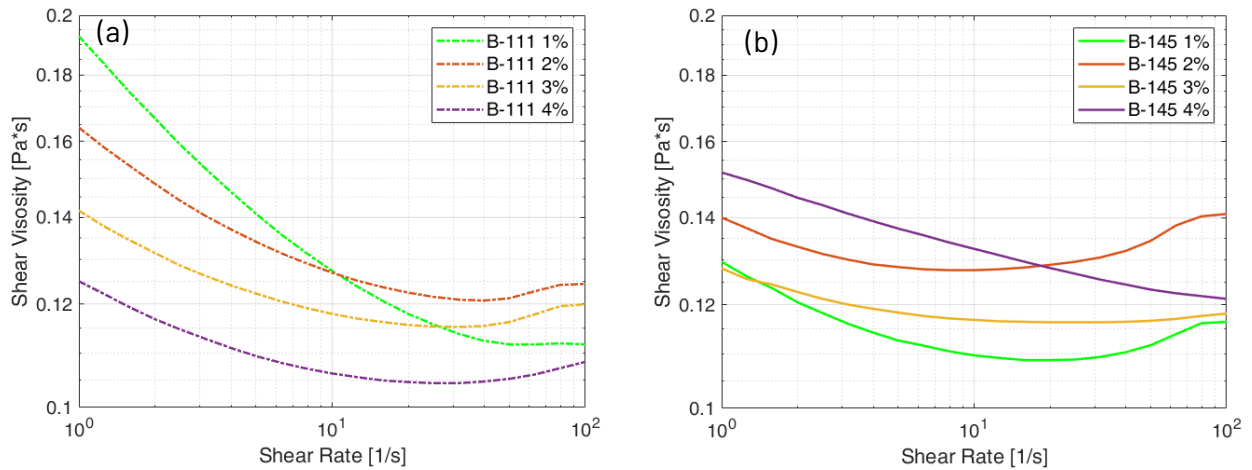


Figura 15 a-b. Dettaglio dell'andamento delle shear viscosity rispetto alla shear rate ottenuto dalla caratterizzazione reologica di slurry (contenenti TZ-3YS al 25 % v/v) preparati a partire dai disperdenti B-111(a) e B-145(b) a concentrazione 1-4 % m/m, nell'intervallo di shear rate di interesse per la stampa con tecnologia DLP (1-100 s⁻¹).

2.3 Ottimizzazione del contenuto di disperdente e ceramico

L'obiettivo è ottenere slurry con una viscosità adatta alla strumentazione presente. La stampante Robotfactory disponibile presso il laboratorio di Faenza, nella quale è stato implementato un sistema di riscaldamento dell'area di stampa, generalmente si è dimostrata adeguata alla stampa di slurry con *shear viscosity* fino a 6-7 Pa.s (a 25 °C), nel caso di geometrie molto complesse, ma anche in grado di gestire viscosità superiori (fino a 10 Pa.s) per la stampa di geometrie semplici (es. parallelepipedi o cilindri), con dimensioni di dettaglio superiori al millimetro.

Considerati i valori di viscosità raggiunti per entrambi i disperdenti, molto prossimi l'uno all'altro, e del fatto che aumentando ulteriormente il contenuto solido possono verificarsi modifiche nel comportamento reologico, entrambi i disperdenti sono stati testati anche in *slurry* contenente una maggiore quantità di TZ-3YS dispersa. Un elevato contenuto solido nella resina fotopolimerica, come già anticipato in precedenza, è il punto di partenza per l'ottenimento di ceramici densi. Normalmente al di sotto del 35 % v/v di ceramico, risulta difficile il raggiungimento di densità accettabili.

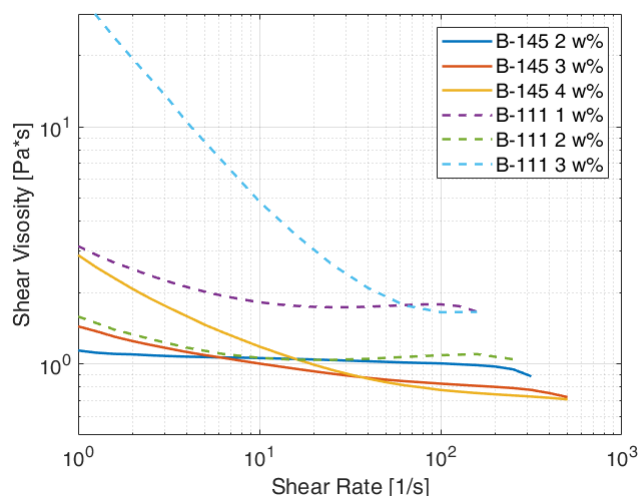


Figura 16. Grafico dell'andamento delle shear viscosity rispetto alla shear rate ottenute dalla caratterizzazione reologica di slurry (contenenti TZ-3YS al 35 % v/v) preparati a partire dai disperdenti B-111 e B-145, per una selezione delle concentrazioni di disperdente più favorevoli.

Nella Figura 16 si evidenzia un aumento un incremento della viscosità variando il contenuto solido al 35 % v/v, ma comunque il comportamento reologico delle sospensioni rimane *shear thinning*. Anche nel caso della combinazione disperdente-concentrazione più efficace si osservano valori di circa 1 Pa*s a 10 s^{-1} , ovvero di circa un ordine di grandezza maggiore rispetto ai risultati delle precedenti misure effettuate al 25 % v/v di ceramico. Questo fenomeno è totalmente legato all'aumento del contenuto solido.

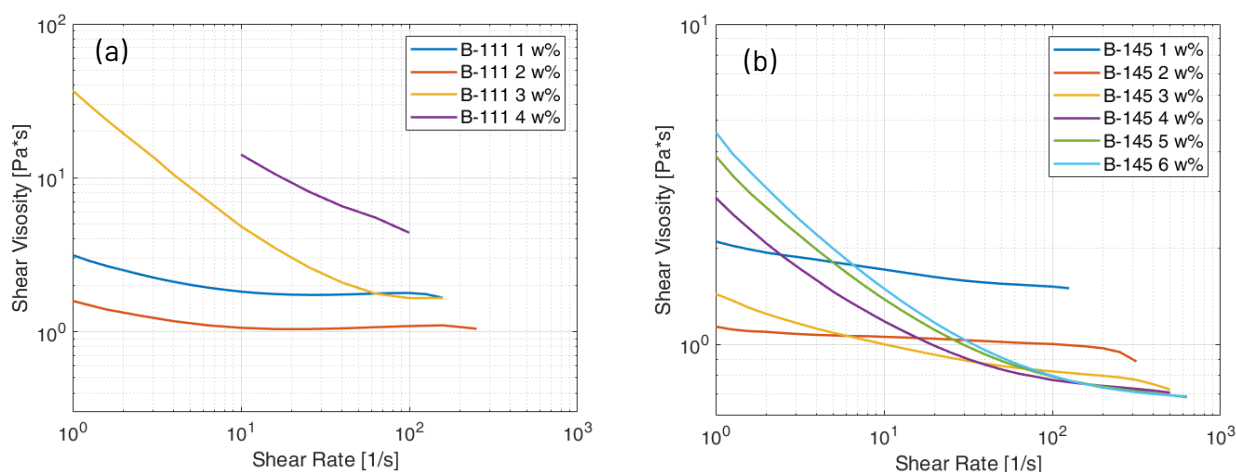


Figura 17 a-b. Dettaglio dell'andamento delle shear viscosity rispetto alla shear rate ottenuto dalla caratterizzazione reologica di slurry (contenenti TZ-3YS al 35 % v/v) preparati a partire dai disperdenti B-111 (a) e B-145 (b) a concentrazione rispettivamente di 1-4 ed 1-6 % m/m.

La concentrazione di disperdente B-111 negli *slurry* al 35 % v/v di ceramico, (Figura 17a), presentano un limite di efficacia del per valori superiori al 2 % m/m, ovvero la viscosità dello *slurry* diminuisce passando dall'1 al 2 % m/m, ma aumentando ulteriormente la concentrazione di B-111 al 3 o 4 % m/m si osserva un netto peggioramento delle proprietà reologiche.

Gli *slurry* ottenuti con B-145 sono stati testati nell'intervallo 1-6 % m/m di concentrazione (rispetto al solido, Figura 17b), ovvero a frazioni di disperdente in cui risultavano evidenti miglioramenti dal punto



di vista reologico. L'andamento delle curve di *shear viscosity* nell'intervallo di *shear rate* rappresentativi degli sforzi a cui sarà soggetta la resina in fase di stampa evidenziano una riduzione di viscosità passando da 1 a 3 % m/m di disperdente. Un ulteriore aumento di B-145 comporta una parziale fluidificazione della sospensione a *shear rate* medio alti ($\geq 30 - 80 \text{ s}^{-1}$), ma anche un significativo aumento della viscosità a velocità di taglio medio basse. A queste concentrazioni di ceramico risulta quindi preferibile non superare il 3 % m/m di B-145. Questa si è dimostrata inoltre la migliore combinazione disperdente-sospensione per contenuti solidi di TZ-3YS pari al 35 % v/v di, con risultati significativamente migliori rispetto al B-111 in tutto l'intervallo di misura.

Al fine di aumentare ulteriormente la frazione di ceramico negli *slurry* sono state analizzate anche preparative a contenuti di ceramico compresi tra nell'intervallo 35 - 45 % v/v, nei quali è stato nuovamente rivalutato il contenuto ottimale di quello che si è dimostrato il disperdente più efficace, ovvero il B-145.

La viscosità di resine caricate con un'elevata quantità di polveri ceramiche ($\geq 40 \text{ % v/v}$) raggiunge e supera facilmente 1 Pa.s di *shear viscosity*, a *shear rate* compresi tra 10 e 100 s^{-1} . Per stampanti commerciali non specificatamente progettate per la gestione di resine ceramiche, si tende a preferire l'impiego di resine con una *shear viscosity* non superiore a 3 Pa.s [2] nel range di *shear rate* compresi tra 10 e 100 s^{-1} , nonostante ciò, determinate stampanti commerciali di alta gamma, dotate di accorgimenti specifici (riscaldamento della camera/vaschetta e recoater o altri sistemi di distribuzione della resina), sono in grado di gestire *shear viscosity* anche di un ordine di grandezza superiore ($\leq 50 \text{ Pa.s}$).

Sulla base di queste prime stampe a geometrie semplice, ottenute attraverso l'impiego dello *slurry* a contenuto solido $\geq 40 \text{ % v/v}$, si hanno risultati promettenti e in linea con le caratteristiche di stampabili. Quindi si valutato le fluidità (Figura 18), anche di resine contenenti una frazione di polvere ceramica pari al 45 % v/v, nella quale è stata ottimizzata della quantità di disperdente B-145 presente.

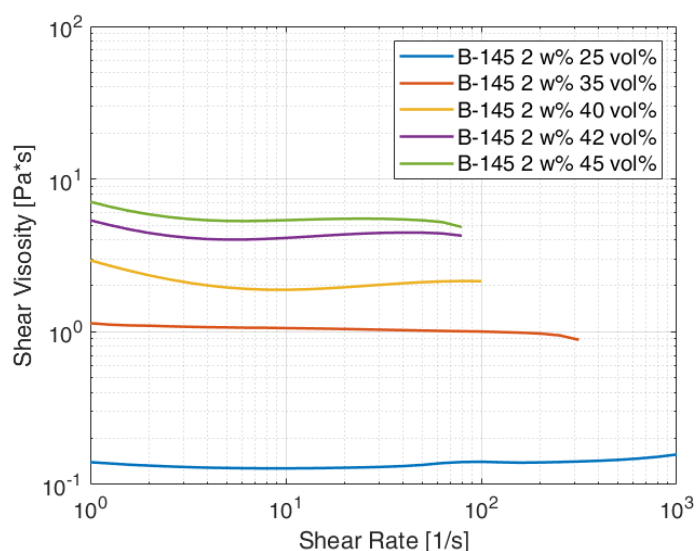


Figura 18. Grafico dell'andamento delle *shear viscosity* rispetto alla *shear rate* ottenuto dalla caratterizzazione reologica di *slurry* (contenenti il disperdente B-145 al 2 % m/m rispetto al solido), la resina acrilica, e quantitativi crescenti di polvere ceramica (zirconia) 25-45 % v/v.

Le sospensioni ottenute variando il disperdente B-145 nell'intervallo 2-3 % m/m rispetto alla polvere ceramica (Figura 19) mostrano tutte e tre un comportamento *shear thinning*, presentano però un



andamento non univoco dal punto di vista dell'effetto sulla viscosità. Le sospensioni ottenute al 2 e 2.5% di disperdente hanno un comportamento molto simile a *shear rate* intermedi, mentre agli estremi, ovvero velocità di taglio basse ed elevate, si osserva una viscosità più bassa per lo slurry con maggiore quantità di disperdente.

Passando invece al 3% di B-145 si osserva un peggioramento a bassi *shear rate* ed un netto miglioramento a valori $\geq 10 \text{ s}^{-1}$. Successive prove di stampa sono state sviluppate al 3% di disperdente. La ricetta messa a punto è riportata in Tabella 8.

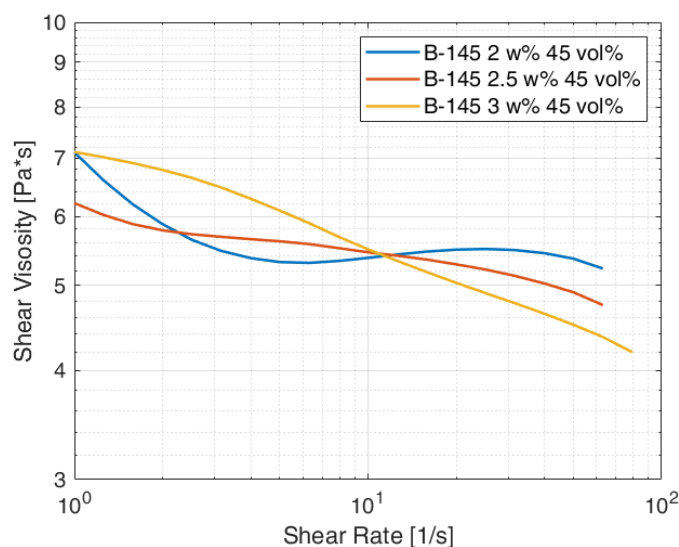


Figura 19. Grafico dell'andamento delle shear viscosity rispetto alla shear rate ottenuto dalla caratterizzazione reologica di slurry (con TZ-3YS al 45 % v/v) preparati con quantità crescenti di disperdente B-145 (2-3 % m/m).

3.3 Messa a punto del processo di foto-polimerizzazione

La sospensione messa a punto, contenente il 45 % v/v di solido ed il 3 % m/m di disperdente, è stata addizionata del foto-iniziatore (TPO), e testata tramite analisi foto-reologiche, per tre contenuti differenti di TPO (1-3 % m/m rispetto ai monomeri), al fine di valutare la foto-reattività della resina. I risultati delle prime analisi svolte sono riportati in Figura 20.

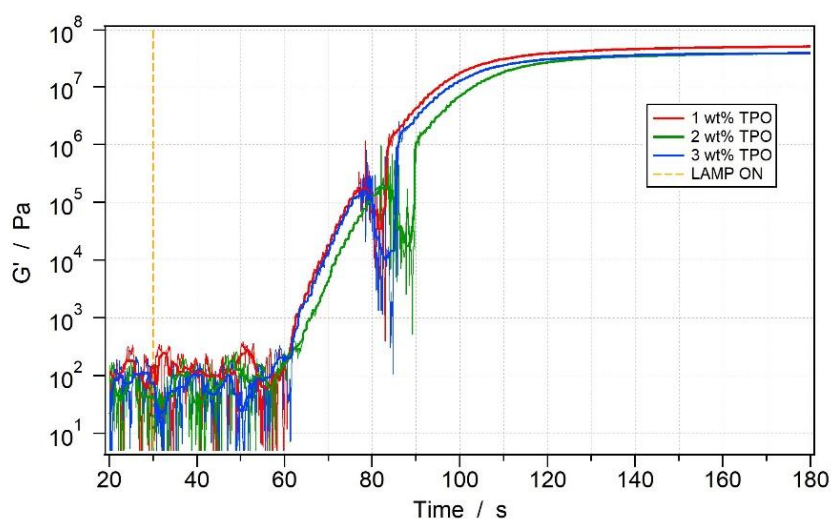


Figura 20. Andamento dello shear modulus (componente elastica, G') rispetto al tempo, durante la reazione di fotopolimerizzazione (accensione lampada al tratteggio giallo) di tre resine contenenti il 45 % v/v di polvere zirconia, il 3 % m/m di B-145 e quantitativi differenti di foto-iniziatore (1-3 % m/m di TPO). Linee sottili corrispondenti ai dati ricavati dalle analisi reologiche, linee a spessore maggiore corrispondenti agli stessi dati trattati con la funzione mediana pesata su 70 valori.

Irraggiamento: 100 mW/cm², spessore layer 300 μ m.

In grafico è riportato l'andamento della componente elastica della resina (G') rispetto al tempo mentre il campione è irraggiato con una lampada UV-Vis, durante una sollecitazione in oscillatorio con geometria piatto-piatto, (diametro 12 mm). La lampada è stata accesa in corrispondenza del tratteggio arancione, e dopo circa 30 secondi si osserva un innalzamento del G' , ovvero lo strumento inizia a registrare un irrigidimento del materiale causato dal progredire della polimerizzazione. Risulta evidente che alle condizioni e parametri di analisi impiegati, non si osserva un trend della velocità di fotopolimerizzazione all'incrementare del contenuto di TPO. Il lasso di tempo che intercorre tra l'accensione della lampada e l'aumento del G' è probabilmente legato allo spessore impostato tra le due geometrie (gap), in questo caso pari a 300 μ m. Tale gap è probabilmente troppo alto per questa tipologia di misura: a causa dello scattering della radiazione UV-Vis indotto dall'elevato contenuto di polvere ceramica, la luce penetra solo i primi strati di materiale e in questi probabilmente la velocità è correlabile alla quantità di TPO presente, ma negli strati più interni dove la luce penetra in quantità significativamente minore, la velocità di polimerizzazione non è più dipendente dalla quantità di TPO presente, ma limitata dalla quantità di luce incidente. Questo effetto spiegherebbe l'andamento, molto simile per le 3 concentrazioni, riportato in Figura 20.

Al fine di superare questo problema è stato impostato un gap inferiore (150 μ m), spingendosi ai limiti strumentali del reometro presente presso i laboratori SSPT-TIMAS-MCC di Faenza. Nonostante il dimezzamento dello spessore campionato, come evidenziato in Figura 21, nemmeno in questa condizione si riesce ad apprezzare in maniera chiara l'effetto del TPO sulla velocità di fotoreazione.

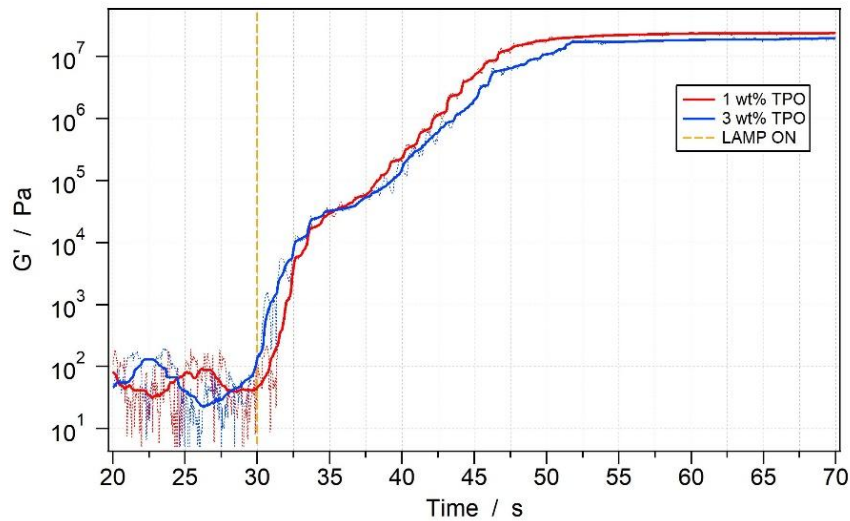


Figura 21. Andamento dello shear modulus (componente elastica, G') rispetto al tempo, durante la reazione di fotopolimerizzazione (accensione lampada al tratteggio giallo) di due resine contenenti il 45 % v/v di polvere zirconia, il 3 % m/m di B-145 e quantitativi differenti di foto-iniziatore (1 e 3 % m/m di TPO). Linee sottili corrispondenti ai dati ricavati dalle analisi reologiche, linee a spessore maggiore corrispondenti agli stessi dati trattati con la funzione mediana (70 valori).
Irraggiamento: 100 mW/cm², spessore del layer 150 μ m.

Considerati i limiti strumentali osservati in questo caso per la caratterizzazione fotoreologica di resine caricate con elevate quantità di polvere ceramica, si procederà a valutare la fotoreattività della ricetta sviluppata direttamente in stampa.

Utilizzando il modello matematico riportato precedentemente, sono state svolti due esperimenti identici, uno con uno *slurry* contenente l'1 % m/m di foto-iniziatore (TPO) rispetto ai monomeri, e l'altro contenente il 3 % m/m dello stesso foto-iniziatore. Queste prove di stampa sono state svolte irraggiando la resina per tempi noti, i tempi sono stati quindi convertiti in *exposure energy*, ovvero la quantità di energia incidente sul campione. È stato quindi determinato lo spessore di ciascun campione ottenuto a partire da uno specifico tempo di esposizione. I dati sono stati quindi riportati in Figura 22 a-b, impiegati nel modello descritto sopra per la determinazione della profondità di fotoreticolazione, ovvero lo spessore di *slurry* reagito, quindi solido, ottenuto a ciascun tempo di esposizione. Tale dato è stato quindi impiegato nella determinazione di un ulteriore parametro di stampa, lo *slicing* ovvero lo spessore del singolo *layer* di stampa.

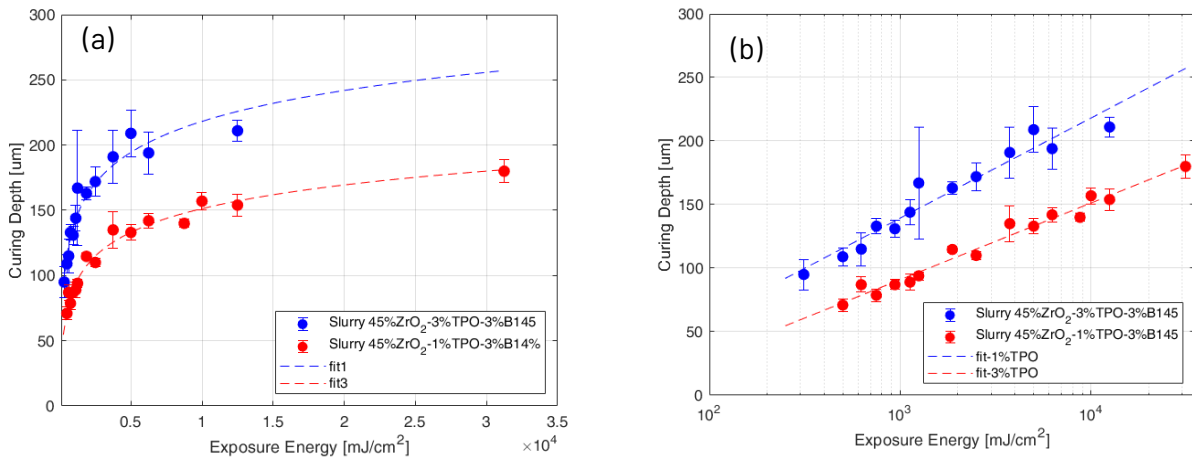


Figura 22 a-b. Andamento del curing depth rispetto all'exposure energy in formato lineare (a), e logaritmico (b), per due resine ceramiche costituite dal 45 % v/v di zirconia TZ-3YS, contenenti il 3 % m/m di disperdente B-145, monomeri acrilici nella frazione rimanente e rispettivamente 1 (rosso) e 3 (blu) % m/m di TPO (foto-iniziatore).

Sulla base dei risultati ottenuti, è evidente che un contenuto maggiore di foto-iniziatore comporta un maggiore spessore di *curing*, ovvero uno strato più spesso consolidato, a parità di energia incidente o tempo di esposizione.

Partendo dallo studio che correla l'*exposure energy*, ovvero la quantità di energia incidente sulla resina, al *curing depth* (D_c), ovvero la profondità di fotoreticolazione, si è cercato di determinare le condizioni di stampa, ovvero la stampabilità della resina messa a punto con l'1% di TPO.

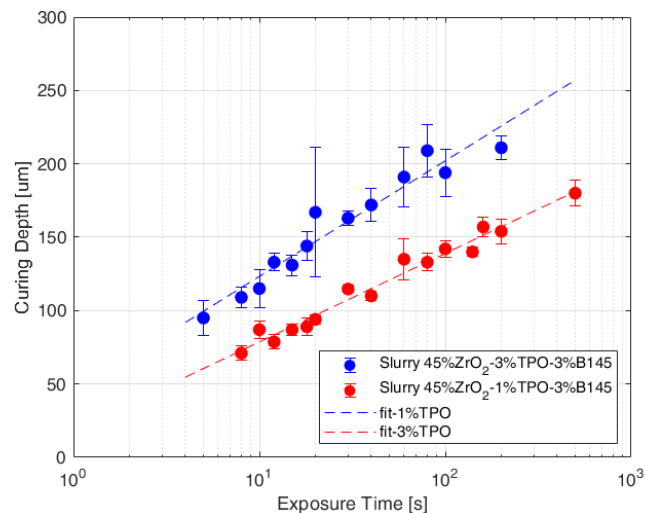


Figura 23. Andamento del curing depth rispetto al tempo di esposizione (in secondi) durante la stampa con DLP RobotFactory 3DLPrinter-HD 2.0+, per due resine ceramiche costituite dal 45 % v/v di zirconia TZ-3YS, contenenti il 3 % m/m di disperdente B-145, monomeri acrilici nella frazione rimanente e rispettivamente 1 (rosso) e 3 (blu) % m/m di TPO (foto-iniziatore).

In funzione di quanto riportato in Figura 23, il modello presentato, ottenuta dal fitting dei dati sperimentali, consente di estrapolare un possibile range di spessori per il *layer height* (in μm) e tempi di esposizione (in secondi). Il primo valore, ovvero lo spessore del singolo strato di stampa ~~per~~ la stampante presente presso il laboratorio SSPT-TIMAS-MCC di Faenza, è normalmente compreso tra



1/3 ed 1/4 del valore di *curing depth*. Ad esempio, per la curva rossa in Figura 23, impiegando 10 s di esposizione si osserva una $D_c \approx 80 \mu\text{m}$ pertanto si potrebbe impostare un *layer height* nell'intorno di 20-27 μm ; applicando invece 20 s si ottiene una $D_c \approx 95 \mu\text{m}$ che presuppone un *layer height* di 24-32 μm . Questa necessità di ridurre lo spessore determinato con l'analisi del *curing depth* dipende dal fatto che il grado di fotopolimerizzazione, e di conseguenza le proprietà meccaniche del polimero ottenuto, non sono omogenee, ma variano lungo l'asse z, ovvero lungo l'asse perpendicolare alla sorgente di luce. In fase di *curing depth* si misura lo spessore (in z) di tutto il materiale solidificato, ma solo una parte di questo (una frazione compresa tra 1/3 ed 1/4 dello spessore totale), solitamente ha raggiunto caratteristiche meccaniche tali da riuscire a sostenere gli sforzi di strappo (per il distacco dall'interfaccia in FEP) e stampa dei *layer* successivi.

Il processo di stampa avviene infatti impostando un valore di *layer height*, ovvero lo spessore applicato per dividere l'oggetto in ciascuno strato di stampa, e due parametri temporali di esposizione alla luce, che regolano il grado di foto-polimerizzazione, uno relativo ai primi layer di stampa (definiti base, in questo caso 7), che favoriscono l'adesione tra oggetto e supporto di costruzione, e un altro relativo alla parte rimanente degli strati che compongono l'oggetto.

Sulla base di queste considerazioni sono state effettuate alcune prove di stampa, i cui parametri sono riassunti in Tabella 10.

Stampa ID	Layer height (μm)	Tempo di esposizione Base (s)	Tempo di esposizione Oggetto (s)	Risultati stampa
1	50	15	5	Polimerizzazione. incompleta, non adeso a base
2	50	15	15	non adeso a base
3	50	17	15	non adeso a base
4	50	20	17	non adeso a base
5	30	20	17	Adesione solo iniziale poi distacco
6	30	20	18	Adesione solo iniziale poi distacco
7	25	20	18	Adesione solo iniziale poi distacco
8	25	20	16	non adeso a base
9	26.5	20	15	Adesione solo iniziale poi distacco
10	26.5	20	14.5	Stampa Buona

Layer height: spessore di ciascun strato di stampa; tempo di esposizione base: tempo di irraggiamento di ciascuno dei primi 7 strati dell'oggetto, definiti come "base di adesione"; tempo di esposizione oggetto: tempo di irraggiamento di ciascuno dei rimanenti strati dell'oggetto.

Tabella 10. Riepilogo dei principali parametri testati per la stampa di campioni a forma cilindrica di prova ($d = 7.5 \text{ mm}$, $h = 1.5 \text{ mm}$) con resina ceramica costituita dal 45 % v/v di zirconia TZ-3YS (contenente 3 % m/m di B-145, 3 monomeri acrilici nella frazione rimanente e 1 % m/m di foto-iniziatore), in stampante RobotFactory 3DLPrinter-HD 2.0+, con vaschetta ridotta e interfaccia in FEP.

Come riportato in Tabella 10, inizialmente sono stati testati parametri anche molto lontani (e.g. 50 μm di *layer height* o 5 s di esposizione) da quanto estrapolato dagli esperimenti di *curing depth*, che pertanto si sono rivelati inadeguati ad ottenere un oggetto completamente polimerizzato e/o con un grado di adesione al supporto di costruzione ed interstrato tale da consentire la stampa. Avvicinandosi all'intervallo di valori suggeriti dall'analisi della profondità di foto-reticolazione, i risultati di stampa sono migliorati, seppur non consentendo la stampa completa dell'oggetto. La stampa completa dell'oggetto di prova è stata ottenuta con i parametri riportati in Tabella 10 alla riga "Stampa 10". Lo spessore impostato di 26.5 μm rientra nei parametri ricavati dall'interpolazione della D_c in Figura 23, sia per tempi di esposizione di 20 s (base) dove ci si aspetta un valore di *layer height* compreso tra 24-



32 μm (ottenuto da $D_c * 0.25$ e $D_c * 0.33$), ma anche per tempi di esposizione di 14.5 s (oggetto) che implica un layer height di 21-28 μm .

4.3 Ottimizzazione dei processi termici post-stampa

Per lo studio dei trattamenti termici da applicare ai provini ottenuti tramite stampa 3D per la rimozione della frazione organica (polimero legante) e sinterizzazione sono state effettuate delle analisi termogravimetriche (TGA). Le analisi sono state svolte in aria applicando una rampa da 10 $^{\circ}\text{C}/\text{ora}$ fino a 1000 $^{\circ}\text{C}$, su un campione ottenuto da stampa tramite DLP di uno *slurry* di TZ-3YS commerciale al 38 % v/v. Un esempio di risultato sperimentale è riportato nella Figura 20 e Tabella 11.

Intervallo termico ($^{\circ}\text{C}$)	Perdita di peso (%)
0 - 220	0.97
220 - 320	4.08
320 - 550	15.48
550 - 775	1.67
775 - 1000	0.00

Tabella 11. Perdite di peso registrate in vari intervalli termici tramite TGA.

La decomposizione del campione, ottenuta da TGA riportata in Figura 24, può essere divisa in 3 intervalli di temperatura: fino a 220 $^{\circ}\text{C}$ la perdita di peso è legata all'eliminazione di composti volatili come umidità e monomeri ed oligomeri non o solo parzialmente reagiti, tra 220 e 550 $^{\circ}\text{C}$ si osserva la decomposizione della frazione polimerica, la più consistente, pari circa al 20 % m/m rispetto al totale, mentre a temperature superiori con buona probabilità si osserva l'eliminazione di composti organici aromatici e composti a base di eteroatomi come disperdente e foto-iniziatore, contenenti fosforo.

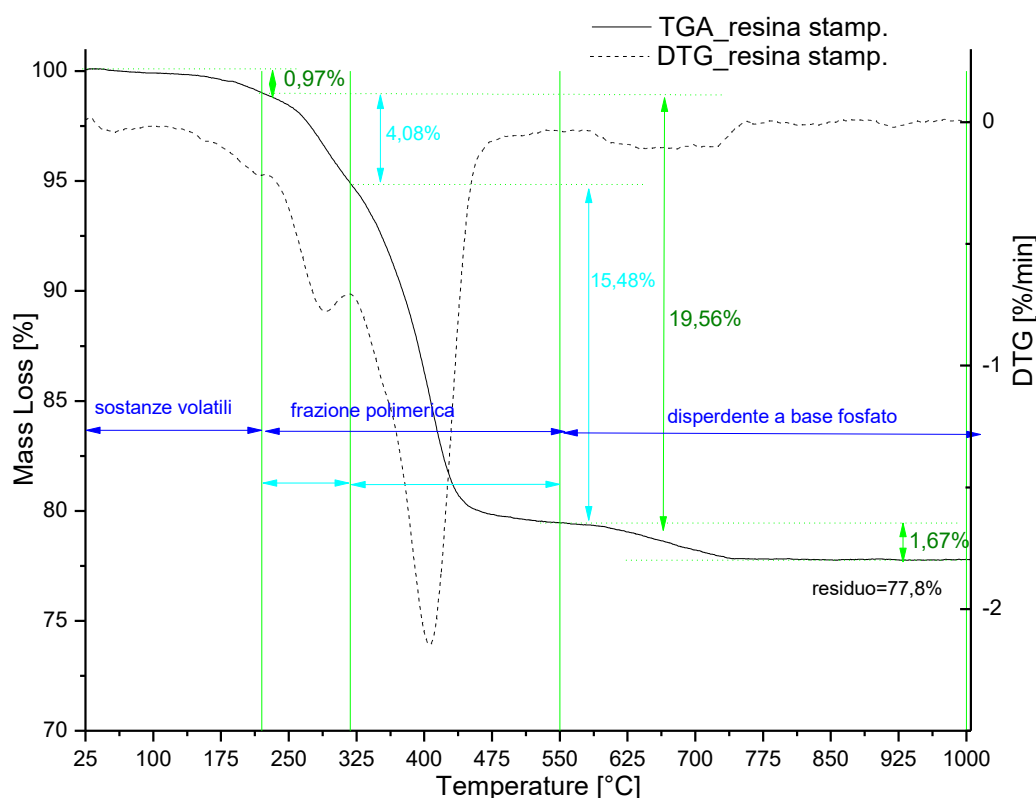


Figura 24. Analisi termo-gravimetrica di uno dei campioni ottenuti tramite stampa 3D a partire da slurry di TZ-3YS al 38 % v/v. L'analisi è stata svolta in aria, con rampa da 10°C/min fino a 1000 °C. In nero è riportata la perdita di peso, mentre in linea tratteggiata la derivata prima della stessa.

Sulla base di questa indagine termo-gravimetrica è stato messo a punto un ciclo termico di debinding che tiene conto delle temperature a cui si osserva la maggiore velocità di perdita di peso, ovvero dove è minima la derivata prima (linea nera tratteggiata in Figura 24). Tale ciclo termico di seguito riportato è stato applicato sui campioni ottenuti tramite stampa 3D prodotti, seguito da un ciclo termico di sinterizzazione a 1550°C (con rampe di riscaldamento e raffreddamento di 100°C/ora):

- rampa di 15 °C/ora fino a 315 °C;
- isoterma a 315 °C per 1 ora;
- rampa di 15 °C/ora fino a 400 °C;
- isoterma a 400 °C per 1 ora;
- rampa di 15 °C/ora fino a 650 °C;
- isoterma a 650 °C per 1 ora;

Tale ciclo termico si è dimostrato adeguato al raggiungimento di densità elevate e buona microstruttura per i campioni di TZ-3YS.

Tramite pressatura uniaassiale vengono realizzate delle pastiglie di zirconia per determinare il ciclo di sinterizzazione più adatto. In particolare, sono state pressate 27 pastiglie di zirconia Tosoh TZ-3YB con stampo da circa 13 mm e successivamente sinterizzate per valutare ritiri e densità ottenuta.

Per la zirconia è stata ottenuta una densità del verde media pari a 2.81 g/cm³, pari al 46.4% del valore teorico (6.05 g/cm³). A seguito della sinterizzazione si è ottenuta una densità media pari a 6.02 g/cm³, pari al 99.6% del valore teorico. I ritiri osservati sono stati pari al 23.7% rispetto al diametro iniziale e 23.3% rispetto all'altezza iniziale.



Figura 25. Alcune delle pastiglie (verdi) in zirconia Tosoh TZ-3YB ottenute per pressatura.

I campioni di TZ-3YS, formati tramite stampa DLP e sinterizzati a 1550 °C, sono stati caratterizzati, determinandone densità, microstruttura tramite SEM e fasi cristalline.

La densità dei campioni è stata determinata tramite metodologia di Archimede, la densità media ottenuta da 34 campioni stampati e sinterizzati, è pari a 5.91 g/cm³, con una deviazione standard di 0.20 g/cm³. È verosimile supporre che la deviazione standard elevata in larga parte sia legata in parte legata all'errore compiuto durante la determinazione delle pesate in acqua a causa della dimensione ridotta dei campioni. Tale valore di densità è pari al 97.7 % del teorico, stimato essere pari a 6.05 g/cm³.

I campioni in zirconia dopo sinterizzazione sono stati caratterizzati tramite SEM, per valutarne la microstruttura. La micrografia riportata in Figura 26a, ottenuta su un bordo esterno di un campione di zirconia TZ-3YS dopo sinterizzazione a 1550 °C, evidenzia la periodicità dei layer di stampa, non rilevando particolari difetti di delaminazione o porosità in corrispondenza delle giunzioni. L'osservazione, invece, di una superficie di frattura (Figura 26b) consente di valutare la dimensione dei grani, indicativamente compresa tra 0.3 e 1 μm, che risulta in linea con analoghi campioni ottenuti a partire dalla stessa polvere, ma tramite tecniche di formatura tradizionale.

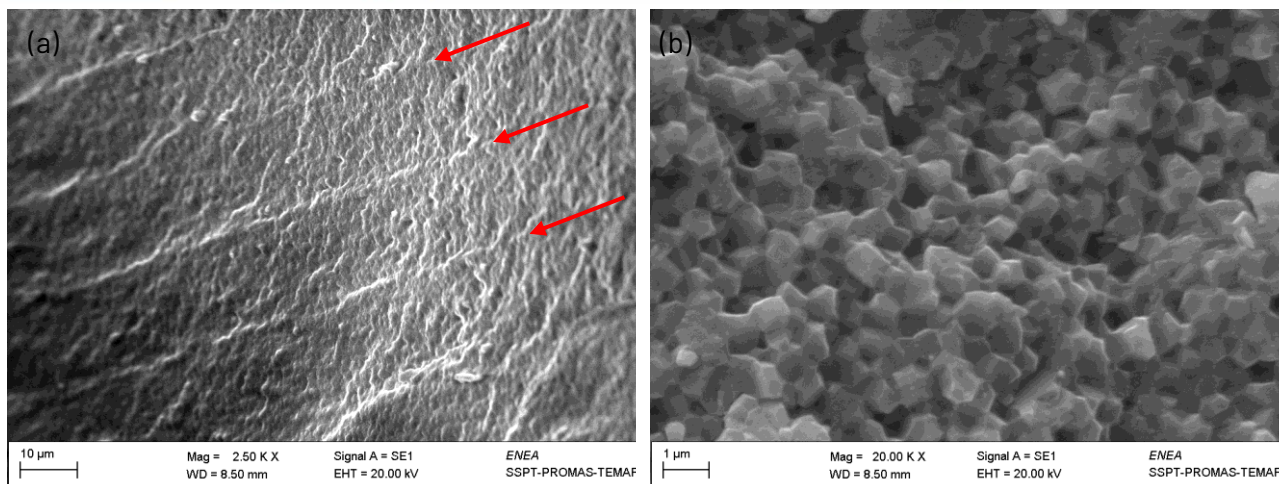


Figura 26. Micrografie della superficie esterna (a) e di frattura (b) di un campione di Zirconia TZ-3YS dopo stampa DLP e sinterizzazione a 1550 °C

Lo stesso campione è stato caratterizzato anche dal punto di vista strutturale attraverso XRD per identificarne le fasi cristalline. Il relativo diffrattogramma (Figura 27) ha evidenziato la presenza di una fase principale costituita da zirconia tetragonale, e di una fase minoritaria relativa a zirconia cubica, con picco principale a circa 73.8° evidenziato in figura con una freccia. I due picchi a 38° e 44.5°, contrassegnati in figura con un asterisco, sono invece attribuibili al portacampione in alluminio.

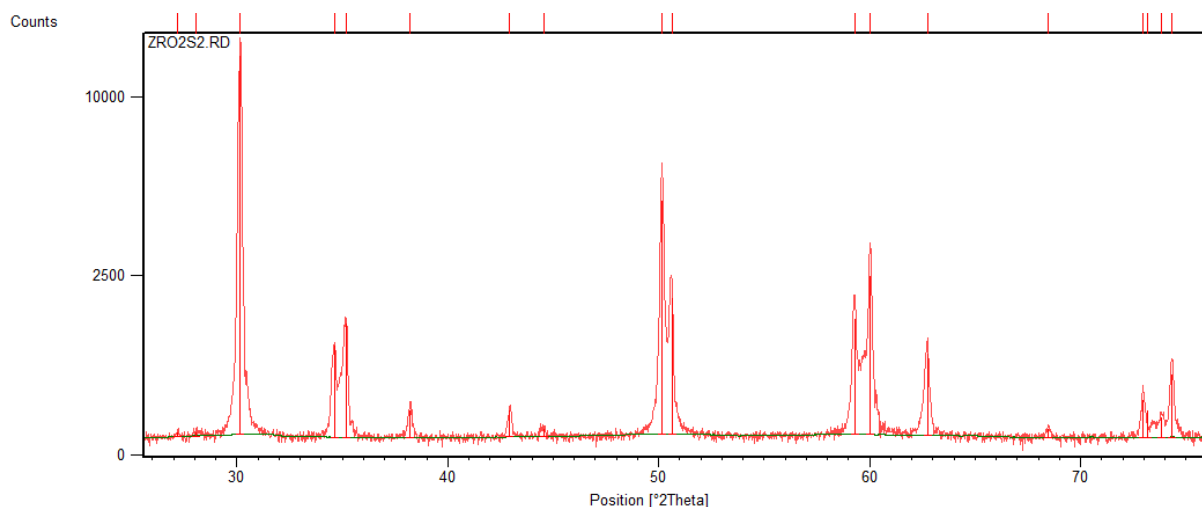


Figura 27. Diffrattogramma di un campione di zirconia TZ-3YS dopo stampa DLP e sinterizzazione

5.3 Progettazione del dimostratore

Il prodotto selezionato come dimostratore tecnologico è una corona dentale da realizzare in materiale ceramico. Tale oggetto è stato individuato come dimostratore per la validazione della tecnologia del progetto INSPIRATION, ovvero la capacità di produrre *slurry* adatti a essere impiegate in stampa 3D di tipo DLP. Il file viene prima elaborato tramite un software adeguato alla generazione dei supporti di stampa. La generazione di supporti richiede l'individuazione dell'orientazione con cui verrà stampato l'oggetto, e la determinazione delle superfici dello stesso che si trovano a sbalzo oppure che nella procedura di *slicing* risultano generarsi senza essere collegate a una sezione di oggetto già stampata.



Tali zone richiedono la generazione di supporti che ne consentano la stampa ed il corretto posizionamento nel resto della struttura, evitando difetti.

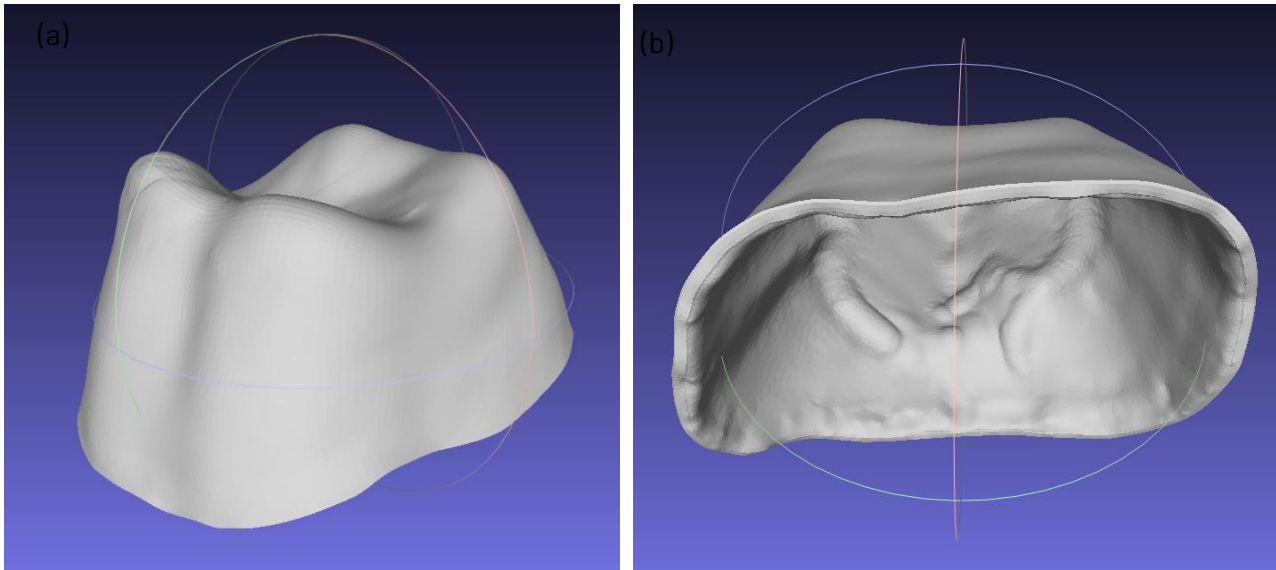


Figura 28 a, b. Immagine dell' STL di una corona dentale, fornito da Marrelli Health, individuato come dimostratore della tecnica di stampa DLP di una resina contenente polveri ceramiche.

I supporti sono progettati in modo da sopportare le forze generate durante la fase di stampa, pertanto devono avere una sezione utile alla base nell'ordine di 1.5-2 mm, per la stampa di ceramiche con la stampante DLP presente presso i laboratori di Faenza (SSPT-TIMAS-MCC). Considerato che l'innesto dei supporti nell'oggetto può creare difetti, in questo caso si è preferito generare supporti conici, in modo da ridurre per quanto possibile il difetto alla giunzione con l'oggetto. Sospensioni viscosi, come nel caso di slurry ceramici, tendono ad accumularsi in anse dell'oggetto e fotopolimerizzare per luce riflessa. Nel caso i tempi di stampa siano particolarmente lunghi, una elevata densità di supporti potrebbe essere la causa di questo fenomeno. Sulla base delle precedenti considerazioni sono state generate 2 strutture riportate in Figura 29:

1. struttura colonnare conica con ramificazioni per ridurre al minimo il numero di supporti sulla base di costruzione, inoltre è stata anche ridotta al minimo la sezione dei supporti alla congiunzione con l'oggetto
2. struttura colonnare conica, inoltre è stata leggermente incrementata la sezione dei supporti alla congiunzione con l'oggetto al fine di garantire la massima resistenza meccanica dei supporti sia alla base che alla giunzione con l'oggetto.

Tali file STL contenenti il prototipo supportato verranno impiegati per svolgere test di stampa con una resina polimerica non caricata (commerciale) e quindi per la realizzazione dei dimostratori.

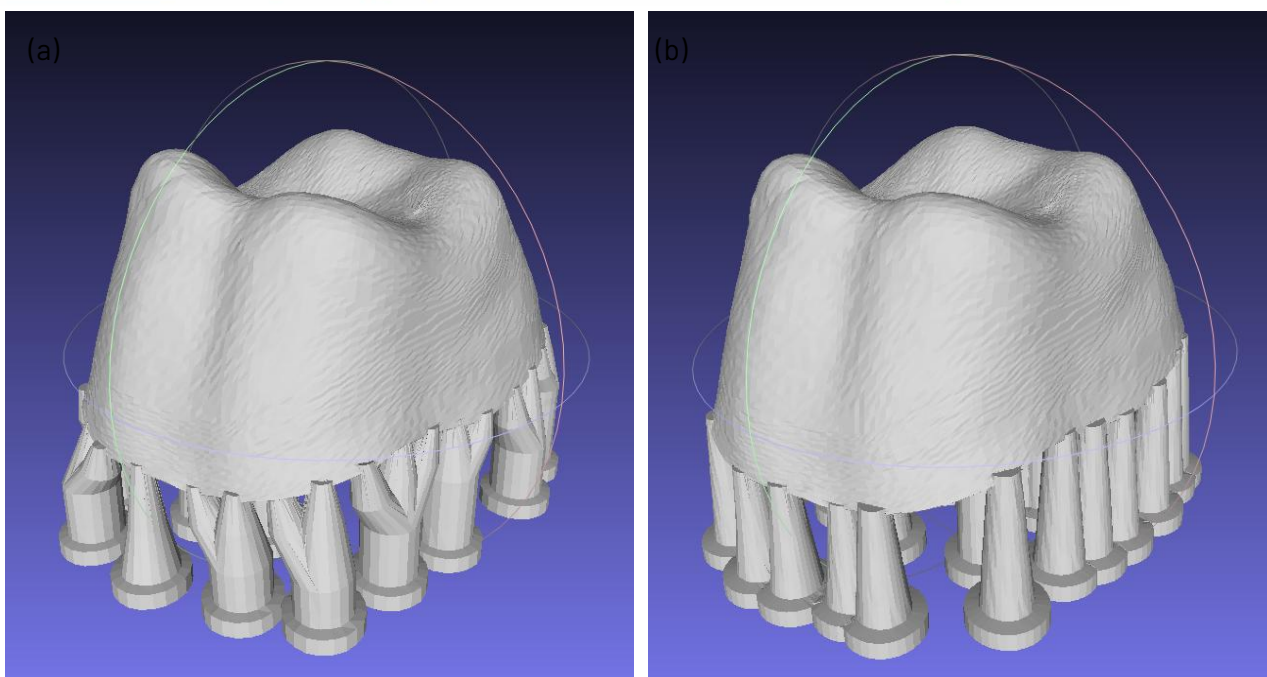


Figura 29 a, b. Immagine dell'STL della corona dentale individuata come dimostratore, su cui sono stati generati manualmente i supporti di stampa, (a) di tipo ramificato a sezione conica; (b) di tipo colonnare a sezione conica.

A seguito della messa a punto dei parametri di stampa della resina a base di zirconia, sono stati fatti alcuni test di stampa del file STL della corona dentale con supporti colonnari, già validato con resina commerciale, per la dimostrazione della funzionalità della resina a base di TZ-3YS sviluppata in questo progetto, e del suo possibile impiego per la realizzazione di componenti di forma complessa per applicazioni biomedicali, come nel caso del dimostratore scelto e riportato in Figura 29.

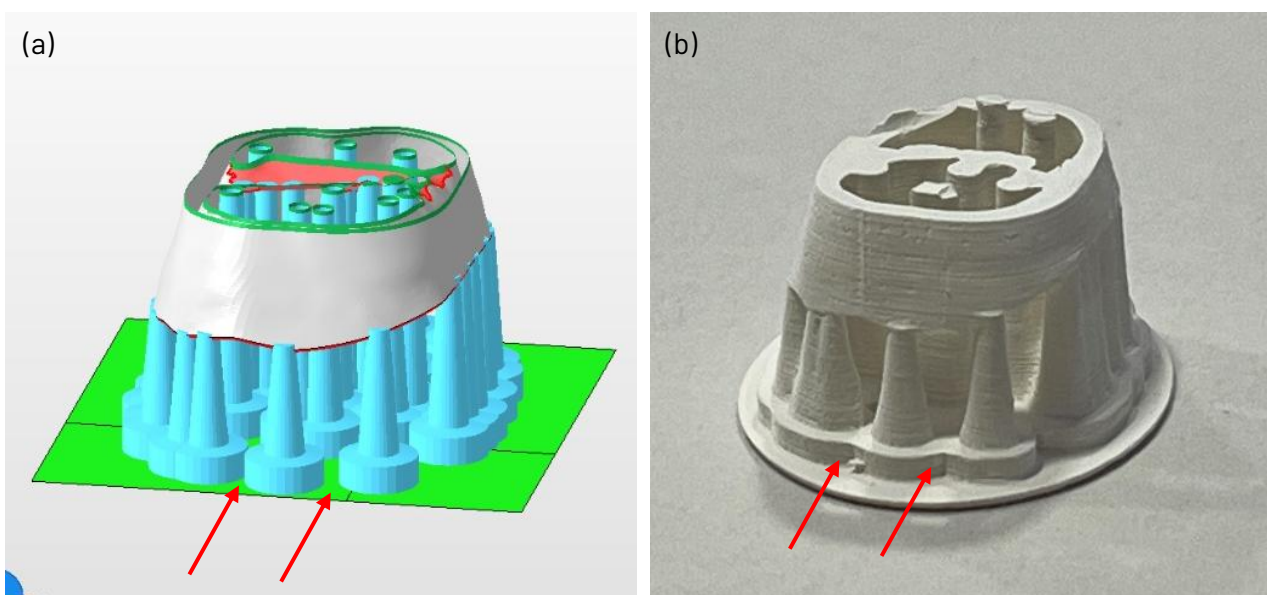


Figura 30 a-b. Immagini del file STL della corona dentale con supporti colonnari, in sezione (a); e del risultato di uno dei primi test con slurry in zirconia. Le frecce evidenziano alcune differenze tra file 3D ed oggetto stampato, legate a difetti introdotti durante la stampa.



Il risultato riportato in Figura 30b è una sezione di corona dentale ottenuta a partire da slurry a base di zirconia, esso può essere impiegato per valutare qualitativamente la stampa e la fedeltà rispetto al file STL (Figura 30a). Le principali differenze, seppur minime, sono legate ad una sovraesposizione della resina polimerica, che comporta un allargamento delle geometrie, particolarmente apprezzabile alla base dei supporti colonnari (freccie rosse in Figura 26b), dove le strutture sono fuse tra loro in alcuni punti, mentre nel file 3D sono separate. Questo difetto è osservabile soprattutto in zone in cui vengono polimerizzate ampie aree, o dettagli a pareti spesse, come nel caso della base dei supporti. La presenza di questo fenomeno è legata ad un elevato indice di rifrazione della polvere ceramica impiegata (intrinseco della polvere di zirconia), ma anche alla reazione di fotopolimerizzazione stessa. Infatti, fotopolimerizzando zone ampie, la reazione (esotermica) tende a riscaldare localmente la resina, questo aumento di temperatura causa una maggiore reattività della resina, che quindi continua a reagire più che in altre aree, "sovraesponendo" la geometria stampata.

Il fenomeno in questo caso non sembra aver modificato significativamente la parte di interesse, ovvero la corona dentale, in quanto questa è caratterizzata da pareti sottili, ma in termini generici può essere ridotta o controllata assottigliando le geometrie di stampa di un fattore che compensi l'eccesso di materiale introdotto dalla "sovraesposizione".

4 CONCLUSIONE

In questo report tecnologico è stata verificata la possibilità di impiegare resine ceramiche prodotte all'interno del progetto INSPIRATION, e caricate con polveri commerciali (zirconia), per la realizzazione di componenti con forme complesse come quelle richieste da dispositivi biocompatibili, come corone dentali. Il report tecnologico descrive dettagliatamente il processo di messa a punto dello *slurry*, e le proprietà reologiche necessarie per l'impiego di sospensioni ceramiche in stampa 3D. L'obiettivo è mantenere la viscosità dinamica della sospensione ad un valore inferiore a 3-5 Pa.s nell'intervallo 10-100 s⁻¹ per avere adeguate condizioni di stampabilità, questo è stato raggiunto attraverso una serie di passaggi nello sviluppo della sospensione ceramica:

- Determinazione del disperdente migliore attraverso la determinazione delle proprietà reologiche di *slurry* al 25 % v/v additivati con diversi disperdenti. Questo ha permesso di ridurre la scelta a due disperdenti (B-111 e B-145).
- Miscele a maggiore contenuto di ceramico (35 % v/v) presentano un comportamento di tipo non-newtoniano, di tipo *shear thinning* a bassi *shear rate*, che diventa *shear thickening* a *shear rate* superiori a 100 s⁻¹. Da queste analisi si è selezionato il B-145 come disperdente.
- Incremento del contenuto solido tramite preparazione di sospensioni a 40 % v/v, 42 % v/v e 45 % v/v di ceramico hanno permesso di identificare la preparativa con viscosità compatibile con la stampa DLP, e massimo contenuto di ceramico rispetto alla frazione di monomeri. Rispettivamente una concentrazione solida di polvere zirconia di 45 % v/v, disperdente 2.5 % m/m di B-145.
- Determinazione della quantità di foto-iniziatore necessario per l'ottenimento di una resina ceramica stampabile in DLP, tramite lo svolgimento di analisi foto-reologiche e misure di *curing depth*. Un quantitativo di TPO pari all'1 % m/m è sufficiente a stampare lo *slurry* a base di zirconia
- Definizione dei parametri di stampa. Tramite prove di stampa sono stati identificati i tempi di esposizione (20 s per base e 14.5 s per l'oggetto) e il *layer height* (26.5 μm).



UNIONE EUROPEA
Fondo Sociale Europeo
Fondo Europeo di Sviluppo Regionale



Attraverso le analisi TGA e test su pastiglie ottenute da pressatura uniassiale, sono stati definiti il ciclo di debinding e di sinterizzazione.

È stato, in fine, prodotto un dimostratore di progetto, ovvero una corona dentale di zirconia, tramite stampa DLP, dimostrando l'applicabilità della resina ceramica sviluppata per la produzione di manufatti ceramici con geometria complessa ed elevato dettaglio.

La zirconia stampata tramite DLP a seguito di sinterizzazione presenta una densità pari al 97.7% del valore teorico, leggermente inferiore a quanto ottenuto tramite formatura tradizionale (pressatura uniassiale), ma risulta morfologicamente e cristallo graficamente molto simile al riferimento.

Si può concludere che l'impiego di stampanti industriali, più performanti rispetto allo strumento presente i Laboratori ENEA di Faenza, sia in termini di dimensioni dell'area di stampa, che come intensità di luce e presenza di accessori dedicati alla gestione di resine molto viscosi, permetterebbe, a seguito di minimi aggiustamenti alla composizione della resina ceramica, consentire la realizzazione di piccoli lotti di produzione adatti all'impiego nell'ambito biomedicale.



- [1] I. L. de Camargo, M. M. Morais, C. A. Fortulan, and M. C. Branciforti, "A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization," *Ceramics International*, vol. 47, no. 9, pp. 11906–11921, May 2021, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2021.01.031.
- [2] Z. Wu *et al.*, "Research into the mechanical properties, sintering mechanism and microstructure evolution of Al₂O₃-ZrO₂ composites fabricated by a stereolithography-based 3D printing method," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 207, pp. 1–10, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2017.12.021.
- [3] K. Zhang *et al.*, "Photosensitive ZrO₂ suspensions for stereolithography," *Ceramics International*, vol. 45, no. 9, pp. 12189–12195, Jun. 2019, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2019.03.123.
- [4] Z. Wang, C. Huang, J. Wang, and B. Zou, "Development of a novel aqueous hydroxyapatite suspension for stereolithography applied to bone tissue engineering," *Ceramics International*, vol. 45, no. 3, pp. 3902–3909, Feb. 2019, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2018.11.063.
- [5] J. D. Schofield, "Extending the boundaries of dispersant technology," *Progress in Organic Coatings*, vol. 45, no. 2–3, pp. 249–257, Oct. 2002, doi: 10.1016/S0300-9440(02)00041-3.
- [6] S. Tanurdjaja, C. Tallon, P. J. Scales, and G. V. Franks, "Influence of dispersant size on rheology of non-aqueous ceramic particle suspensions," *Advanced Powder Technology*, vol. 22, no. 4, pp. 476–481, Jul. 2011, doi: 10.1016/J.APT.2011.04.011.
- [7] G. Ding, R. He, K. Zhang, M. Xia, C. Feng, and D. Fang, "Dispersion and stability of SiC ceramic slurry for stereolithography," *Ceramics International*, vol. 46, no. 4, pp. 4720–4729, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2019.10.203.

ENEA
Servizio Promozione e Comunicazione
www.enea.it

Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA - Centro Ricerche Frascati
novembre 2025