



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



DIPARTIMENTO
DI INGEGNERIA
DELL'INFORMAZIONE



DIPARTIMENTO
DI INGEGNERIA
INDUSTRIALE

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE**

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN
BIOINGEGNERIA**

**“BIOMATERIALI CaO-MgO-SiO₂ DA STEREOLITOGRAFIA DI
MISCELE PRECERAMICHE AVANZATE”**

Relatore: Prof. Enrico Bernardo

Correlatore: Dott. Hamada Elsayed

Laureanda: Laura Degli Agostini

ANNO ACCADEMICO 2021 – 2022

Data di laurea: 13 dicembre 2022

*‘Tu eri per me
la bestia più feroce
che si riesce a domare solamente sottovoce’*

Ringraziamenti

Mi è doveroso dedicare questo spazio del mio elaborato a tutti coloro che hanno contribuito alla realizzazione dello stesso.

Vorrei ringraziare in primis il Professor Enrico Bernardo per avermi dato la possibilità di lavorare all'interno dei laboratori come sua tesista, per la sua disponibilità, per la sua pazienza e per i preziosi consigli.

Mi è doveroso ringraziare anche il Dottor Hamada Elsayed, per il suo prezioso aiuto, per il tempo, la pazienza e la disponibilità messi a mia disposizione.

Vorrei ringraziare anche tutti i tesisti, i professori ed i dottorandi che lavorano ai laboratori da me frequentati, che hanno dimostrato sempre la loro disponibilità per fornirmi il loro aiuto.

Ringrazio poi tutti coloro che, in un modo o nell'altro, nel loro piccolo hanno contribuito alla realizzazione di questo elaborato, con un aiuto, con un consiglio o anche solo con una parola saputa dare al momento giusto.

Gli ultimi ringraziamenti vanno alla mia famiglia: un grazie di cuore va ai miei genitori, per avermi dato la possibilità di affrontare questo percorso, ma il ringraziamento più grande va a mio fratello Nicolò, che più di tutti ha saputo essere presente passo dopo passo in questo lungo cammino. Spero di avervi resi fieri di me.

Introduzione

Il seguente elaborato si prefigge l'obiettivo di presentare due diversi metodi per l'ottenimento di un materiale vetro-ceramico bifasico quale la wollastonite-diopside a partire dalla stereolitografia di miscele preceramiche avanzate.

Il primo metodo è caratterizzato dall'utilizzo di una miscela contenente polveri vetrose e l'aggiunta, in diverse quantità, del polimero preceramico H44. Le miscele, una volta stampate con differenti geometrie, vengono trattate termicamente in aria e quindi analizzate. Si analizzano per prime la risoluzione di stampa ed il mantenimento della struttura dopo il trattamento termico. L'ottenimento di buoni risultati per le caratteristiche appena citate è ostacolato rispettivamente dallo scattering causato dalle polveri in fase di stampa e dal processo di sinterizzazione in fase solida delle particelle vetrose durante il trattamento termico. Si misura quindi la porosità degli scaffold dopo la stampa e dopo il trattamento termico e, per la maggioranza dei casi, i valori sono risultati piuttosto soddisfacenti. Si analizzano inoltre gli spettri ottenuti dall'analisi XRD, che confermano l'ottenimento del materiale desiderato. Le prove meccaniche eseguite sui provini restituiscono dei buoni valori di resistenza a compressione e a flessione.

Il secondo metodo utilizzato nell'elaborato, applicato per la prima volta nella produzione di wollastonite-diopside, consiste nell'ottenimento del materiale appena citato a partire da un'emulsione contenente il polimero preceramico H44 e filler attivi quali sali di Na, Mg e Ca. I provini sono stampati con diverse geometrie e si analizza inoltre l'uso di due diversi tipi di resine fotosensibili. Si applicano agli scaffold due trattamenti termici differenti: uno viene eseguito in aria, mentre l'altro in azoto. Anche in questo caso viene valutata la risoluzione di stampa ed il mantenimento della forma in seguito al trattamento termico. Sono misurate le porosità dei provini stampati e trattati termicamente. Nel caso dei provini trattati in aria, la porosità persa in fase di stampa a causa della viscosità dell'emulsione viene totalmente recuperata durante il trattamento termico, grazie alla formazione di cricche sulla superficie del provino, che permettono alla porosità che

caratterizza la fase solida di essere interconnessa con la porosità aperta data dalla geometria della struttura. La porosità interconnessa si rivela essere una buona caratteristica se si considera la biocompatibilità del sistema, ma uno svantaggio per le proprietà meccaniche della struttura, che non raggiungono i valori dei provini creati a partire da miscele contenenti polveri vetrose. Considerando tuttavia i valori molto elevati di porosità, ci si ritiene soddisfatti dei risultati ottenuti. L'analisi XRD conferma l'ottenimento di wollastonite e diopside insieme alla formazione di una fase composta da silice cristallina, un materiale fragile e bioinerte.

Per quanto concerne i provini trattati in azoto, il migliore controllo nella fuoriuscita dei sottoprodotti gassosi permette l'ottenimento di provini meno criccati, dalle migliori proprietà meccaniche, comparabili con quelle dei provini ottenuti con il primo metodo presentato, ma con dei valori minori di porosità, che in questo caso non risulta essere interconnessa. L'analisi XRD conferma l'ottenimento di wollastonite e di diopside, con un'abbondante quantità di fase vetrosa amorfa e la presenza, in un solo caso, di CaO, sostanza dannosa per l'organismo in quanto capace di reagire con i fluidi corporei e creare un ambiente estremamente basico.

Indice

Ringraziamenti	iii
Introduzione	v
Indice	vii
1: Il tessuto osseo	1
1.1 Le cellule del tessuto osseo	2
1.2 Categorie di tessuto osseo e la loro organizzazione	3
1.3 Il processo di rimodellamento osseo	8
2: L'ingegneria tissutale	11
2.1 Requisiti per la creazione di uno scaffold per applicazioni strutturali di ingegneria del tessuto osseo	15
3: I materiali bioceramici	19
3.1 I fosfati di calcio	21
3.1.1 L'idrossiapatite (HA)	22
3.1.2 Il trifosfato di calcio	24
3.1.3 Il fosfato di calcio bifasico (BCP) ed il cemento calcio fosfatico (CPC)	24
3.2 I vetri bioattivi	25
3.2.1 Il Bioglass® 45S5 e altri biovetri silicatici	26
3.2.2 I vetri fosfatici	30
3.2.3 I vetri boratici	31
3.3 I vetro-ceramici bioattivi	31

3.3.1	Vetro-ceramici disponibili in commercio	32
3.3.2	Materiali vetro-ceramici silicatici	35
4:	Metodi tradizionali di produzione dei materiali ceramici	43
4.1	Formazione della miscela	43
4.2	I processi di formatura	45
4.2.1	Formatura a secco	46
4.2.2	Formatura plastica	47
4.2.3	Formatura in colata	48
4.3	Essiccazione	48
4.4	Trattamento termico	49
4.4.1	Sinterizzazione allo stato solido	51
4.4.2	Sinterizzazione in presenza di fase liquida	53
4.4.3	Sinterizzazione per flusso viscoso	54
4.4.4	Considerazioni sulla temperatura di sinterizzazione	54
5:	Materiali ceramici derivanti da processo sol-gel	57
5.1	Microstrutture ottenibili	59
5.2	Formatura dei materiali	60
5.3	Applicazioni principali del metodo	62
5.4	Step del processo sol-gel	64
5.4.1	Creazione della soluzione e reazioni chimiche	65
5.4.2	Gelificazione ed invecchiamento	68
5.4.3	Essiccazione del gel	70
5.4.4	Processo termico	72
6:	Materiali ceramici derivanti da precursore polimerico	75
6.1	I polimeri preceramici	79
6.2	L'aggiunta di filler	85
6.2.1	I filler passivi o inerti	86
6.2.2	I filler attivi	88

6.2.3 I filler vetrosi o fusibili	90
6.2.4 I filler sacrificali	91
6.3 Il trattamento di indurimento ed il trattamento termico	91
7: La manifattura additiva	95
7.1 Le tecniche dirette	95
7.2 Le tecniche indirette	96
7.2.1 Tecniche basate sull'estrusione di una pasta ceramica o di un legante	97
7.2.2 Tecniche basate su fusione di un letto di polveri	98
7.2.3 Tecniche basate sulla stereolitografia	99
8: Materiali e metodi	107
8.1 Materiali utilizzati	107
8.1.1 Miscela con polveri di vetro	107
8.1.2 Emulsioni con sali disciolti	108
8.2 Strumentazione utilizzata	111
8.2.1 Miscelatore	111
8.2.2 Sonicatore ad ultrasuoni	112
8.2.3 Miscelatore magnetico	113
8.2.4 Stampante DLP	114
8.2.5 Forni utilizzati per il trattamento termico	115
8.2.6 Stereomicroscopio ottico	116
8.2.7 Picnometro	117
8.2.8 Diffrattometro a raggi X	118
8.2.9 Microscopio SEM	119
8.2.10 Pressa per la prova a compressione	119
8.3 Procedura sperimentale	120
8.3.1 Preparazione delle miscele contenenti polveri vetrose	120
8.3.2 Preparazione delle emulsioni contenenti sali precursori	121
8.3.3 Stampa dei provini	123

8.3.4	Trattamento termico dei provini	127
8.4	Caratterizzazione dei provini	130
8.4.1	Misurazioni di porosità	130
8.4.2	Misurazioni di resistenza a compressione	132
8.4.3	Analisi XRD	134
9:	Risultati	137
9.1	Miscele BR, BR1 e BR2 stampate con modello GM90	137
9.2	Miscele BR1 e BR2 stampate con modello GZ90	147
9.3	Miscele BR1 e BR2 stampate con modello GA90	152
9.4	Emulsione SNa2 stampata con modello DC	157
9.5	Emulsioni SNa2 e SNa2RED stampate con modello GM90	163
9.6	Emulsione SNa2RED stampata con modello MAX	168
9.7	Emulsione SNa2 stampata con modello DC e trattata in azoto	172
9.8	Emulsione SNa2 stampata con modello MAX e trattata in azoto	176
Conclusioni	197
Bibliografia	201

Capitolo 1

Il tessuto osseo

(Per i riferimenti bibliografici, se non specificati, fare riferimento agli indici [7], [11], [31], [32])

Il tessuto osseo fa parte del gruppo dei tessuti connettivi ed è caratterizzato da una matrice extracellulare particolarmente solida e resistente, che garantisce una elevata resistenza alla compressione, alla trazione e alla torsione. La particolare durezza della matrice è data dalla sua parziale natura inorganica: oltre all'abbondante sostanza amorfa e alle diverse biomolecole che caratterizzano la matrice extracellulare dei tessuti connettivi, è presente anche una parte inorganica, formata da minerali, fosfati di calcio e magnesio. Si può affermare che la matrice è costituita dalla parte organica per il 35% e per il rimanente 65% dalla parte inorganica. La parte organica fornisce al tessuto le caratteristiche di resistenza e di elasticità, mentre la componente inorganica fornisce ad esso le caratteristiche di consistenza e di rigidità. Naturalmente, oltre alla matrice extracellulare, che, come per tutti i tessuti connettivi, compone la maggioranza del tessuto, sono presenti anche diversi tipi di cellule, tutte provenienti dalle cellule staminali mesenchimali: osteoblasti, osteociti, osteoclasti e cellule osteoprogenitrici.

Il tessuto osseo presenta una particolare organizzazione, sia dal punto di vista microstrutturale che dal punto di vista macro-strutturale. Questa particolare organizzazione permette al tessuto di essere sia resistente e duro, sia molto leggero.

Le funzioni del tessuto osseo sono le seguenti:

- Funge da impalcatura per il tessuto muscolare. Insieme i tessuti formano l'apparato muscolo-scheletrico, anche chiamato apparato locomotore;
- Protegge i visceri. Questa funzione è eseguita in particolar modo dalla cassa toracica e dal cranio;
- Offre delle inserzioni per l'attacco dei muscoli;
- Contiene il midollo osseo emopoietico, all'interno del quale sono presenti le cellule in grado di differenziare in tutti i tipi cellulari presenti all'interno del sangue e del tessuto osseo stesso;
- È un'importante riserva di calcio per il corpo.

Si presenteranno ora le cellule che formano il tessuto osseo. Si prosegue poi con la descrizione della matrice extracellulare ossea, quindi con la descrizione delle organizzazioni micro e macro-strutturali del tessuto.

1.1 Le cellule del tessuto osseo

Si hanno, all'interno del tessuto osseo, diversi tipi cellulari coesistenti, che sono: cellule osteoprogenitrici, osteoblasti, osteociti ed osteoclasti. Si precisa che dalle cellule osteoprogenitrici derivano gli osteoblasti, dai quali, a loro volta, derivano gli osteociti.

Le cellule osteoprogenitrici sono il risultato della differenziazione delle cellule staminali mesenchimali, presenti all'interno del midollo osseo e dalle quali derivano anche le cellule che fanno parte del sangue. Le cellule osteoprogenitrici, oltre ad essere in grado di proliferare, sono in grado di differenziare ulteriormente in osteoblasti una volta che vengono attivate mediante determinati stimoli biologici, come fattori di crescita e di differenziamento. Queste cellule si trovano nel periostio e nell'endostio delle ossa.

Gli osteoblasti, come affermato in precedenza, sono il prodotto della differenziazione delle cellule osteoprogenitrici e sono responsabili della sintesi di nuovo tessuto osseo, sia della parte organica (sintetizzando proteine come collagene di tipo 1, osteocalcina, osteopontina, sialoproteina dell'osso e così via) che della parte inorganica. Sono cellule voluminose dalla forma globulare, altamente polarizzate con un citoplasma basofilo. Gli osteoblasti, inoltre, sono i precursori degli osteociti. Terminata la fase di deposizione di nuovo tessuto osseo, gli osteoblasti rimangono intrappolati all'interno della matrice

mineralizzata da essi prodotta e lì diventano osteociti. Quest'ultimo tipo cellulare esegue la funzione di mantenimento della matrice del tessuto osseo. Gli osteociti presentano una forma stellata, con dei prolungamenti citoplasmatici che si dipanano a partire dal corpo cellulare. Questi prolungamenti attraversano i canalicoli che collegano le lacune, all'interno delle quali risiedono gli osteociti, mettono in contatto tutte le cellule tra di loro mediante delle giunzioni comunicanti e collegano le cellule con i capillari sanguigni, permettendo gli scambi di gas, sostanze nutritive e prodotti metabolici.

Gli osteoclasti hanno un'origine differente rispetto alle cellule descritte fino ad ora: essi non provengono dalle cellule osteoprogenitrici, ma sono il prodotto della fusione di cellule monocitiche; sono, per questo motivo, cellule plurinucleate di dimensioni notevoli. La funzione degli osteoclasti è legata al processo di riassorbimento del tessuto osseo. Durante le fasi iniziali di questo processo, l'osteoclasto aderisce alla superficie del tessuto osseo da riassorbire. La regione a cui la cellula ha aderito è soggetta ad un'erosione dovuta all'ambiente a basso pH creato dall'osteoclasto attraverso l'azione di diversi enzimi, che porta alla dissoluzione della componente inorganica del tessuto osseo e alla fagocitosi esercitata dalle cellule osteoclastiche nei confronti degli osteociti presenti all'interno del tessuto osseo che viene riassorbito. L'attività di riassorbimento esercitata dall'osteoclasto porta alla formazione di una lacuna, definita lacuna di Howship. Una volta formata questa lacuna, l'osteoclasto si distacca dalla superficie del tessuto e migra in un'altra zona della superficie ossea per riassorbire ulteriore tessuto osseo.

1.2 Categorie di tessuto osseo e la loro organizzazione

Si passa ora alla descrizione dei diversi tipi di tessuto osseo e della loro organizzazione. È possibile dividere il tessuto osseo in due categorie fondamentali: osso immaturo e osso maturo, che si distinguono nella microstruttura. Il tessuto osseo maturo è caratterizzato da una matrice extracellulare formata da lamelle. La lamella è una disposizione caratteristica delle fibre di collagene, a cui aderiscono i cristalli di idrossiapatite carbonata. Nella lamella le fibre si dispongono in modo ordinato e parallelo tra di loro a formare uno strato. Si ha poi la sovrapposizione degli strati di fibre di collagene, che porta alla formazione della lamella. Il tessuto osseo immaturo, invece, non presenta

un'organizzazione lamellare della matrice extracellulare. In questo caso, le fibre di collagene, a cui hanno aderito i cristalli di idrossiapatite possono essere intrecciate tra di loro a formare una rete molto densa oppure essere poste in modo parallelo l'una all'altra, anche se quest'ultima disposizione delle fibre è molto rara all'interno del corpo umano. L'osso immaturo con fibre di collagene intrecciate tra loro è presente nelle prime fasi di sviluppo prenatale ma anche nell'individuo adulto in zone soggette ad una recente deposizione di nuova matrice ossea.

Si presterà maggiore attenzione all'osso maturo, che compone la maggioranza del tessuto osseo di un individuo adulto. Quest'ultimo può essere ulteriormente suddiviso nelle due categorie di tessuto osseo ben conosciute, ovvero: tessuto osseo compatto (anche definito corticale) e tessuto osseo spugnoso (anche definito trabecolare).

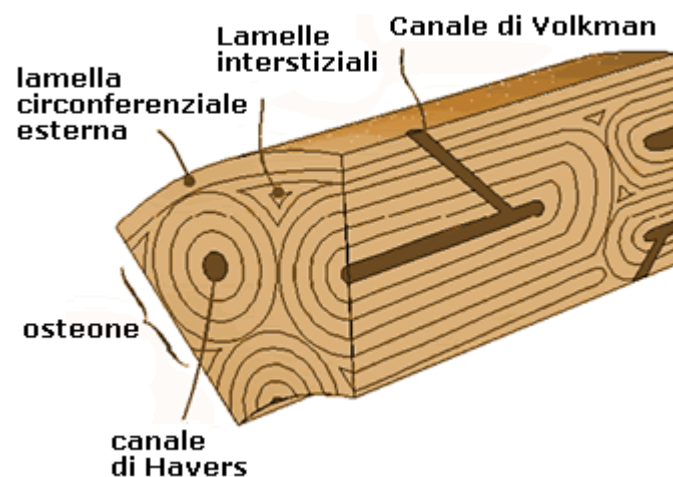


Figura 1.1 *Rappresentazione schematica dell'osso compatto o corticale. [24]*

Nel tessuto osseo compatto o corticale, le lamelle attraverso le quali sono ordinatamente disposte le fibre di collagene, si organizzano in strati concentrici, dando vita ad una struttura chiamata osteone. Un numero di osteoni che varia da 4 a 30 si dispone attorno ai canali di Havers, ovvero dei canali attraverso cui passano due vasi capillari ed un nervo. I canali di Havers comunicano tra di loro mediante dei piccoli canali posti in direzione trasversale rispetto ai primi, chiamati canali di Volkmann. In tutti gli spazi tra i diversi osteoni è presente tessuto osseo maturo, nel quale le lamelle non si organizzano in alcun modo le une con le altre.

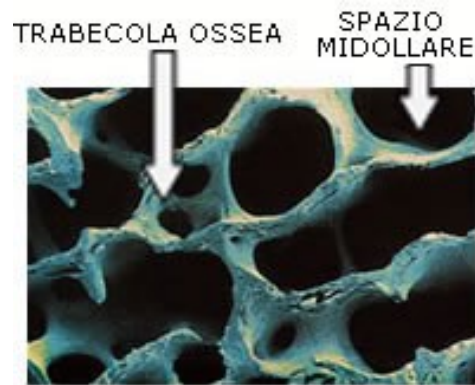


Figura 1.2 Rappresentazione del tessuto osseo trabecolare. [24]

Nel tessuto osseo spugnoso o trabecolare, le lamelle formano le trabecole. Le trabecole consentono all'osso di essere leggero ma al tempo stesso resistente. A seconda della direzione preferenziale di carico a cui è sottoposto regolarmente l'osso, il rimodellamento osseo fa sì che sia presente una rete trabecolare più fitta e con trabecole più spesse ove i carichi sono maggiormente intensi garantendo un'ottimizzazione strutturale che permette di ottenere i più alti valori di resistenza a compressione, flessione e trazione con il minore peso possibile.

Properties	Cortical Bone	Trabecular Bone
E_x (MPa)	9753.3	3969.8
E_y (MPa)	9753.3	3969.8
E_z (MPa)	16255.6	6616.3
G_{xy} (MPa)	2835.7	2835.7
G_{yz} (MPa)	4063.9	4063.9
G_{zx} (MPa)	4063.9	4063.9
ν_{xy}	0.4	0.4
ν_{yz}	0.25	0.25
ν_{zx}	0.25	0.25

Tabella 1.1 Valori di modulo di Young (E), modulo di taglio (G) e modulo di Poisson (ν) lungo le tre direzioni per osso trabecolare e corticale.

Sono riportate due tabelle contenenti rispettivamente i valori del modulo di Young, del modulo di taglio e del modulo di Poisson lungo le tre direzioni x,y e z, dove z rappresenta la direzione longitudinale, lungo cui è sottoposto il carico, mentre x e y sono le direzioni trasversali a z (**Tabella 1.1**) ed i valori di resistenza a compressione, a trazione e al taglio dell'osso corticale (**Tabella 1.2**). I valori sono ricavati da uno studio eseguito da Solorzano e colleghi, nel quale viene caratterizzato l'osso corticale e trabecolare del femore [31].

Yield Limits (MPa)	Cortical Bone
σ_z^T	35.5
σ_x^T, σ_y^T	21.3
σ_z^C	71.1
σ_x^C, σ_y^C	42.6
σ_{xy}	10.7
σ_{yz}, σ_{zx}	17.8

Tabella 1.2 Valori di resistenza a compressione, a trazione e a taglio dell'osso corticale.

Si può affermare che il tessuto osseo presenta un comportamento viscoelastico, con differenze nella rigidità tra tessuto osseo corticale e tessuto osseo trabecolare. Il tessuto osseo corticale è il tessuto più rigido, come si può ben immaginare, mentre il tessuto osseo trabecolare è meno rigido. Si può affermare inoltre che la rigidità del tessuto trabecolare dipende dalla sua porosità.

Si sottolinea inoltre che le proprietà meccaniche ed i valori dei moduli elastici, di taglio, di Poisson e della resistenza a compressione, a trazione e taglio variano a seconda della localizzazione del tessuto osseo all'interno del corpo, della direzione del carico, della velocità e della durata di applicazione dello stesso, ma anche a seconda dell'individuo e delle sue caratteristiche, come: sesso, età, particolari patologie (osteoporosi e così via) e livello di idratazione.

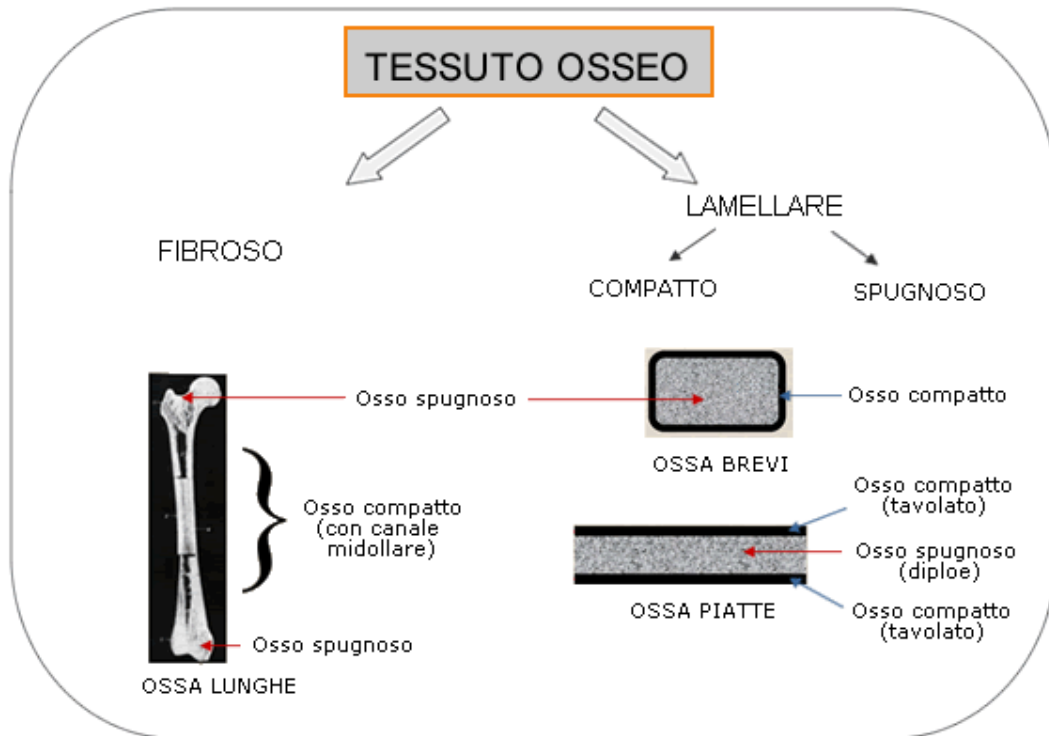


Figura 1.3 In alto si ha uno schema delle diverse categorie di tessuto osseo, in basso si ha una rappresentazione dei tre tipi di ossa che compongono il corpo umano. [24]

Per quanto concerne la localizzazione del tessuto osseo trabecolare e corticale è doveroso fare una prima suddivisione delle ossa in base alla loro morfologia. Si hanno ossa lunghe, ossa piatte ed ossa brevi.

Le ossa lunghe presentano una lunghezza molto maggiore rispetto alle altre due dimensioni; le ossa piatte presentano uno spessore molto minore rispetto alla lunghezza e alla larghezza, le ossa brevi non presentano una dimensione rilevante rispetto alle altre. Le ossa lunghe sono divise in diafisi ed epifisi. La diafisi costituisce la parte allungata, mentre le epifisi sono le due estremità dell'osso. La diafisi è composta da un rivestimento esterno formato da tessuto osseo compatto, che circonda la cavità midollare, formata da tessuto osseo trabecolare e all'interno della quale è conservato il midollo osseo. Le epifisi sono anch'esse formate da un rivestimento esterno piuttosto sottile di osso corticale, che racchiude all'interno osso trabecolare. Le ossa piatte presentano una struttura simile all'epifisi: all'interno è presente dell'osso trabecolare, racchiuso dall'osso corticale.

Altre due componenti importanti che caratterizzano le ossa lunghe sono il periostio e l'endostio. Le ossa lunghe, infatti, presentano le superfici esterna e interna di osso corticale ricoperte di tessuto connettivo denso. La superficie esterna è ricoperta dal periostio, mentre la superficie interna è ricoperta dall'endostio. Entrambi i rivestimenti sono caratterizzati da proprietà osteogeniche, ovvero contengono cellule osteoprogenitrici che, come spiegato in precedenza, sono in grado di differenziarsi in osteoblasti.

1.3 Il processo di rimodellamento osseo

Il processo di rimodellamento osseo avviene durante tutto il corso della vita dell'individuo e consiste in un riassorbimento, operato dagli osteoclasti, seguito dalla deposizione di nuova matrice da parte degli osteoblasti. Questo processo opera una riorganizzazione sia microstrutturale che macro-strutturale del tessuto, che porta ad un'ottimizzazione della sua configurazione, in modo tale da permettere l'ottimale supporto del carico. Il rimodellamento è possibile grazie alla capacità delle cellule del tessuto di percepire le variazioni di carico a cui sono sottoposte e di produrre sostanze in grado di attivare i processi di riassorbimento e di deposizione. In condizioni fisiologiche la quantità di osso riassorbito eguaglia la quantità di osso che viene depositato. Il rimodellamento segue le condizioni di carico a cui è sottoposto l'osso stesso e regola il riassorbimento e la deposizione a seconda di esse: se l'osso subisce un aumento di carico rispetto alla condizione fisiologica, allora la deposizione di nuovo tessuto sarà maggiore rispetto al riassorbimento, in modo tale che il carico possa essere distribuito su una maggiore quantità di tessuto, riportando i suoi valori alle condizioni fisiologiche. Al contrario, se l'osso subisce una diminuzione di carico allora sarà l'assorbimento del tessuto ad essere maggiore rispetto alla deposizione. In questo modo il carico è distribuito su una minore quantità di tessuto, permettendo di ritornare ai valori caratteristici delle condizioni fisiologiche. Si sottolinea inoltre che la deposizione di nuovo tessuto segue le direzioni di carico principali a cui l'osso è soggetto: sarà depositata una maggiore quantità

di matrice laddove l'osso è più caricato ed una minore quantità laddove l'osso è sottoposto a carichi più leggeri.

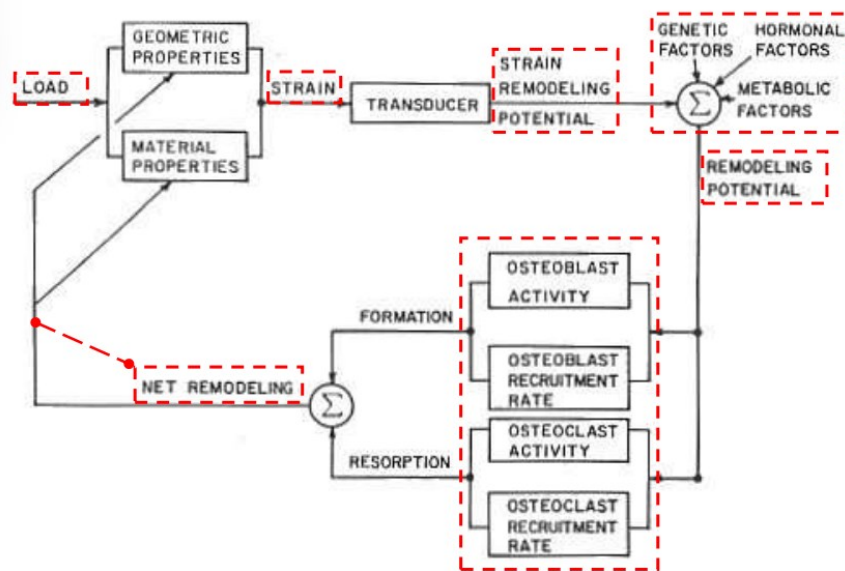


Figura 1.4 Schema del rimodellamento osseo, con le modalità di valutazione della variazione del carico a cui è sottoposto il tessuto ed i meccanismi che regolano l'assorbimento e la deposizione.

Si sottolinea che il processo di rimodellamento osseo è differente rispetto al processo di modellamento osseo, che invece avviene solo durante il periodo della crescita (dura all'incirca 18 anni) o a seguito di una frattura, fino alla sua completa guarigione (dura all'incirca un anno).

Si mostra in **Figura 1.4** uno schema riassuntivo del meccanismo di rimodellamento osseo.

Capitolo 2

L'ingegneria tissutale

In questo capitolo si fornisce la definizione generale di biomateriale e si valutano poi quali sono le caratteristiche ideali che dovrebbero caratterizzare uno scaffold per applicazioni strutturali relative al tessuto osseo.

(Per i riferimenti bibliografici, si faccia riferimento agli indici [10], [11], [16] della bibliografia)

La definizione di biomateriale è evoluta nel tempo, insieme all'evoluzione dei biomateriali stessi. La prima definizione di biomateriale venne data nel 1974, e afferma che *'un biomateriale è una sostanza inerte, [...], progettata per l'impianto o l'incorporazione con un sistema vivente'*. [11] È evidente che, con l'introduzione dei materiali biodegradabili e bioattivi, risultò necessario aggiornare la definizione, in modo tale da comprendere anche le ultime innovazioni in campo biomedico. Nel 1982 la definizione venne aggiornata, affermando che è possibile definire come biomateriale *'ogni sostanza o combinazioni di sostanze [...] di origine sintetica o naturale, che può essere impiegata per qualsiasi periodo di tempo, da sola o come parte di un sistema che tratta, aumenta o sostituisce un qualsiasi tessuto, organo o funzione del corpo'*. [11] Quest'ultima definizione ha subito ulteriori aggiornamenti nel corso del tempo. Al giorno d'oggi è possibile definire un biomateriale come *'un materiale sintetico progettato per uso prolungato a contatto con mezzi biologici, minimizzando le eventuali reazioni avverse da parte dell'organismo'*. [11]

È possibile dividere i biomateriali in molte categorie differenti. Una prima divisione, per esempio, può essere adoperata a seconda della natura del biomateriale. Si hanno quindi biomateriali sintetici, quindi prodotti dall'uomo, e biomateriali naturali, quindi già presenti in natura. I materiali sintetici possono poi dividersi a seconda della loro natura chimica in materiali metallici (ferrosi e non ferrosi), materiali ceramici, materiali

polimerici e materiali compositi, formati dall'unione di due o più materiali di natura differente.

I biomateriali possono poi essere suddivisi a seconda dell'effetto che il contatto con l'organismo provoca su di essi. Si distinguono quindi materiali biostabili, ovvero materiali che non sono soggetti a trasformazioni chimiche o fisiche quando sono posti a contatto con l'organismo, e materiali biodegradabili, ovvero materiali che, una volta posti a contatto con i tessuti biologici, variano la loro natura chimica e fisica e degradano con diverse velocità, rilasciando i prodotti di degradazione nel sistema biologico. Si noti che, affinché un biomateriale possa essere considerato biocompatibile, è necessario che i prodotti di degradazione non provochino effetti tossici nei confronti dell'organismo oppure, che la tossicità causata sia minima ed accettabile.

Un'ultima classificazione dei biomateriali è eseguita a seconda dell'effetto che il biomateriale ha nei confronti dell'organismo. Si hanno quindi materiali bioinerti, biotossici, bioattivi e biorisorbibili. I materiali bioinerti sono caratterizzati dall'inerzia nei confronti dell'ambiente biologico, ciò significa che non provocano alcuna reazione da parte di quest'ultimo. È doveroso affermare, tuttavia, che nessun biomateriale, una volta posto a contatto con l'organismo, è in grado di essere totalmente bioinerte: è sempre presente una minima reazione da parte del corpo e, nel caso dei materiali definiti bioinerti, è volta a isolare il materiale dal resto del corpo formando una capsula fibrotica che dovrà essere caratterizzata da uno spessore minimo. I materiali biotossici, come si può comprendere dal nome, non possono essere utilizzati come biomateriali, a causa della reazione che viene provocata nei confronti dell'organismo, che comprende tossicità (locale o sistemica), un'eccessiva infiammazione e la formazione di una spessa capsula fibrotica, che provoca fastidio e dolore. I materiali bioattivi sono in grado di provocare una risposta da parte dell'organismo a seguito del contatto tra questi. La reazione è considerata in questo caso benefica e porta all'integrazione del biomateriale con l'organismo, senza effetti tossici o un'eccessiva infiammazione. I materiali biorisorbibili, infine, sono materiali che sono capaci di degradare con una certa velocità una volta posti a contatto con l'organismo, senza che i prodotti di degradazione provochino alcun effetto negativo nei confronti dell'organismo ospitante.

Come già affermato in precedenza, i biomateriali hanno subito un'importante evoluzione. Questa grande classe si è ampliata nel tempo, comprendendo materiali di diversa natura e con diverse capacità di interagire con l'organismo. Si opera a questo proposito una distinzione dei biomateriali in tre diverse generazioni. Avremo quindi biomateriali di prima, di seconda e di terza generazione. Si presenta in **Figura 2.1** una piccola mappa temporale, nella quale sono evidenziati i passi salienti dell'evoluzione dei biomateriali, dai loro primi utilizzi fino ai giorni nostri.

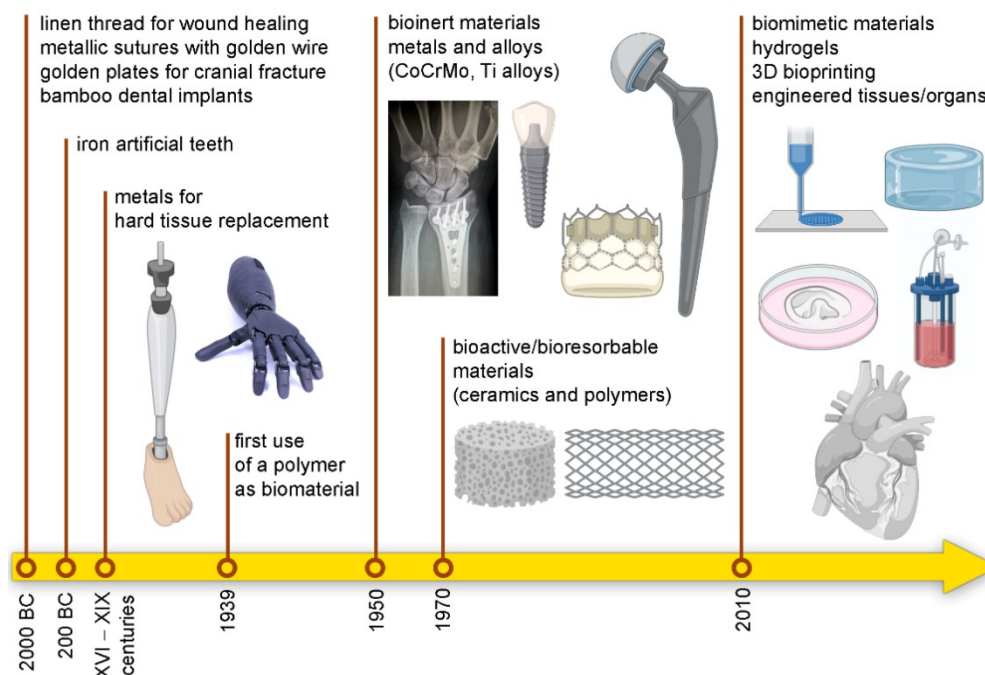


Figura 2.1 Mappa temporale raffigurante l'evoluzione dei biomateriali nel tempo. [33]

I biomateriali di prima generazione sono tutti caratterizzati dall'essere bioinerti. Questi materiali, utilizzati in particolare per la costruzione di impianti protesici, dovevano mimare le caratteristiche meccaniche del tessuto che andavano a sostituire, dovevano essere inerti e non dovevano provocare alcuna tossicità nei confronti dell'organismo. I biomateriali di prima generazione, in ogni caso, presentavano dei limiti in quanto l'inerzia non implica necessariamente la biocompatibilità del materiale stesso: l'organismo spesso rispondeva all'impianto attraverso reazioni infiammatorie, la formazione di una spessa

capsula fibrotica attorno all'impianto e, di conseguenza, una scarsa integrazione dell'impianto al tessuto circostante.

La seconda generazione di biomateriali segna un'importante svolta nel concetto stesso di biomateriale: non si ricerca più la bioinerzia, ma la bioattività, ovvero la capacità di integrarsi al tessuto circostante, senza provocare reazioni negative. A questa generazione di materiali appartengono materiali ceramici come idrossiapatite, i vetri bioattivi, i fosfati di calcio, i vetro-ceramici, i metalli porosi e polimeri naturali come collagene, colla fibrinica, acido ialuronico, chitosano, alginati.

La terza generazione di biomateriali rappresenta un ulteriore passo in avanti rispetto alla seconda generazione: si passa infatti da un approccio volto a sostituire il materiale, che caratterizza non solo la seconda, ma anche la prima generazione di biomateriali, ad un approccio che ha l'obiettivo di rigenerare il tessuto. Il concetto di rigenerazione tissutale comprende sia l'integrazione del biomateriale all'organismo sia la sua degradazione nel tempo, in modo da far spazio al tessuto rigenerato dal corpo. Per permettere la rigenerazione tissutale, il biomateriale deve essere in grado di favorire l'adesione, la proliferazione e la differenziazione delle cellule facenti parte il tessuto biologico.

I biomateriali di terza generazione promuovono la rigenerazione tissutale attraverso due metodi differenti. Si può infatti sfruttare il biomateriale per la rigenerazione tissutale in situ: ciò significa che il biomateriale è impiantato all'interno dell'organismo e lì è in grado di attivare dei meccanismi cellulari che portano alla rigenerazione tissutale. Il secondo approccio, invece, utilizza i biomateriali di terza generazione per produrre scaffold che vengono seminati con determinati tipi cellulari. Gli scaffold e le cellule favoriranno la rigenerazione tissutale una volta impiantati all'interno dell'organismo o una volta posti in specifici bioreattori, che simulano le particolari condizioni a cui sono sottoposte le cellule del tessuto da rigenerare.

I biomateriali innovativi progettati oggi appartengono alla terza generazione. Un miglioramento di questi biomateriali consentirebbe l'inizio della quarta generazione. La quarta generazione consentirebbe di fornire biomateriali adatti allo specifico scenario clinico in cui devono agire. Si presenta un esempio con gli scaffold di biomateriali ceramici per applicazioni strutturali di ingegneria del tessuto osseo. Al giorno d'oggi gli scaffold prodotti sono adatti ad applicazioni strutturali in casi in cui manca tessuto osseo

a causa di fratture, asportazione di tessuto tumorale o osteoporosi. La quarta generazione di questo tipo di biomateriali dovrebbe consentire di creare scaffold per applicazioni strutturali specificatamente progettati per il singolo paziente: lo scaffold progettato per un paziente a cui è asportato tessuto osseo a causa di un tumore avrà caratteristiche differenti rispetto a quello progettato per un paziente a cui manca tessuto osseo a causa di una frattura.

Nel presente elaborato si valuta la produzione di scaffold per applicazioni strutturali di ingegneria del tessuto osseo, creati con biomateriali che possono essere considerati di seconda o terza generazione, ovvero biomateriali vetro-ceramici. Si desidera quindi descrivere quali dovrebbero essere le caratteristiche principali caratterizzanti lo scaffold ideale per questa particolare applicazione.

2.1 Requisiti per la creazione di uno scaffold per applicazioni strutturali di ingegneria del tessuto osseo

L'ingegneria tissutale dell'osso, definita in inglese *bone tissue engineering*, ha come obiettivo la riparazione del tessuto osseo danneggiato da una frattura o malato attraverso l'uso di strutture in grado di supportare i carichi a cui è sottoposto il tessuto.

Queste strutture, chiamate scaffold saranno costruite con dei biomateriali di seconda o di terza generazione, ovvero in grado di favorire l'integrazione dello scaffold al tessuto osseo e, possibilmente, di degradare lasciando spazio alla sintesi di nuovo tessuto. Si vedranno ora quali devono essere le proprietà dello scaffold ideale per applicazioni di *bone tissue engineering*.

Come già affermato, lo scaffold dovrebbe possedere le caratteristiche di biodegradabilità. La biodegradabilità risulta un grande vantaggio perché non rende necessarie delle ulteriori operazioni chirurgiche di revisione dell'impianto in quanto quest'ultimo degrada e lascia spazio al tessuto osseo naturale. Per permettere la sintesi di nuova matrice, lo scaffold dovrà essere in grado di favorire l'adesione, la proliferazione e la differenziazione delle cellule del tessuto osseo. L'insieme di queste proprietà viene chiamato osteoconduttività. Si sottolinea, inoltre, che la velocità di degradazione dello

scaffold dovrà essere il più simile possibile alla velocità di rigenerazione del tessuto. Per favorire l'adesione cellulare ed una sintesi del tessuto omogenea attorno a tutto l'impianto, la superficie di quest'ultimo dovrà possedere delle caratteristiche superficiali che mimino il più possibile la microstruttura del tessuto osseo.

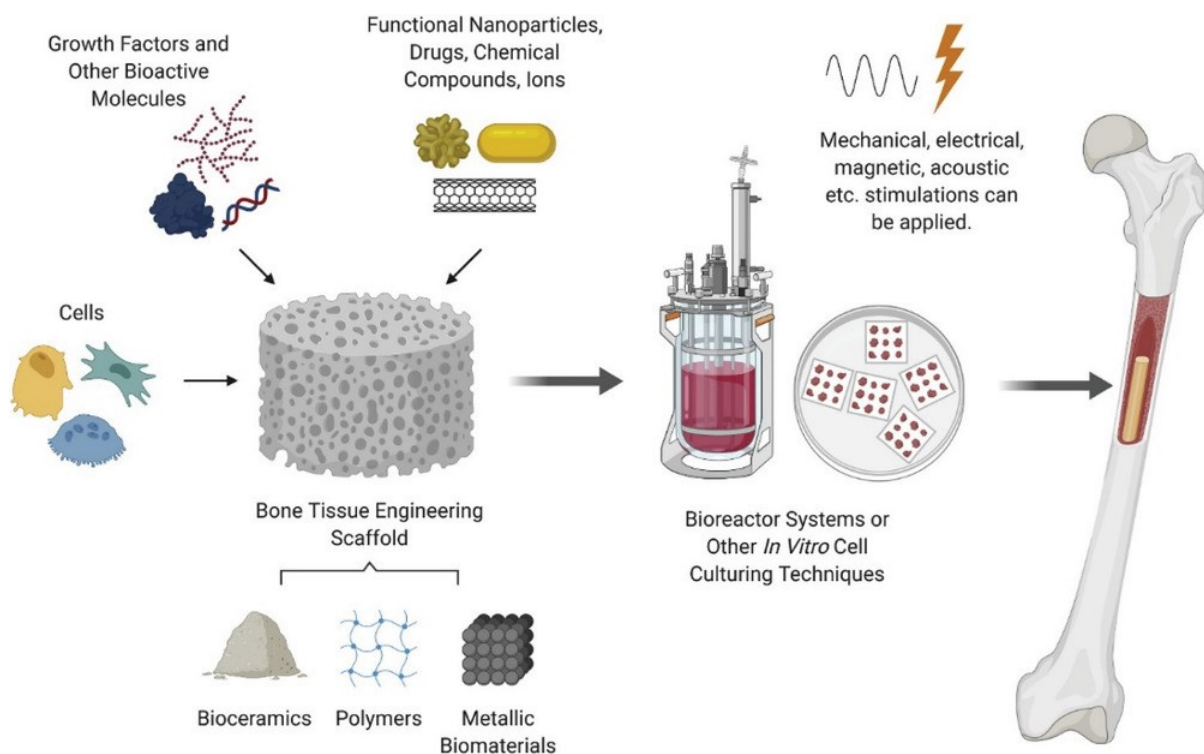


Figura 2.2 Schema riassuntivo delle metodologie applicate nella bone tissue engineering. [8]

Si considerano ora le caratteristiche meccaniche dello scaffold. Le proprietà meccaniche e strutturali dovranno imitare quelle del tessuto osseo. È importante che il modulo di Young sia comparabile al modulo di Young del tessuto osseo, in modo tale da evitare fenomeni di stress shielding. Questo fenomeno avviene quando si ha una differenza elevata in termini di moduli elastici tra impianto e tessuto osseo circostante: se il modulo di Young dell'impianto è di molto superiore rispetto al modulo elastico del tessuto osseo, il carico applicato al sistema composto dai due verrà sopportato dal materiale più rigido. Il tessuto osseo, risentendo di un carico minore rispetto alla condizione fisiologica, diminuirà la sua densità durante il processo di rimodellamento osseo, diventando quindi sempre più fragile e sempre meno in grado di supportare il carico effettivo a cui verrebbe

sottoposto una volta degradato l'impianto. Vista la biodegradabilità del materiale, inoltre, è importante considerare che le proprietà meccaniche dello scaffold variano con il proseguimento della sua degradazione. È necessario assicurarsi che la variazione delle proprietà meccaniche e strutturali consenta in ogni caso di eseguire la funzione di supporto del carico. Si sottolinea, inoltre, che le caratteristiche di rigidità del materiale controllano in parte l'adesione e la proliferazione cellulare, ciò significa che materiali con diverse rigidità possono stimolare la crescita di nuovo tessuto con differenti intensità. Una caratteristica fondamentale da considerare è la porosità dello scaffold. Quest'ultima, infatti permette alle cellule e ai fluidi fisiologici di diffondere all'interno dello stesso, portando alla sintesi di tessuto a contatto con tutte le superfici dello scaffold e ad una degradazione omogenea e permettendo il passaggio dei vasi sanguigni e delle sostanze di scarto e nutritive. Lo scaffold ideale dovrebbe presentare valori di porosità che raggiungono il 90%. È fondamentale, tuttavia, considerare anche la dimensione dei pori e la loro interconnessione. Una dimensione eccessivamente ridotta, per esempio, non consentirebbe alle cellule di avere una sufficiente disponibilità di sostanze nutritive, causando condizioni di ipossia. Delle dimensioni dei pori maggiori consentirebbero alle cellule di avere una maggiore area superficiale, quindi un maggiore spazio per aderire e proliferare, oltre ad una maggiore disponibilità di sostanze nutritive. L'interconnessione dei pori è particolarmente importante per la determinazione del valore di permeabilità dello scaffold; si preferiscono strutture dai pori interconnessi, ovvero caratterizzate da porosità aperta. La dimensione dei pori dovrebbe essere compresa in un intervallo che va dai 10 ai 500 μm . Bisogna considerare, però, che delle elevate porosità sono deleterie per le caratteristiche meccaniche dello scaffold: maggiore è la porosità e maggiori sono le dimensioni dei pori, minori saranno le proprietà meccaniche della struttura prodotta. È importante sottolineare che le proprietà qui descritte, in particolare porosità, permeabilità, caratteristiche meccaniche e capacità bioattive sono tra di esse collegate. Un'elevata porosità, correlata ad un'elevata interconnessione dei pori, risulta in un'elevata permeabilità, in minori caratteristiche meccaniche in termini di rigidità della struttura, in una maggiore area superficiale, che a sua volta promuove una maggiore adesione cellulare, sinonimo di bioattività.

Gli ultimi due prerequisiti che caratterizzano lo scaffold ideale riguardano la possibilità di fabbricare delle strutture caratterizzate da geometrie anche molto complesse, che siano in grado di adattarsi perfettamente alla particolare geometria di un difetto osseo paziente-specifico. Le strutture create, oltre a possedere tutte le caratteristiche qui sopra elencate, dovrebbero anche permettere la loro produzione a livello industriale e la loro sterilizzazione, attraverso delle tecniche che non gravino eccessivamente sul costo dello scaffold.

Capitolo 3

I materiali bioceramici

In questo capitolo si discuteranno i materiali bioceramici, presentando i principali tipi di materiali appartenenti a questa categoria, le loro caratteristiche e le principali applicazioni.

(Per i riferimenti bibliografici, se non specificati, si faccia riferimento agli indici [3], [11], [12], [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20], [23], [26], [27], [34], [35] della bibliografia)

I materiali che appartengono alla categoria dei bioceramici sono i vetri, i ceramici, i vetroceramici, gli ossidi ed il carbonio pirolitico. Essi sono utilizzati come biomateriali per la produzione di dispositivi che entrano in contatto con il corpo umano. Le principali applicazioni dei materiali bioceramici comprendono la fabbricazione di protesi articolari, di coating per impianti protesici in metallo, di capsule dentali, di denti artificiali, di cementi ossei e di scaffold per la sostituzione del tessuto osseo o per la riparazione dello stesso. Si sottolinea che alcuni tipi di bioceramici sono stati utilizzati anche per applicazioni legate alla sostituzione o alla rigenerazione di tessuti molli. Il carbonio pirolitico, grazie all'elevata emocompatibilità, viene utilizzato per la produzione di protesi cardiache e vascolari.

A seconda delle diverse capacità di interazione dei bioceramici con il corpo, questi possono essere divisi in tre categorie principali:

- Ceramici bioinerti;
- Ceramici bioattivi;
- Ceramici biorisorbibili.

I ceramici bioinerti comprendono tutti quei materiali ceramici che, come già spiegato nel capitolo precedente, non provocano alcuna risposta da parte del corpo umano, che sia essa 'positiva', ovvero tendente all'integrazione del biomateriale con il corpo o che sia essa 'negativa', ovvero tendente all'isolamento del biomateriale attraverso una capsula

fibrotica e ad un'eccessiva reazione infiammatoria nei confronti del biomateriale. Questa categoria di materiali bioceramici viene utilizzata in applicazioni dove è richiesta un'elevata resistenza meccanica ed un'elevata vita a fatica, per esempio nella produzione di componenti di protesi articolari e dentali. Esempi di materiali ceramici bioinerti sono l'allumina, il biossido di titanio, la zirconia, le porcellane dure ed il corindone.

I materiali ceramici bioattivi sono materiali in grado di interagire con il corpo umano. Come già spiegato, ciò significa che la loro applicazione provoca una certa reazione da parte dei tessuti a contatto con questi materiali, che porta all'integrazione degli stessi con il corpo, senza provocare reazioni avverse da parte di quest'ultimo. Per queste caratteristiche, le principali applicazioni dei ceramici bioattivi comprendono la produzione di scaffold e di cementi ossei per la ricostruzione del tessuto osseo ed il rivestimento di protesi articolari per la loro migliore integrazione con il tessuto osseo a contatto con esse. Esempi di materiali ceramici bioattivi sono i fosfati di calcio, i vetri bioattivi ed i vetro-ceramici.

I materiali ceramici biorisorbibili sono in grado di degradare una volta posti a contatto con i fluidi corporei. Si sottolinea che i prodotti di degradazione dei ceramici biorisorbibili non devono in alcun modo provocare reazioni legate alla tossicità, che può essere dovuta al tipo di prodotto di degradazione o alla sua eccessiva quantità. Si sottolinea inoltre che i ceramici biorisorbibili possono presentare anche una certa bioattività.

In questo capitolo verranno approfonditi alcuni tipi di materiali bioceramici, ovvero i vetri, i vetro-ceramici ed i ceramici, utilizzati per applicazioni nell'ingegneria tissutale sotto forma di scaffold, di coating o di cemento osseo. Per risultare efficaci in queste applicazioni, i materiali devono presentare caratteristiche di bioattività e di biorisorbibilità: una volta in contatto con i tessuti biologici, viene messa in atto una concatenazione di eventi, dovuta all'interazione tra la superficie del biomateriale ed i tessuti entrati in contatto con essa, che porta all'integrazione del biomateriale con il corpo e, nel tempo, causa la sua parziale o totale dissoluzione. Nel caso specifico di materiali ceramici applicati nell'ingegneria tissutale dell'osso, l'integrazione è legata ad un processo di mineralizzazione della componente inorganica dell'osso a livello

dell'interfaccia materiale-tessuto. Questo tipo di processo avviene con tutti i tipi di materiali ceramici bioattivi, che essi siano vetri, vetro-ceramici o ceramici.

Si partirà innanzitutto con la descrizione dei fosfati di calcio, soffermandosi in particolare sull'idrossiapatite e sul trifosfato di calcio, considerati come i primi materiali ceramici utilizzati nel campo dell'ingegneria tissutale.

Si procede quindi con la descrizione dei vetri bioattivi, a partire dalla prima formulazione di vetro bioattivo creata, ovvero il Bioglass® 45S5, e continuando descrivendo altre formulazioni prodotte.

Si descriveranno quindi i vetro-ceramici ed i ceramici, avendo particolare cura nel presentare i materiali appartenenti al sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$.

3.1 I fosfati di calcio

I fosfati di calcio sono materiali ceramici bioattivi presenti in notevole quantità anche all'interno della parte inorganica minerale del tessuto osseo. I principali fosfati di calcio sono l'idrossifosfato di calcio, comunemente chiamato idrossiapatite (HA), il β -trifosfato di calcio (β -TCP) e materiali bifasici composti da HA e β -TCP. I materiali appartenenti a questa categoria si differenziano principalmente a seconda del rapporto tra Ca e P (Ca/P), della presenza di impurezze e di acqua e della temperatura alla quale essi si formano. Queste caratteristiche determinano anche le proprietà dei fosfati di calcio, in particolare la velocità di dissoluzione dei materiali e la velocità con la quale essi interagiscono con il tessuto osseo. È importante specificare che un materiale con un rapporto $\text{Ca/P} < 1$, non è adatto all'impianto all'interno dell'organismo, a causa di una velocità di dissoluzione troppo elevata. Si comprende quindi che all'aumentare del rapporto Ca/P, aumenta anche la stabilità del biomateriale in ambiente biologico. Si sottolinea infine, che i prodotti di degradazione dei fosfati di calcio, ovvero Ca^{2+} e PO_4^{3-} , sono ioni già presenti all'interno del corpo e perciò non provocano reazioni tossiche, inoltre l'organismo possiede già un metodo per la loro metabolizzazione.

Si riportano, nella tabella in **Figura 3.1**, alcuni fosfati di calcio utilizzati in campo biomedico, accompagnati dal loro rapporto Ca/P.

Name	Abbreviation	Formula	Ca/P Ratio
Tetracalcium phosphate	TTCP	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2.0
Hydroxyapatite	HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67
Tricalcium phosphate (α,β)	TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.50
Octacalcium phosphate	OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.33
Dicalcium phosphate dihydrate (brushite)	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.0
Dicalcium phosphate (montite)	DCP	CaHPO_4	1.0
Calcium phosphate monohydrate	CPM	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.5

Figura 3.1 Elenco di alcuni tipi di fosfati di calcio insieme al loro rapporto Ca/P.

3.1.1 L'idrossiapatite (HA)

L'idrossiapatite presenta la formula chimica $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, un rapporto teorico Ca/P di 10/6 ed una composizione teorica così fatta: 39.68% in peso di calcio e 18.45% in peso di fosforo. La struttura cristallina è caratterizzata da celle esagonali. Essendo l'HA parte della fase minerale dell'osso, l'HA sintetica possiede un'elevata compatibilità con il tessuto osseo e viene metabolizzata. Si sottolinea che il processo di degradazione dell'HA dipende dal pH dell'ambiente circostante. A pH fisiologico (pH pari a 7.2), questo materiale risulta stabile, a pH compresi tra 4.5 e 5 l'HA viene degradata lentamente, mentre a pH acidi subisce una rapida trasformazione in fosfato bicalcico di-idrato, o brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Nonostante si stia considerando il medesimo composto, esistono delle differenze tra l'HA sintetica e quella biologica. Quest'ultima presenta una struttura microcristallina, che è legata strettamente alla componente organica formata da fibre di collagene. Nel caso dell'osso corticale, la percentuale di HA è il 70%, mentre nel caso dello smalto dentale, l'HA raggiunge il 97%. L'HA ossea, inoltre, presenta delle sostituzioni dei gruppi ossidrilici o dei gruppi fosfatici con dei gruppi carbonatici. Si riconoscono quindi due tipi di apatite ossea, che sono rispettivamente HA di tipo A e di tipo B. Il contenuto di gruppi carbonato varia nell'intervallo del 3-8% in peso. Per quanto concerne l'HA sintetica, la sua struttura cristallina presenta molti difetti reticolari, ioni vacanti e lacune. In ogni caso, anche se differente dalla sua versione biologica, l'HA sintetica è in grado di integrarsi con il tessuto osseo circostante una volta impiantata all'interno del corpo senza provocare reazioni avverse, come infiammazioni croniche o

formazione di capsula fibrotica. L'HA biologica, tuttavia, presenta una velocità di dissoluzione maggiore rispetto all'HA sintetica e a causa della presenza dei gruppi carbonato, la forma e la dimensione del reticolo cristallino sono differenti.

Oltre all'HA, sono state sviluppate diverse varianti, attraverso la sostituzione dei gruppi fosfato e dei gruppi ossidrilici con altri ossidi, ad esempio: silicato SiO_4 , titanio, stronzio, magnesio, ittrio, cadmio e zinco.

L'HA nella quale viene operata la sostituzione di alcuni gruppi fosfato PO_4 con dei gruppi silicatici SiO_4 , prende il nome di SiHA. Questo tipo di sostituzione permette di limitare la crescita dei bordi di grano durante il processo di sinterizzazione. Il materiale presenta quindi dei grani cristallini di minori dimensioni, una maggiore rapporto tra superficie e volume dei grani, una migliore topografia ed una maggiore disponibilità di silicio in superficie. La presenza di silicio in superficie permette una maggiore concentrazione di carica negativa superficiale rispetto all'HA pura. La maggiore carica negativa provoca un maggiore adsorbimento delle proteine contenute all'interno dei fluidi corporei, che a loro volta permettono una maggiore adesione di cellule osteogeniche.

L'HA che presenta delle sostituzioni del calcio con il titanio (TiHA), insieme a SiHA presenta caratteristiche antibatteriche.

Le sostituzioni del calcio con stronzio e magnesio permettono la creazione di un'HA in grado di rilasciare ioni magnesio e stronzio in modo prolungato nel tempo, gli ioni risultano utili rispettivamente per stimolare la rigenerazione ossea e per contrastare l'osteoporosi e la formazione di carie.

La sostituzione di ioni calcio con ioni zinco, permette di creare un biomateriale che permette l'incorporazione ed il rilascio prolungato di biomolecole capaci di interagire con le cellule del tessuto osseo, portando a migliori performance in termini di adesione, proliferazione e differenziazione cellulari.

Durante il processo di produzione delle HA risulta molto importante il controllo della temperatura di sinterizzazione. Se la temperatura di processo risulta troppo bassa, si formano delle fasi che rendono il materiale maggiormente solubile in ambiente biologico e, di conseguenza, delle minori caratteristiche meccaniche. Se si desidera un'HA che possiede elevate caratteristiche meccaniche, la temperatura di sinterizzazione dovrà variare tra i 900°C ed il 1300°C .

3.1.2 Il trifosfato di calcio

Il trifosfato di calcio presenta formula chimica $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e si può trovare in due forme principali, la forma α e la forma β . La forma β si forma a temperature maggiori di 680-720° C e risulta stabile anche a temperatura ambiente una volta raffreddata; la forma α si forma a temperature attorno i 1125-1290° C, trasformandosi poi in fase α_s se le temperature raggiungono i 1540° C.

Il β -TCP viene utilizzato come innesto osseo grazie alle caratteristiche di biodegradabilità. Esso presenta velocità di degradazione maggiori rispetto alle velocità di degradazione dell'HA. L' α -TCP viene utilizzato per la produzione di cementi ossei e presenta una reattività ed una biodegradabilità maggiori rispetto alla forma β .

Anche il β -TCP può presentare delle sostituzioni del calcio o del gruppo fosfato con diverse sostanze, tra cui l'ossido di magnesio (MgO), l'ossido di zinco (ZnO), l'ossido di stronzio (SrO) e silice (SiO_2). Queste sostituzioni sono eseguite per modificare le proprietà biologiche, meccaniche e fisicochimiche del materiale finale.

La sostituzione con MgO e SrO, per esempio, aumenta le proprietà biologiche del trifosfato di calcio, in particolare le sue capacità osteogeniche.

3.1.3 Il fosfato di calcio bifasico (BCP) ed il cemento calcio fosfatico (CPC)

La velocità di degradazione del trifosfato di calcio risulta sia un vantaggio, che uno svantaggio, a seconda della specifica applicazione. Una caratteristica fondamentale dei materiali biorassorbibili è la capacità di degradare alla medesima velocità con la quale il tessuto che devono sostituire viene rigenerato. Se la velocità di degradazione risulta maggiore rispetto a quella di rigenerazione del tessuto, le applicazioni del biomateriale stesso si restringono: il loro utilizzo come materiali che devono supportare del carico a compressione o come riempitivi di carie, ad esempio, non potrà essere contemplato. Per questo motivo, per controllare la velocità di degradazione del trifosfato di calcio, che a volte risulta eccessiva, viene progettato un biomateriale caratterizzato da due fasi distinte: una fase formata dal trifosfato di calcio e una fase formata da HA. Questo materiale

prende il nome di fosfato di calcio bifasico (BCP.) Maggiore è il contenuto del β -TCP, maggiore sarà la velocità di degradazione del materiale bifasico. Si noti che la bioattività del BCP non risulta modificata; il materiale è infatti in grado di essere integrato con il tessuto circostante grazie alle reazioni che avvengono all'interfaccia materiale-tessuto.

Un altro particolare tipo di fosfato di calcio è il cemento calcio fosfatico (CPC). Il CPC è una polvere formata da fosfati di calcio di tipo diverso, miscelata con del liquido, come ad esempio una soluzione acquosa. Una volta inserito all'interno del corpo, il cemento calcio fosfatico reagisce con l'ambiente biologico circostante portando alla formazione di brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), di HA e di HA povera di calcio (CDHA o idrossiapatite calcio-deficiente).

3.2 I vetri bioattivi

È possibile definire il vetro bioattivo con la seguente frase: *'il biovetro è una composizione vetrosa che, inserita chirurgicamente nel tessuto osseo, ne stimola la crescita'*. [11] I vetri bioattivi (a volte anche chiamati biovetri, anche se si preferisce riferirsi con quest'ultimo termine alla sola composizione corrispondente al Bioglass® 45S5) sono una sottocategoria di materiali ceramici bioattivi, che è capace di reagire con l'ambiente fisiologico circostante, portando all'integrazione del materiale impiantato con il tessuto osseo e stimolando la crescita dello stesso. Per questo motivo è corretto affermare che godono sia di osteoconduttività, ovvero la capacità di promuovere la crescita di nuovo tessuto a contatto con l'impianto, e di osteoinduttività, ovvero la capacità di indurre le cellule osteoprogenitrici a produrre nuova fase minerale ossea sulla superficie del materiale. Si sottolinea che l'osteoinduttività è unica dei vetri bioattivi e non caratterizza i fosfati di calcio, descritti in precedenza. Esistono diversi tipi di vetri bioattivi, che possono essere divisi a seconda del tipo di ioni che formano la struttura reticolare. Si hanno quindi:

- Vetri a base silicatica;
- Vetri a base fosfatica;
- Vetri a base boratica.

Naturalmente, a seconda dello ione che forma la struttura reticolare, il comportamento del materiale una volta in contatto con l'ambiente fisiologico varia in modo preponderante: i vetri a base silicatica sono quelli che risultano più stabili e che degradano con la velocità minore. I vetri fosfatici e boratici, invece, presentano una velocità di degradazione maggiore e sono quindi utilizzati non solo per applicazioni di ingegneria tissutale dell'osso, ma anche per applicazioni di ingegneria tissutale di tessuti molli (tendini, legamenti e così via).

La ricerca nei confronti dei vetri bioattivi cominciò nel 1969, grazie alla scoperta del primo vetro bioattivo da parte di Hench e colleghi, ovvero il Bioglass® 45S5. Oggi esistono molte varianti del biovetro originale, che verranno presentate di seguito. Si preferisce, in ogni caso, presentare prima il Bioglass® 45S5 e le modalità attraverso le quali questo materiale viene integrato all'interno del corpo. Si specifica già da ora che le modalità di integrazione con tessuti biologici sono le medesime per tutti i vetri bioattivi.

3.2.1 Il Bioglass® 45S5 e altri biovetri silicatici

Con il nome 'Bioglass®' si fa riferimento al vetro bioattivo formulato nel 1969 da Hench ed i suoi colleghi e progettato specificamente per interagire con l'organismo nel quale questo materiale viene impiantato. Questo vetro silicatico appartiene al sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$, con una percentuale in peso di SiO_2 minore del 55%. Come già spiegato in precedenza, questo materiale è caratterizzato da proprietà osteoconduttive, riuscendo ad integrarsi perfettamente con il tessuto osseo che circonda l'impianto, e proprietà osteoinduttive, in grado quindi di attivare le cellule osteogeniche e di aumentare la secrezione di determinati fattori di crescita che portano alla formazione di nuovo tessuto osseo e anche di nuovi vasi sanguigni intorno all'impianto.

Il meccanismo attraverso il quale il Bioglass® 45S5 viene integrato al tessuto osseo circostante l'impianto si basa sulla iniziale dissoluzione dello strato superficiale del vetro, seguita dalla formazione di uno strato di idrossiapatite carbonata (HCA), molto simile a quella che forma la fase minerale del tessuto osseo. Lo strato di HCA interagisce a sua volta con le fibre di collagene presenti nella matrice ossea e lega in modo definitivo il Bioglass® all'osso circostante. Una volta formato lo strato di HCA, entrano in gioco le

proteine, che vengono adsorbite dalla superficie del materiale e che portano all'adesione delle cellule del tessuto osseo. Le cellule aderite, nelle condizioni ideali, ne richiameranno altre, tra cui anche cellule staminali, prolifereranno e creeranno ulteriore matrice minerale ossea.

Per quanto riguarda le fasi iniziali di interazione Bioglass®-tessuto osseo, queste possono essere riassunte in cinque stadi principali, che terminano con la produzione di HCA sulla superficie del materiale. Gli stadi sono descritti qui di seguito.

- 1- Il primo stadio consiste nella diffusione di cationi mobili dal vetro verso i fluidi biologici. Questi cationi mobili sono ioni Ca^{2+} e Na^+ e al loro posto entrano all'interno della rete silicatica ioni H^+ provenienti dall'ambiente circostante l'impianto. Lo scambio ionico porta all'aumento del pH dei fluidi corporei e alla formazione di uno strato superficiale privo di cationi e ricco di silice. In superficie si formano quindi gruppi silanolo SiOH . I gruppi SiOH formano quindi legami a ponte ossigeno Si-O-Si tra di loro.
- 2- Il continuo rilascio di cationi da parte del vetro porta al continuo aumento del pH. L'aumento significativo del pH porta all'attacco, da parte degli ioni OH^- , dei legami a ponte ossigeno tra gli atomi di silicio. La silice viene quindi rilasciata all'interno dei fluidi corporei sotto forma del silicato Si(OH)_4 . Il rilascio di silicati dalla superficie espone altri gruppi silanolo all'interfaccia tra vetro e fluidi biologici.
- 3- I gruppi silanolo esposti in superficie subiscono una reazione di condensazione, che porta alla formazione di uno strato ricco di silice alla superficie del biovetro.
- 4- Sullo strato superficiale di silice in formazione migrano, dall'interno del biovetro, ioni Ca^{2+} e PO_4^{3-} . Si forma quindi uno strato superficiale composto da una rete silicatica amorfa ricca di $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$.
- 5- Lo strato silicatico amorfo incorpora dai fluidi corporei gruppi ossidrilici e gruppi carbonatici. Questa incorporazione fa sì che lo strato amorfo composto da $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ cristallizzi in idrossiapatite carbonata, identica a quella presente nella fase minerale del tessuto osseo.

Gli stadi appena presentati avvengono in un intervallo di tempo di circa due ore. Una volta formato lo strato di HCA, su di questo sono adsorbite molte biomolecole contenute

all'interno dei fluidi biologici, che promuovono l'attivazione e l'azione dei macrofagi, cellule appartenenti al sistema immunitario, oltre all'adesione di cellule staminali. Le cellule, grazie all'azione di particolari segnali biologici, differenziano in cellule in grado di produrre matrice ossea minerale, ovvero in osteoblasti. Le cellule differenziate proliferano sulla superficie del biovetro e continuano il processo di produzione di matrice ossea che, nel giro di alcuni giorni (100 ore circa), porta alla crescita di nuovo tessuto osseo e consiste perciò in un passo avanti nella guarigione del paziente soggetto all'impianto.

Il vantaggio principale fornito dal Bioglass® e da tutti i biovetri silicatici formulati fino ad ora è dato dalla loro maggiore velocità nell'indurre la formazione di nuovo tessuto osseo rispetto ai fosfati di calcio presentati in precedenza. I prodotti che sono rilasciati dal materiale, durante la formazione dello strato di HCA, ovvero i cationi Na^+ e Ca^{2+} , sono in grado di attivare l'espressione genica delle cellule staminali in grado di differenziare in cellule del tessuto osseo. La produzione di tessuto osseo risulta quindi maggiore rispetto a quella indotta dai fosfati di calcio, che non sono caratterizzati da capacità osteoinduttive. Sembra inoltre che, entro determinati intervalli di concentrazione ionica all'interno dei fluidi corporei, il Bioglass® e le sue varianti abbiano effetti angiogenici, ovvero gli ioni da essi rilasciati sono in grado di stimolare la formazione di nuovi vasi sanguigni. Si sottolinea che questa capacità può essere fondamentale quando l'impianto è caratterizzato da dimensioni considerevoli. I vasi sanguigni sono infatti il principale metodo attraverso il quale le cellule del tessuto osseo sono in grado di ricevere nutrimento e ossigeno. Perciò, durante la formazione di nuovo tessuto osseo, è fondamentale anche la formazione di vasi sanguigni attorno ad esso. Nel caso in cui i vasi sanguigni non fossero sufficienti a garantire il sostentamento cellulare, il tessuto appena formatosi andrebbe incontro a necrosi in un periodo di tempo piuttosto ristretto.

Una delle caratteristiche del Bioglass® che regola la sua bioattività è il contenuto di silice. Si può affermare che maggiore è il contenuto di silice all'interno di un biovetro, minore sarà l'effetto di interazione con il tessuto osseo e quindi minore sarà la sua bioattività. Da questa affermazione si evince facilmente che biovetri con contenuto di silice del 42-53% reagiscono molto rapidamente con l'ambiente biologico che circonda l'impianto e per questo motivo sono utilizzati anche in applicazioni che coinvolgono l'interazione con

tessuti molli. Se il contenuto di silice all'interno di un biovetro supera il 60%, il vetro non è in grado di interagire con il tessuto circostante e non verrà quindi integrato in alcun modo, ma non provocherà nemmeno alcuna reazione citotossica o infiammatoria, sarà perciò bioinerte. Allo scopo di descrivere questo fenomeno, nel 1991, Hench definì l'IB, ovvero l'indice di bioattività in vivo, che presenta la seguente formula:

$$IB = 100/t_{50bb}$$

dove con t_{50bb} si intende il tempo necessario affinché almeno il 50% della superficie del biovetro sia integrata al tessuto circostante. Il valore di IB risulta quindi basso per quei biovetri caratterizzati da contenuto di silice del 42-53%, per i vetri con contenuto di silice del 54-60% questo risulta pari a 2-4 settimane, mentre come già affermato in precedenza, percentuali maggiori implicano l'inerzia del biovetro e l'impossibilità di degradare.

Una peculiarità riguardante il contenuto di silice è legata alla capacità di integrazione con il tessuto osseo che caratterizza il biovetro prodotto attraverso metodo sol-gel. Sembra infatti che, se il biovetro è prodotto mediante questo metodo, il contenuto di silice che permette l'integrazione del materiale al tessuto osseo circostante può essere esteso a percentuali anche maggiori del 60%, addirittura fino al 90% molare. Il motivo di ciò è probabilmente legato alla possibilità data dal metodo sol-gel di controllare la struttura porosa del materiale a livello nanometrico. Questo permette un aumento di area superficiale, che a sua volta porta ad un aumento della solubilità del biovetro grazie alla maggiore quantità di gruppi silanolo che si formano in superficie durante i primi stadi dell'interazione biovetro-fluidi corporei. Ne consegue una più rapida formazione dello strato di HCA che viene tradotta in una bioattività maggiore.

Esattamente come nel caso dei fosfati di calcio, è possibile modificare la composizione del biovetro per modificare le proprietà dello stesso o per aggiungerne di nuove a seconda della specifica applicazione. Un esempio consiste nell'incorporazione di alcuni ioni terapeutici all'interno della struttura del biovetro nella forma di ossidi di metallo. L'obiettivo è quello di permettere un rilascio controllato degli stessi, che dovrebbe a sua volta aumentare le capacità osteogeniche e angiogeniche del biovetro. Gli ioni metallici possono inoltre essere utilizzati come farmaci per il trattamento di numerose malattie, tra cui il cancro; in questo caso il biovetro viene utilizzato come mezzo per il drug delivery.

Alcuni degli elementi incorporati all'interno del biovetro sono: boro, rame, cobalto, argento, zinco e stronzio. Le varianti di vetro bioattivo formulate fino ad ora e riportate in letteratura sono molte e alcune di queste sono riportate all'interno della tabella della **Figura 3.2**.

Component	45S5 (wt%)	45S5 (mol%)	58S (mol%)	58S (wt%)	70S30C (wt%)	13-93 (wt%)	13-93B3 (wt%)	P ₅₀ C ₃₅ N ₁₅ (wt%)
SiO ₂	45.0	46.1	60.0	58.2	71.4	53.0		
B ₂ O ₃							53.0	
P ₂ O ₅	6.0	2.6	4.0	9.2		4.0	4.0	71.0
Na ₂ O	24.5	24.4				6.0	6.0	9.3
K ₂ O						12.0	12.0	
MgO						5.0	5.0	
CaO	24.5	26.9	36	32.6	28.6	20.0	20.0	19.7

Figura 3.2 *Composizione di alcuni dei principali vetri bioattivi silicatici.*

È importante sottolineare che, nonostante la bioattività dei vetri bioattivi sia maggiore rispetto a quella dei fosfati di calcio, essa non raggiunge in ogni caso i livelli forniti dagli autograft (innesti provenienti dal paziente stesso) di tessuto osseo che, per questa ragione, sono tuttora considerati il gold standard per la guarigione da malattie o il riempimento di difetti ossei.

3.2.2 I vetri fosfatici

I vetri fosfatici presentano una struttura reticolare amorfa che è basata sul fosfato P₂O₅. Gli altri ossidi presenti come modificatori della rete sono l'ossido di calcio CaO e l'ossido di sodio Na₂O. La differenza principale dei vetri fosfatici rispetto ai vetri silicatici è la loro velocità di dissoluzione una volta a contatto con i tessuti viventi, che risulta maggiore. L'elevata biodegradabilità permette l'estensione dell'uso dei vetri fosfatici anche nell'ingegneria tissutale dei tessuti molli come, per esempio, muscoli e legamenti. Si sottolinea, in ogni caso, che la velocità di dissoluzione dei vetri fosfatici può essere regolata mediante la modifica della loro composizione: minore è il contenuto fosfatico, minore sarà la velocità di degradazione, esattamente come avviene nei fosfati di calcio.

3.2.3 I vetri boratici

I vetri boratici sono caratterizzati da una rete amorfa in cui l'ossido formatore è l'ossido di boro B_2O_3 , a cui possono essere aggiunti diversi ossidi modificatori con l'obiettivo di controllare le proprietà del vetro stesso. Esattamente come i vetri fosfatici, i vetri boratici presentano una velocità di degradazione maggiore rispetto ai vetri silicatici e anch'essi sono utilizzati anche per applicazioni di ingegneria tissutale dei tessuti molli. La velocità di degradazione è controllabile aggiungendo alla composizione del vetro la silice SiO_2 come ossido modificatore di reticolo. Può poi essere modificata la bioattività, conferendo proprietà osteogeniche e angiogeniche aggiungendo alla composizione del vetro boratico elementi come zinco, rame, magnesio, stronzio e fluoro.

Si evidenzia tuttavia che la dissoluzione del vetro ed il rilascio di boro all'interno di un ambiente cellulare 'statico' come la coltura cellulare ha portato ad effetti citotossici. Fortunatamente, in un ambiente più dinamico, come l'ambiente in vivo, l'effetto citotossico è sentito con un'intensità molto minore. È in ogni caso importante tenere conto dei possibili effetti citotossici dati da un'eccessiva concentrazione di boro rilasciato dal materiale nelle vicinanze dell'impianto e progettare la velocità di dissoluzione del biovetro in modo tale che la concentrazione di boro rilasciato non provochi effetti citotossici, nocivi per l'integrazione dell'impianto con il tessuto biologico circostante.

3.3 I vetro-ceramici bioattivi

Oltre ai vetri bioattivi, anche i materiali vetro-ceramici sono ampiamente utilizzati nel campo dell'ingegneria tissutale dell'osso. Un materiale vetro-ceramico è un materiale bifasico, formato quindi da una fase che risulta essere cristallina e da una fase che risulta amorfa. La composizione delle due fasi può variare molto, portando quindi ad una moltitudine di materiali vetro-ceramici differenti.

Generalmente, i materiali vetro-ceramici presentano proprietà meccaniche migliori rispetto a quelle dei vetri, grazie alla fase cristallina. Essi presentano tuttavia una minore bioattività e una minore velocità di degradazione dovute sempre alla presenza della fase cristallina. Per quanto concerne la velocità di degradazione, è doveroso riportare che essa

varia per le due fasi; risulta perciò impossibile definirla in modo preciso, come accade per i vetri bioattivi.

L'interesse nei confronti di questi materiali è nato piuttosto recentemente rispetto ai vetri bioattivi a causa della difficoltà nell'ottenimento dei vetro-ceramici bioattivi utilizzando il metodo tradizionale della sinter-cristallizzazione di un vetro precursore. Lo sviluppo di nuove metodologie di produzione dei materiali vetro-ceramici, come ad esempio il metodo sol-gel o l'utilizzo di polimeri preceramici e diversi tipi di filler, ha permesso l'impiego clinico di questi materiali, oltre allo studio e alla progettazione di nuovi sistemi vetro-ceramici.

3.3.1 Vetro-ceramici disponibili in commercio

I materiali vetro-ceramici impiegati oggi in clinica sono, per esempio, il Biosilicate®, che nasce dalla modifica della composizione del Bioglass® 45S5 e dalla sua parziale cristallizzazione. In particolare, la composizione di questo vetro-ceramico è la seguente: 23.75% in peso di Na₂O, 23.75% di CaO, 48.5% di SiO₂, and 4.0% di P₂O₅. La somiglianza, in termini di composizione, al Bioglass®, consente a questo materiale di presentare una biocompatibilità, una osteoconduttività ed una osteoinduttività che sono confrontabili con quelle che caratterizzano il vetro a cui si ispirano.

Un altro materiale vetro-ceramico utilizzato in clinica è il Cerabone®. Questo materiale è formato da due fasi cristalline composte da ossifluoroapatite, con formula chimica Ca₁₀(PO₄)₆(O,F)₂, e da wollastonite, con formula chimica CaSiO₃. Queste due fasi cristalline sono caratterizzate da una dimensione nanometrica dei cristalli, che si aggira attorno ai 50-100 nm, e risultano ben disperse all'interno di una matrice vetrosa. Il Cerabone® è formato per il 38% in peso dalla fase di apatite, per il 24% in peso dalla fase di wollastonite e per il 28% in peso dalla matrice vetrosa. Se si confronta la bioattività di questo materiale con quella del Bioglass®, essa risulta minore, a causa della struttura parzialmente cristallina dei vetro-ceramici, tuttavia è possibile utilizzare questo materiale per produrre innesti che saranno soggetti a dei carichi una volta impiantati.

Un ulteriore esempio di materiale vetro-ceramico utilizzato clinicamente è il Ceravital®. Questo materiale presenta la seguente composizione: 40-50% in peso di SiO₂, 30-35% in

peso di CaO, 2.5-5.0% in peso di MgO, 5-10% in peso di Na₂O, 0.5-3% in peso di K₂O e 10-15% in peso di P₂O₅. Il Ceravital® è caratterizzato dalla presenza di una sola fase cristallina data dall'ossiapatite. Le sue caratteristiche meccaniche e la sua bioattività possono essere comparate al Cerabone®. Si evince quindi che anche il Ceravital® viene utilizzato per la creazione di componenti strutturali soggette a carico durante l'impianto all'interno dell'organismo. Esistono anche delle varianti di questo vetro-ceramico, create aggiungendo ulteriori ossidi come ossido di alluminio Al₂O₃ (5-15% in peso), ossido di tantalio Ta₂O₅ (0-5% in peso) ed ossido di titanio TiO₂ (5-15% in peso). Si sottolinea che le varianti contenenti allumina e titania non sono in grado di degradare una volta impiantate; risultano quindi materiali bioinerti. La bioinerzia delle varianti di Ceravital® è sfruttata in campo dentale, per la creazione di radici dentali che sostituiscono in modo permanente il dente asportato.

Si riporta infine il Bioverit®, un materiale vetro-ceramico bioinerte utilizzato per la fabbricazione di impianti che sostituiscono definitivamente il tessuto osseo. Questo materiale appartiene al sistema SiO₂-Al₂O₃-MgO-K₂O-F e consiste in una fase cristallina (circa il 60% del materiale) data da cristalli di flogopite, con formula chimica KMg₃(Si₃Al)O₁₀(F,OH)₂, e la restante parte da una fase vetrosa allumino-silicatica. Esistono diversi tipi di Bioverit® (I, II, III), che si differenziano a seconda della percentuale di ossidi utilizzata. Si riportano le composizioni nelle **Tabelle 3.1, 3.2, 3.3**.

Anche se affrontati in paragrafi dedicati, anche i sistemi basati sui fosfati di calcio, ovvero l'idrossiapatite e il β-trifosfato di calcio sono considerati materiali vetro-ceramici, essendo caratterizzati da una microstruttura cristallina. In commercio sono disponibili diversi prodotti che sono basati su questi elementi ed i campi di applicazione vanno dall'odontoiatria alla medicina estetica.

Componenti BIOVERIT® I	Intervallo di composizione [wt%]
SiO ₂	29.5-50
MgO	6-28
CaO	13-28
Na ₂ O/K ₂ O	5.5-9.5
Al ₂ O ₃	0-19.5
F	2.5-7
P ₂ O ₅	8-18
TiO ₂	minimo

Tabella 3.1 *Composizione Bioverit® I.*

Componenti BIOVERIT® II	Intervallo di composizione [wt%]
SiO ₂	43-50
Al ₂ O ₃	26-30
MgO	11-15
Na ₂ O/K ₂ O	7-10.5
F	3.3-4.8
Cl	0.01-0.6
CaO	0.1-3
P ₂ O ₅	0.15

Tabella 3.2 *Composizione Bioverit® II.*

Componenti Bioverit® III	Intervallo di composizione [wt%]
P ₂ O ₅	45-55
Al ₂ O ₃	6-18
CaO	13-19
Na ₂ O	11-18
MeO/Me ₂ O ₃ /MeO ₂ (MnO, CoO, NiO, FeO, Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , ZrO ₂)	1.5-10

Tabella 3.3 *Composizione di Bioverit® III.*

3.3.2 Materiali vetro-ceramici silicatici

Nonostante il loro massiccio uso clinico, i materiali a base di fosfato di calcio presentano diversi difetti, quali la mancanza della resistenza necessaria per applicazioni strutturali e una inadatta velocità di degradazione una volta in contatto con i fluidi corporei. Come già spiegato in precedenza, l'idrossiapatite tende ad essere stabile in un ambiente a pH fisiologico, e per questo viene degradata in tempi molto lunghi o in modo incompleto, mentre il β -trifosfato di calcio, nonostante riesca a degradare del tutto, non presenta una velocità che può essere associata a quella di crescita di nuovo tessuto osseo. Infine, entrambi i materiali non godono delle caratteristiche di osteoinduttività, che invece caratterizzano i vetri bioattivi.

Le ricerche scientifiche focalizzate sui materiali vetro-ceramici hanno spostato sempre di più l'attenzione su materiali contenenti silicio, creando un insieme di vetro-ceramici silicatici bioattivi, caratterizzato da un grande numero di composizioni differenti e che possono essere considerati biomateriali di terza generazione, ovvero materiali che presentano proprietà osteoconduttive ed osteoinduttive. Queste capacità sono in parte dovute alla presenza del silicio, un elemento che è in grado di regolare il ciclo vitale e l'espressione genica degli osteoblasti, di promuovere la differenziazione delle cellule staminali in cellule del tessuto osseo e di regolare la produzione di proteine necessarie per la sintesi della fase minerale ossea. Il grande intervallo di composizioni che caratterizza i materiali vetro-ceramici silicatici implica la possibilità di regolare le proprietà fisiche, chimiche e biologiche di questi materiali. Ciò significa che è possibile progettare il materiale in modo tale da ottenere la bioattività, la biodegradabilità e le proprietà meccaniche adatte alla specifica applicazione.

I vetro-ceramici silicatici sono divisi in tre categorie principali in base al numero di componenti che caratterizzano il materiale stesso. Si avranno quindi:

- Ossidi binari: sistemi composti da due elementi diversi;
- Ossidi ternari: sistemi composti da tre elementi diversi;
- Ossidi quaternari: sistemi composti da quattro elementi diversi.

Si riporta di seguito un elenco di alcuni dei materiali vetro-ceramici studiati ed utilizzati, da soli o in sistemi caratterizzati da più fasi, per la creazione di scaffold applicati all'ingegneria tissutale dell'osso.

- Wollastonite (CaSiO_3);
- Diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$);
- Akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$);
- Bredigite ($\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$);
- Nagelschmidite ($\text{Ca}_7(\text{SiO}_4)_3(\text{PO}_4)_2$);
- Hardystonite ($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$);
- Willemite (Zn_2SiO_4).

Oltre a risultare vantaggiosi dal punto di vista delle interazioni con il tessuto biologico, i vetro-ceramici silicatici sono caratterizzati da migliori proprietà meccaniche quando confrontati con i loro sistemi 'avversari' a base di fosfati di calcio. I dati di letteratura riportano delle proprietà meccaniche, valutate in termini di resistenza a compressione, resistenza a flessione e modulo di Young, comparabili alle proprietà meccaniche dell'osso corticale. È doveroso sottolineare però che le proprietà meccaniche dei vetro-ceramici dipendono dal processo di produzione. I valori dei parametri di sinterizzazione o la tecnica utilizzata per produrre il materiale (utilizzo di polveri di vetro precursore, metodo sol-gel o utilizzo di polimeri preceramici) possono infatti far variare molto le proprietà non solo meccaniche, ma anche fisiche e biologiche dei materiali.

Per dimostrare le modalità di interazione con i tessuti viventi dei vetro-ceramici e quindi il livello di bioattività, si valuta la capacità di indurre la formazione di uno strato di apatite sopra la superficie del materiale, che viene immerso in SBF (Simulated Body Fluid), ovvero un fluido che simula l'ambiente fisiologico con cui entra in contatto il materiale una volta inserito all'interno dell'organismo. Le caratteristiche dello strato di apatite, come ad esempio la morfologia e la velocità con la quale questo viene formato dipendono, come si può facilmente intuire, dalla composizione del materiale vetro-ceramico.

È dimostrato che i materiali vetro-ceramici che hanno ottenuto i migliori risultati in questo test in vitro sono i vetro-ceramici caratterizzati da un elevato contenuto di calcio (Ca) e quelli caratterizzati dalle maggiori velocità di dissoluzione.

Per valutare la bioattività di un materiale è necessario osservare anche l'interazione dello stesso con le cellule. I vetro-ceramici sono in grado di supportare l'adesione degli osteoblasti e delle cellule staminali del midollo osseo che, se soggette ai giusti stimoli, sono in grado di differenziarsi in cellule in grado di produrre matrice ossea. Il fattore principale che influenza l'adesione cellulare è nuovamente la composizione del materiale vetro-ceramico accompagnato dalla sua velocità di degradazione. Si comprende tuttavia che queste due caratteristiche sono strettamente correlate tra di loro. In ogni caso, è dimostrato che i vetro-ceramici che presentano una velocità di degradazione moderata supportano maggiormente l'adesione delle cellule, se confrontati con i vetro-ceramici con una velocità di degradazione più elevata. La spiegazione di tale fenomeno è da ricercare nel fatto che la degradazione di un biomateriale implica il rilascio nell'ambiente circostante di prodotti ionici, come silicio, calcio o magnesio, a seconda della composizione del vetro-ceramico. Questi prodotti ionici, entro determinate concentrazioni, promuovono la proliferazione degli osteoblasti, la differenziazione delle cellule staminali e la produzione di proteine fondamentali per la sintesi di matrice ossea. Alcuni materiali sono in grado di supportare non solo l'osteogenesi, ma addirittura l'angiogenesi, cioè la formazione di nuovi vasi sanguigni. Se il rilascio di ioni non risiede all'interno dell'intervallo di concentrazioni corretto, si viene a perdere l'effetto benefico arrivando, nei casi peggiori, a fenomeni di tossicità. Riassumendo, si può facilmente comprendere che la bioattività dei materiali vetro-ceramici sia migliore rispetto alla bioattività dei sistemi a base di fosfati di calcio. Questa può quindi essere paragonata quella dei vetri bioattivi.

Nonostante i grandi benefici apportati da questi materiali, essi presentano anche delle limitazioni, legate soprattutto ai metodi di produzione. Innanzitutto, è doveroso affermare che l'uso dei metodi tradizionali di produzione dei materiali vetro-ceramici richiede delle temperature molto elevate, tanto che si richiede una sinterizzazione con ausilio di pressione. Come affermato in precedenza, esistono anche altri metodi che permettono la produzione dei vetro-ceramici a temperature di sinterizzazione minori, ma che causano altri difetti, come un eccessivo ritiro della struttura, la conseguente diminuzione della porosità di progetto ed un eccessivo infragilimento dello scaffold. La diminuzione della porosità della struttura rispetto alla porosità di progetto è un limite per la bioattività, in

quanto ai fini dell'adesione e proliferazione cellulare e della sintesi di nuovo tessuto osseo, è necessaria una porosità tale da permettere alle cellule e ai fluidi biologici di infiltrarsi all'interno dello scaffold. L'infragilimento dello stesso poi, rappresenta un limite nell'applicazione dei materiali in contesti dove il supporto dei carichi è fondamentale.

Una proposta interessante per il miglioramento delle caratteristiche meccaniche dei materiali vetro-ceramici in termini di fragilità è data dall'utilizzo di materiali compositi progettati unendo polimeri e vetro-ceramici. Finora i risultati non soddisfano appieno i ricercatori, in quanto la riduzione della fragilità è accompagnata da un'eccessiva riduzione della resistenza meccanica, che non riesce a raggiungere i valori corrispondenti all'osso corticale. Un ulteriore limite è rappresentato dall'insufficiente capacità di legame tra polimero e vetro-ceramico. I materiali compositi, per ora, non possono essere utilizzati per applicazioni strutturali, tuttavia rappresentano una soluzione piuttosto promettente.

Un ulteriore limite di alcuni materiali vetro-ceramici è rappresentato dall'eccessiva velocità di degradazione in ambiente biologico. Questa porta come conseguenza principale ad una variazione delle condizioni di pH nelle immediate vicinanze dello scaffold e una variazione eccessiva è nociva per le cellule e la matrice ossea circostanti. Inoltre, come già affermato in precedenza, le fasi che compongono un materiale vetro-ceramico degradano con velocità differenti a seconda della struttura e della composizione chimica. Per questo motivo la predizione della velocità di degradazione risulta piuttosto complessa. È necessaria ulteriore ricerca in questo campo per poter comprendere meglio le modalità di degradazione delle diverse fasi cristalline o vetrose non solo in vitro, attraverso il test con SBF, ma anche in vivo, in quanto le condizioni 'dinamiche' di questo tipo di ambiente possono far variare la velocità di degradazione dei materiali, il rilascio ioni, la concentrazione locale degli stessi ed i livelli di pH. Tutte queste variabili, come affermato in precedenza, regolano l'adesione e la proliferazione delle cellule ossee.

Si vogliono ora presentare alcuni dei vetro-ceramici menzionati in precedenza, prestando particolare attenzione a wollastonite e diopside, ovvero il materiale ceramico bifasico con cui sono prodotti gli scaffold trattati in questo elaborato.

La wollastonite, la cui formula chimica è CaSiO_3 , è un vetro-ceramico già utilizzato in ambito clinico (si faccia riferimento a Cerabone®) e nell'ingegneria tissutale grazie alle

caratteristiche di bioattività e di biodegradabilità. Essa presenta una microstruttura cristallina, con cristalli di forma aciculare. La forma dei grani cristallini, dispersi all'interno di una matrice di natura vetrosa o ceramica, è in grado di impedire la propagazione delle cricche, grazie ad un meccanismo di deviazione della via di propagazione del difetto che aumenta la tenacità a frattura del materiale. La velocità di degradazione di questo materiale risulta essere piuttosto elevata; perciò, oltre alla produzione di scaffold composti da una sola fase cristallina, sono prodotti materiali vetro-ceramici caratterizzati da due fasi: una fase a base di silicio che svolge la funzione di matrice, nella quale è dispersa la fase composta dai cristalli di wollastonite, con funzione rinforzante e tenacizzante. Un esempio della produzione di un vetro-ceramico bifasico di questo tipo è riportato nello studio di Kamboj e colleghi [20]. Questo vetro-ceramico in particolare presenta delle buone caratteristiche meccaniche, comparabili a quelle dell'osso corticale, che risultano stabili anche a contatto con i fluidi corporei. Il materiale dimostra inoltre la capacità di indurre la formazione di uno strato di apatite in cristalli di forma globulare sulla sua superficie. Si sottolinea che le strutture prodotte presentano una porosità del 35%, valore che per uno scaffold da applicare all'ingegneria tissutale è piuttosto modesto. Le buone caratteristiche meccaniche sono quindi ottenute a discapito della porosità.

Un altro esempio di materiale vetro-ceramico bifasico è riportato nello studio di Padmanabhan e colleghi [26]. In questo caso la fase cristallina della wollastonite è accoppiata da un'altra fase cristallina data dall'idrossiapatite, al fine di migliorare le proprietà meccaniche di quest'ultima. La composizione del vetro-ceramico risulta essere data dal 50% in peso di wollastonite e dal 50% in peso di idrossiapatite. Le strutture prodotte nello studio a cui si fa riferimento presentano un'elevata porosità, che si aggira intorno al 90%, con delle caratteristiche meccaniche che sono comparabili a quelle dell'osso trabecolare. Il risultato è di notevole rilevanza, in quanto lo scaffold ottenuto è sia altamente poroso sia caratterizzato da proprietà meccaniche migliori degli scaffold creati con materiali utilizzati clinicamente, come idrossiapatite o vetri bioattivi. Il miglioramento delle caratteristiche meccaniche non ha portato ad alcuna diminuzione della bioattività e la velocità di degradazione si è dimostrata superiore rispetto a quella della sola idrossiapatite grazie alla presenza della fase cristallina di wollastonite.

Si presenta ora la diopside. Questo materiale, caratterizzato da formula chimica $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, presenta caratteristiche di bioattività, dimostrate dalla capacità di portare alla formazione di uno strato di apatite quando viene immerso in SBF. La morfologia dello strato di apatite che viene indotto dalla diopside presenta una forma caratteristica, differente rispetto a quella presentata dall'apatite indotta da altri vetro-ceramici o vetri bioattivi. Il materiale risulta essere più resistente rispetto all'idrossiapatite, ai vetri bioattivi e anche alla wollastonite, con valori che si avvicinano a quelli che caratterizzano l'osso trabecolare. La velocità di degradazione della diopside risulta essere minore rispetto a quella della wollastonite. Ciò non è da considerarsi un male: una minore degradabilità garantisce un rilascio di ioni sufficientemente lento da non provocare un innalzamento critico del pH dell'ambiente attorno all'impianto. Ciò risulta vantaggioso per quanto concerne l'interazione del materiale con le cellule del tessuto osseo: la diopside permette non solo l'adesione delle cellule, ma anche la loro proliferazione. Una minore velocità di degradazione, inoltre, permette una maggiore stabilità meccanica del vetro-ceramico contenente una fase composta da diopside. La migliore stabilità meccanica è da ricercare nel contenuto di magnesio che lo caratterizza. All'interno della struttura cristallina della diopside gli atomi di magnesio e gli atomi di calcio sono legati all'ossigeno. Il legame magnesio-ossigeno è più forte del legame calcio-ossigeno, conferendo una maggiore stabilità alla struttura cristallina rispetto alla stabilità della struttura cristallina della wollastonite, dove il magnesio è assente.

Altri esempi di materiali vetro-ceramici utilizzati in ambito dell'ingegneria tissutale e che presentano proprietà simili alla wollastonite e alla diopside sono: bredigite, nagelschmidite, akermanite e hardystonite. Verranno presentati brevemente nel seguito. Bredigite e nagelschmidite, caratterizzate rispettivamente dalle seguenti formule chimiche, $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$ e $\text{Ca}_7(\text{SiO}_4)_3(\text{PO}_4)_2$, sono due materiali vetro-ceramici caratterizzati da una bioattività comparabile alla wollastonite ma da una velocità di dissoluzione maggiore. Ne consegue che le proprietà meccaniche del materiale saranno meno stabili in ambiente fisiologico e che il rilascio di ioni porti ad un aumento del pH maggiore rispetto sia alla wollastonite sia alla diopside. È inoltre importante evidenziare che una velocità di degradazione maggiore indica anche una minore capacità di permettere l'adesione e la proliferazione delle cellule del tessuto osseo.

L'akermanite, caratterizzata da formula chimica $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, è un materiale vetro-ceramico dalle ottime proprietà di bioattività. Questo materiale infatti è in grado di stimolare non solo l'osteogenesi, ovvero la sintesi di nuova matrice ossea, ma anche l'angiogenesi. L'interazione con i tessuti biologici è quindi migliore rispetto a materiali bioceramici come idrossiapatite o β -trifosfato di calcio. A causa della minore velocità di dissoluzione rispetto alla wollastonite, le capacità di promuovere la mineralizzazione ossea risultano minori, ma questo garantisce una maggiore adesione, proliferazione e differenziazione cellulare. Si noti dalla formula chimica, come questo materiale dal punto di vista della composizione si avvicini molto al vetro-ceramico bifasico wollastonite-diopside: la differenza sta solamente nel maggiore contenuto silicatico presente nella wollastonite-diopside.

L'hardystonite, la cui formula chimica è $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$, presenta anch'essa una buona bioattività, che però è minore se confrontata con quella di materiali vetro-ceramici come wollastonite, diopside o akermanite. L'hardystonite, infatti, induce una minore sintesi di nuova matrice ossea e ciò è in parte dovuto alla minore velocità di dissoluzione, se confrontata con i materiali citati in precedenza. La minore velocità di degradazione, come già affermato, permette una maggiore adesione, proliferazione e differenziazione cellulari rispetto a quelle dimostrate dai materiali caratterizzati da minori velocità di dissoluzione. Nonostante le differenze nella bioattività, nella velocità di dissoluzione e nell'interazione con le cellule, tutti i materiali vetro-ceramici citati sono considerati ottimi candidati per la creazione di scaffold per l'ingegneria tissutale e degli ottimi sostituti dei fosfati di calcio utilizzati oggi in clinica.

Capitolo 4

Metodi tradizionali di produzione dei materiali ceramici

In questo capitolo si presentano i metodi tradizionali di produzione dei materiali ceramici, prestando una maggiore attenzione ai metodi utilizzati per produrre i materiali ceramici avanzati.

(Per i riferimenti bibliografici si faccia riferimento agli indici [3] e [21] della bibliografia)

Nei prossimi capitoli i metodi tradizionali vengono messi in contrapposizione con delle tecniche innovative per la produzione dei materiali ceramici avanzati che permettono di ottenere dei prodotti finali dalle migliori proprietà.

I metodi tradizionali per la produzione dei materiali ceramici presentano cinque step principali, ovvero:

- 1- Ottenimento dei materiali grezzi di partenza;
- 2- Miscelazione dei materiali grezzi;
- 3- Formatura del pezzo ceramico;
- 4- Essiccazione;
- 5- Trattamento termico.

4.1 Formazione della miscela

I materiali grezzi che sono utilizzati nel processo ceramico presentano quattro gradi di qualità, partendo dal primo grado, al quale appartengono materiali grezzi presentanti impurità e che sono poco costosi. Il prodotto finito che si ottiene da materiali appartenenti a questa classe non appartiene ai materiali ceramici avanzati, vista la difficoltà nel controllo della qualità del prodotto in tutti gli step della produzione. Al secondo grado di qualità dei materiali grezzi appartengono materiali che presentano una maggiore purezza

e ai quali viene applicato un certo controllo della qualità. A questi materiali sono applicati dei trattamenti finalizzati ad aumentare la purezza degli stessi. I trattamenti hanno come scopo l'ottenimento di polveri dalle dimensioni omogenee e comprendono la macinazione in mulini, la sedimentazione, la classificazione delle dimensioni, la centrifugazione e la filtrazione. Al terzo grado di qualità appartengono materiali caratterizzati da una purezza maggiore del 98%, che vengono prodotti in grande quantità (allumina, zirconia, ossido di magnesio, ferriti, pigmenti ecc.). Al grado più alto, ovvero al quarto, appartengono materiali che presentano una purezza maggiore del 99.9%, con una composizione omogenea e una dimensione particellare sub-micrometrica ai quali vengono applicati dei severi controlli di qualità in ogni step del processo ceramico. Questi materiali non sono prodotti in grandi quantità come i materiali di terzo grado, a causa del costo della produzione e sono quindi utilizzati solo per applicazioni di alta tecnologia.

I trattamenti utilizzati per ottenere delle polveri omogenee nella composizione e nelle dimensioni possono essere raggruppati utilizzando il termine comune *comminuzione*, con il quale si intende la produzione di polveri mediante la macinazione di pezzi di materiale grezzo di maggiori dimensioni. Per dividere le polveri di diverse dimensioni si possono utilizzare diversi metodi, tra cui la separazione in frazioni attraverso un vaglio vibratorio o un idrociclone. Nei processi che comprendono il controllo della qualità delle polveri si applicano delle tecniche di caratterizzazione delle stesse. Una delle tecniche più semplici è il setaccio, che permette di ottenere un valore approssimativo delle dimensioni delle polveri ottenute. Un altro metodo di classificazione è dato dalla sedimentazione, nella quale la dimensione delle particelle è legata al tempo di sedimentazione delle stesse una volta immerse all'interno di un liquido. La tecnica di sedimentazione è tuttavia utilizzata solo nel caso in cui si abbiano delle polveri presentanti la medesima densità. La caratterizzazione delle polveri comprende anche l'uso del microscopio elettronico, del metodo di Coulter (misurazione della variazione dell'impedenza elettrica prodotta da particelle non conduttrici di corrente che sono sospese all'interno di un elettrolita), dello scattering luminoso e della diffrazione di Fraunhofer. Si sottolinea che le polveri non sono ottenute solamente mediante la macinazione di materiali grezzi, ma, soprattutto nella produzione dei materiali ceramici avanzati, esse sono ottenute attraverso delle tecniche che permettono un controllo della composizione ancora più elevato e delle dimensioni

sub-micrometriche. Questi metodi sono per esempio la precipitazione, l'evaporazione (spray drying, spray pyrolysis, assorbimento in un medium microporoso, essiccazione liquido-liquido, freeze-drying), il metodo sol-gel, che verrà affrontato nel prossimo capitolo, la sintesi idrotermale, reazioni in una fase liquida non acquosa e reazioni in fase gassosa.

Alle polveri dei materiali grezzi possono essere aggiunti degli additivi di diverso tipo, a seconda della specifica applicazione del processo ceramico. Tra gli additivi utilizzati si hanno solventi, surfactanti, deflocculanti, flocculanti, coagulanti, leganti, plastificanti, agenti schiumogeni, lubrificanti e così via. I solventi sono utilizzati come medium di dispersione delle polveri e comprendono sostanze come acqua, etanolo, propanolo, butanolo, glicerolo ecc. I surfactanti sono additivi in grado di stabilizzare l'interfaccia tra polveri e medium di dispersione. I deflocculanti, flocculanti e coagulanti sono sostanze che lavorano sulla stabilità della sospensione delle particelle all'interno del liquido. I deflocculanti favoriscono la dispersione, i flocculanti favoriscono la precipitazione e i coagulanti favoriscono l'agglomerazione delle particelle. I leganti possiedono diverse funzioni quando utilizzati come additivi. Questi agenti aumentano la bagnabilità delle particelle, aumentano la stabilità della sospensione, controllano le proprietà reologiche delle polveri o della sospensione e lubrificano la superficie delle particelle. Esempi di materiali leganti sono l'alcol polivinilico, le resine acriliche, le gomme naturali, le cere ecc. Gli agenti plastificanti sono sostanze che diminuiscono la temperatura di transizione vetrosa dei leganti aggiunti alle polveri o alla sospensione. Questi agenti sono solitamente delle molecole dal basso peso molecolare, che sono in grado di posizionarsi tra le lunghe catene molecolari dei leganti, riducendo le interazioni tra di esse e permettendo un maggiore scorrimento viscoso.

4.2 I processi di formatura

Una volta prodotte le polveri e una volta miscelate con tutti gli additivi necessari per la specifica applicazione, si passa alla formatura del pezzo ceramico. Anche in questo caso si hanno diversi metodi di formatura, che possono essere raggruppati in tre gruppi principali:

- Formatura a secco;
- Formatura plastica;
- Formatura in colata.

Si può ben comprendere che, a seconda del metodo di formatura le caratteristiche della miscela da utilizzare sono diverse.

4.2.1 Formatura a secco

Nei processi di formatura a secco, le miscele di partenza comprendono generalmente le polveri di materiale grezzo, un legante, un plastificante ed un lubrificante. Esempi di formatura a secco sono la pressatura isostatica e la pressatura (isostatica) a caldo. In questi processi, la miscela viene posta all'interno di una camera alla quale viene applicata della pressione e, nel caso della pressatura a caldo, anche del calore, attraverso una piastra che scende all'interno della camera e compatta la miscela contenente le polveri. Le polveri all'interno della miscela sono raggruppate in granuli che all'inizio del processo presentano una forma sferica ben definita. All'interno della miscela si possono osservare dei pori posti tra i diversi granuli e dei pori all'interno dei granuli stessi, posti tra le particelle che li formano. Durante l'applicazione della pressione i granuli si deformano e si avvicinano l'un l'altro, diminuendo sempre più la porosità inter-granulare. La pressione unisce parzialmente i diversi granuli, in modo tale che il pezzo finale presenti ancora delle porosità inter-granulari e delle parziali interfacce tra diversi granuli.

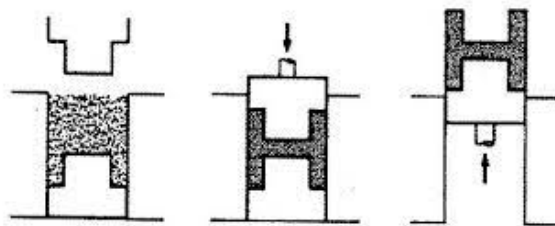


Figura 4.1 Schematizzazione del processo di formatura a secco.

4.2.2 Formatura plastica

Nella formatura plastica, la miscela di partenza deve presentare una viscosità tale da poter permettere il flusso della stessa attraverso un ugello. Le miscele di partenza, in questo caso, vengono anche chiamate paste. Queste sono formate, oltre dalle polveri di materiale grezzo, anche da solventi, da leganti e da plastificanti.

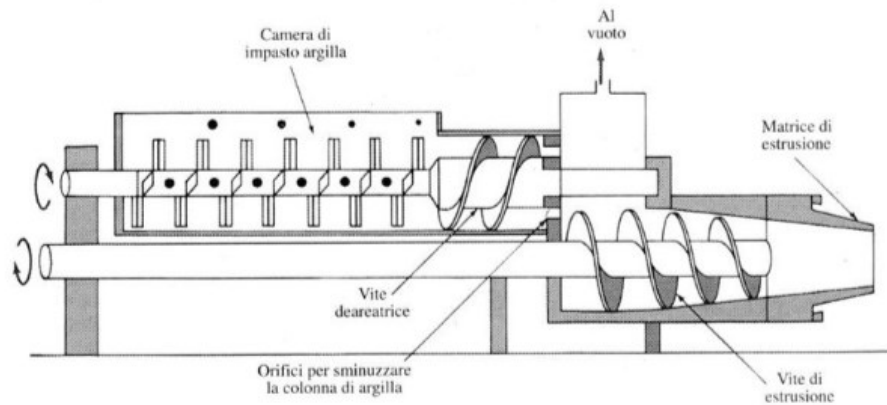


Figura 4.2 Schema di un estrusore.

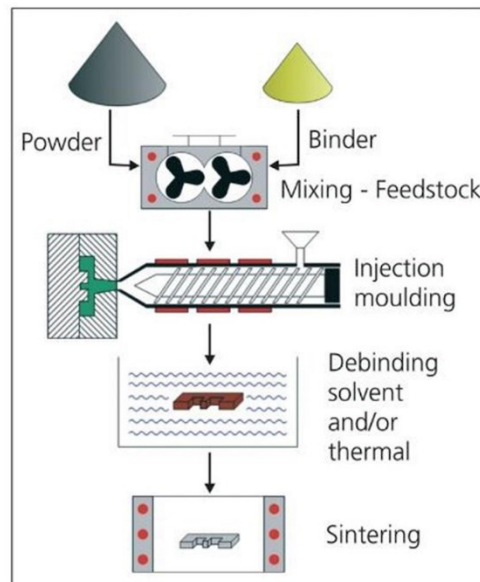


Figura 4.3 Schema del processo di stampaggio ad iniezione. Si noti che nella figura sono compresi uno step di eliminazione del legante e lo step di sinterizzazione.

Uno dei metodi maggiormente utilizzati per la formatura plastica è l'estrusione (**Figura 4.2**). L'estrusione è eseguita attraverso un estrusore, un macchinario composto da una camera per la miscelazione della pasta, da una o più viti che trasportano la pasta verso un ugello, dal quale questa fuoriesce in forma di cilindri o di tubi cavi. Le viti possono ruotare nello stesso verso, oppure in verso opposto tra di loro. L'estrusione si divide in diversi step. Il primo consiste nell'immissione della pasta all'interno della camera di miscelazione. Il secondo step consiste nel flusso della pasta verso la camera contenente le viti che, nel terzo step spingono la pasta verso l'ugello. L'ugello consente di formare la pasta in un cilindro o in un tubo cavo caratterizzato da una sezione costante.

Un altro metodo di formatura plastica è rappresentato dallo stampo ad iniezione (**Figura 4.3**). Il metodo consiste nell'estrusione della pasta all'interno di uno stampo. Una volta riempito lo stampo si attende che la pasta assuma la forma dello stesso; lo stampo viene quindi aperto e l'oggetto formato viene rilasciato. Attraverso questa tecnica è possibile ottenere materiali ceramici caratterizzati da forme di maggiore complessità rispetto a quelle ottenibili con la tecnica di estrusione.

4.2.3 Formatura in colata

Nella formatura in colata, la miscela contenente le polveri ceramiche presenta una viscosità piuttosto bassa, dovuta all'elevata quantità di solvente (acqua) contenuto all'interno della miscela, che per questo è chiamata barbotina. La barbotina è colata all'interno di uno stampo in grado di assorbire l'acqua della barbotina in contatto con le pareti dello stesso permettendone l'adesione. La barbotina in eccesso viene drenata all'esterno dello stampo. Il processo viene ripetuto fino a quando l'oggetto formato presenta lo spessore di parete richiesto.

4.3 Essiccazione

Prima dell'esecuzione del trattamento termico potrebbe essere necessario uno step di essiccazione, nel quale avviene l'evaporazione del solvente e la rimozione del legante

contenuti nella miscela. La rimozione del legante viene eseguita attraverso metodi differenti, tra cui:

- Estrazione capillare: l'oggetto formato viene circondato da polveri fini, in grado di assorbire il legante quando questo viene scaldato ad una temperatura che permette la fluidificazione dello stesso;
- Estrazione mediante solvente: il metodo viene utilizzato nel caso in cui la miscela di partenza presenti due tipi di legante, uno verrà eliminato mediante l'uso di un solvente, mentre il secondo permane all'interno dell'oggetto formato e verrà eliminato attraverso un metodo termico;
- Evaporazione: il legante viene eliminato utilizzando delle temperature sufficientemente elevate da permettere l'evaporazione dello stesso;
- Decomposizione termica ossidativa: questo metodo è utilizzato per rimuovere il legante secondario e gli eventuali residui di legante primario. Le temperature utilizzate per la decomposizione del legante devono superare i 500° C.

4.4 Trattamento termico

Il trattamento termico dell'oggetto formato consiste nell'applicazione di temperature sufficientemente elevate da permettere la sinterizzazione delle polveri compattate, che vengono solitamente chiamate 'verde'. La sinterizzazione è un processo che permette la trasformazione del verde in un oggetto ceramico vero e proprio attraverso l'applicazione di elevate temperature, con valori che si aggirano attorno ai $\frac{2}{3}$ della temperatura di fusione dei materiali che compongono le polveri del verde. Si evidenzia come il processo di sinterizzazione sia favorito termodinamicamente, perché si passa da un oggetto costituito da particelle di piccole dimensioni e quindi un'elevata area superficiale, alla quale è associata un'elevata energia superficiale, ad un materiale ceramico nel quale tutte le superfici delle particelle, che costituiscono delle interfacce tra solido e gas, sono sostituite da interfacce solido-solido, caratterizzate da minore energia. Ciò significa che le polveri si deformano e si uniscono in modo da eliminare una buona parte dell'area

superficiale che le caratterizzava ed eliminando nel frattempo le porosità inter-granulari del verde.

Il processo di sinterizzazione può essere diviso in tre stadi differenti.

- Primo stadio: lo stadio iniziale, rappresentato dalle prime due immagini della **Figura 4.4**, consiste nella formazione di ‘colli’ tra le particelle, segno che le particelle cominciano ad unificarsi tra di loro e a ridurre le interfacce solido-gas. In questo stadio si ha un basso aumento della densità del pezzo, che raggiunge valori corrispondenti al 60-65% della densità del materiale ceramico finale;
- Secondo stadio (intermedio): in questo stadio, rappresentato dall’immagine in basso a sinistra nella **Figura 4.4**, avviene la vera deformazione delle particelle, con un conseguente avvicinamento dei loro centri. Si passa da particelle che presentano una forma sferica a particelle che presentano una forma poliedrica. I pori interparticellari si adattano alla nuova forma assunta da queste, trasformandosi in pori di piccole dimensioni posti tra i grani poliedrici e collegati da piccoli canali. In questo stadio si ha un forte aumento della densità, che passa da valori corrispondenti al 65% della densità finale a valori corrispondenti al 90% della densità finale. Il secondo stadio termina quando i canalicoli sono chiusi ed i pori non sono più interconnessi tra di loro;
- Stadio finale: l’oggetto sottoposto alla sinterizzazione raggiunge il 100% del valore della densità finale. Proseguendo con la compattazione si ha una chiusura quasi totale dei pori ed un eventuale accrescimento dei grani, come mostrato nell’immagine in basso a sinistra della **Figura 4.4**. L’accrescimento del grano avviene quando il numero di lati di un grano cristallino risulta maggiore di sei. In questo caso, i bordi di grano risultano concavi ed il grano tende a richiamare atomi verso di sé, inglobando i grani che presentano un numero di lati minore di sei, che invece presentano bordi di grano convessi e che tendono a scomparire. Si sottolinea che, nel caso la crescita dei grani sia eccessivamente veloce, questi ultimi potrebbero inglobare al loro interno anche i pori inter-granulari rimasti, rendendo quindi impossibile la loro eliminazione e quindi la completa densificazione del pezzo ceramico.

A seconda delle modalità nelle quali le particelle di partenza si deformano, si possono dividere tre meccanismi di sinterizzazione principali:

- Sinterizzazione allo stato solido;
- Sinterizzazione in presenza di fase liquida;
- Sinterizzazione per flusso viscoso.

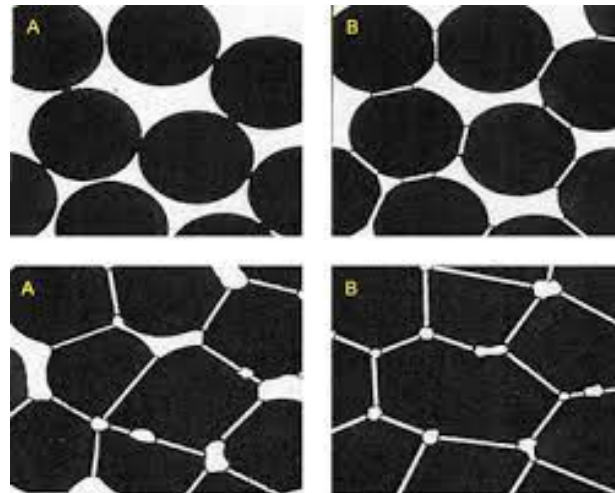


Figura 4.4 Disegni rappresentanti diverse fasi della sinterizzazione in fase solida.

4.4.1 Sinterizzazione allo stato solido

Nella sinterizzazione allo stato solido, la deformazione delle particelle è causata dal solo meccanismo della diffusione. La diffusione avviene tra superfici convesse del materiale e superfici concave. Nello specifico, la materia tende a diffondere verso superfici concave, che presentano una tensione di vapore minore, mentre le vacanze tendono a diffondere nel verso opposto, quindi verso superfici convesse, che presentano una tensione di vapore maggiore. Si considerano ora due particelle al primo stadio della sinterizzazione, unite tra loro mediante il collo, come rappresentato nella **Figura 4.5**. La superficie del collo è caratterizzata da una certa concavità, mentre il resto della superficie risulta convessa. Quando il collo formatosi è ancora di piccole dimensioni, presentando quindi un raggio di curvatura di basso valore, la differenza di tensione di vapore tra le due superfici è molto elevata; il processo di diffusione è quindi particolarmente favorito. Gli atomi tenderanno a muoversi verso il collo, causando un aumento del valore del raggio

di curvatura dello stesso ed un'ulteriore deformazione delle particelle. Il trasporto di materia avviene in modi differenti, che sono elencati qui di seguito:

- 1- Trasporto, mediante superficie, degli atomi dalla superficie al collo: il trasporto sfrutta le vacanze presenti sulla sola superficie;
- 2- Trasporto, via reticolo cristallino, degli atomi dalla superficie al collo: si noti che questo trasporto avviene grazie alle vacanze presenti nel reticolo cristallino all'interno delle particelle;
- 3- Trasporto mediante evaporazione-condensazione: dalla superficie concava la materia passa allo stato gassoso, viaggia verso il collo dove condensa e si deposita su di esso;
- 4- Trasporto, via bordo grano, degli atomi dal bordo grano verso il collo;
- 5- Trasporto, via reticolo cristallino, degli atomi dal bordo grano verso il collo: diversamente dal precedente tipo di trasporto, gli atomi si muovono verso il collo attraverso le vacanze presenti all'interno del reticolo cristallino delle particelle;
- 6- Trasporto, attraverso le dislocazioni, degli atomi dall'interno del reticolo cristallino delle particelle verso il collo.

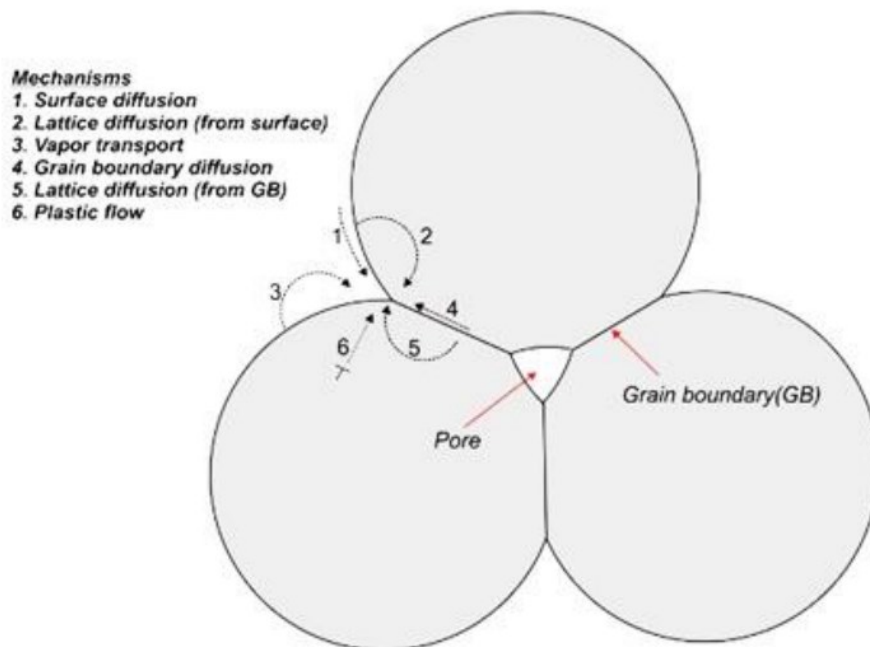


Figura 4.5 Meccanismi di trasporto di materia durante la sinterizzazione allo stato solido.

Si sottolinea che l'aumento di densità dell'oggetto avviene quando la materia viene trasportata dall'interno delle particelle verso il collo, quindi attraverso i trasporti 4,5 e 6. Con il proseguire della sinterizzazione, le particelle, come già esposto in precedenza, si deformano, passando da sferiche a poliedriche e trasformandosi quindi in grani cristallini, mentre i pori, interconnessi da canalicoli, si fanno sempre più piccoli perdendo le interconnessioni a causa della chiusura dei canali. Si hanno infine i fenomeni di accrescimento del grano e la completa densificazione del materiale ceramico.

Un importante dettaglio da menzionare riguarda il tempo di sinterizzazione, legato alle dimensioni delle particelle: minori saranno queste ultime, minore sarà il tempo impiegato per sinterizzare l'oggetto. Si può rendere la sinterizzazione più veloce anche applicando della pressione durante tutta la durata del trattamento termico.

4.4.2 Sinterizzazione in presenza di fase liquida

La sinterizzazione in presenza di fase liquida avviene, come dice il nome stesso, quando una parte delle materie prime che formano il verde fonde a causa dell'elevata temperatura ed aiuta la densificazione del pezzo. La parte restante delle materie prime che formano il verde rimane allo stato solido e viene bagnata dalla fase liquida. Questa favorisce l'agglomerazione delle particelle, che possono scorrere le une sulle altre con maggiore facilità. Anche il trasporto di materia è favorito sia attraverso diffusione, più veloce in un liquido che in un solido, sia attraverso dissoluzione e precipitazione. Una volta terminato il processo di sinterizzazione, l'oggetto ceramico presenterà dei grani cristallini circondati da una fase vetrosa. La fase vetrosa potrebbe rappresentare un limite importante nel caso in cui l'oggetto venisse utilizzato per applicazioni ad alte temperature. Se si supera la temperatura di transizione vetrosa della fase vetrosa inter-granulare si ha un rammollimento del materiale ceramico, che diminuisce le caratteristiche meccaniche del pezzo.

4.4.3 Sinterizzazione per flusso viscoso

La sinterizzazione per flusso viscoso si ha quando gran parte della materia prima che forma le particelle fonde durante il trattamento termico. In questo caso il liquido ingloba i grani cristallini che si formano durante la sinterizzazione. Il trasporto di materia non avviene per diffusione, come nei casi precedenti, ma è sempre guidato dalla riduzione dell'energia superficiale delle particelle. Il materiale ceramico finale presenta un'abbondante fase vetrosa data dalla fase liquida che alla fine solidifica. Si sottolinea che la fase liquida cambia di composizione durante il processo di sinterizzazione a causa dell'eventuale dissoluzione di particelle in fase solida durante il trattamento termico. La variazione di composizione comporta anche un aumento della viscosità del liquido stesso, motivo per il quale gli oggetti non collassano durante la sinterizzazione. Si noti inoltre che con l'aumentare della densità del pezzo ceramico finale, la velocità del processo di sinterizzazione diminuisce sempre più.

4.4.4 Considerazioni sulla temperatura di sinterizzazione

Si può affermare, in generale, che le temperature di sinterizzazione si aggirano tra i 1000° C ed i 2000° C. Si desidera ora trattare alcuni dei fattori che influenzano la temperatura di sinterizzazione. I fattori possono essere divisi in due categorie: fattori intrinseci, ovvero legati alle proprietà dei materiali di cui sono composte le particelle (energia libera di superficie, coefficiente di diffusione, viscosità e così via) e fattori estrinseci, legati alle caratteristiche geometriche e topologiche delle particelle (dimensione e distribuzione delle dimensioni particellari, morfologia, densità del verde e così via). Di particolare importanza sono considerati fattori come la dimensione delle particelle, la distribuzione delle dimensioni, la morfologia particellare, le proprietà chimiche della superficie particellare e la densità del verde.

Per quanto riguarda la dimensione particellare è molto importante che questa sia sufficientemente piccola. Ciò è principalmente legato ad un fatto di energia libera superficiale: minori sono le dimensioni delle particelle, maggiore sarà l'energia libera di

superficie e quindi i processi di diffusione avvengono con maggiore facilità e ad una temperatura di sinterizzazione minore.

La distribuzione delle particelle è legata al grado di compattazione e alla densità del verde. Con una distribuzione particellare stretta, ovvero con particelle che presentano quasi tutte le medesime dimensioni, il verde presenta un maggiore grado di compattazione. Le particelle risultano quindi più vicine e la diffusione è facilitata.

È facile comprendere che il processo di sinterizzazione che utilizza temperature comprese tra i 1000° C e i 2000° C risulta molto dispendioso dal punto di vista energetico, portando ad elevati costi di produzione degli oggetti ceramici, un elevato costo delle attrezzature utilizzate ed elevati costi di mantenimento delle stesse. È doveroso aggiungere, inoltre, che attraverso i metodi tradizionali di produzione dei materiali ceramici il controllo di qualità del pezzo finale risulta piuttosto difficoltoso ed è proprio per questo motivo che durante il secolo scorso molti sforzi sono stati spesi per la produzione di materiali ceramici attraverso dei metodi diversi, come il metodo sol-gel o l'utilizzo dei polimeri preceramici.

Capitolo 5

Materiali ceramici derivanti da processo sol-gel

Nel seguente capitolo si discuterà un altro processo fondamentale nella produzione di materiali ceramici avanzati. Si focalizzerà l'attenzione nella produzione di materiali silicatici, sulle principali applicazioni che questa tecnologia ha incontrato nel corso del tempo e sulle principali caratteristiche della stessa.

(Per i riferimenti bibliografici, se non specificati, si faccia riferimento agli indici [6] e [28] della bibliografia)

Il metodo sol-gel è un metodo risalente alla prima metà del ventunesimo secolo. Esso risulta perciò piuttosto recente se confrontato con il metodo di produzione dei materiali ceramici attraverso sinterizzazione di particelle vetrose.

Per comprendere meglio il metodo viene data la definizione di sol e di gel.

Il sol è una dispersione colloidale di particelle all'interno di un liquido. Una dispersione colloidale è un sistema formato da due fasi, ovvero una fase dispersa, costituita dalle particelle, caratterizzate da una dimensione nell'intervallo degli 1-1000 nm, ed una fase disperdente, ovvero il liquido. Si noti che la dispersione colloidale, a causa delle dimensioni particellari, rappresenta la situazione intermedia tra la soluzione, che presenta delle dimensioni particellari minori, e la dispersione eterogenea, che presenta delle dimensioni particellari maggiori. È importante sottolineare che la fase dispersa può essere rappresentata anche da polimeri e non solo da particelle.

Il gel, in questo processo, viene inteso come una sostanza formata anch'essa da due fasi: una fase solida continua, ovvero che non presenta più delle particelle disperse, ma che è caratterizzata da una struttura unica, e da una fase liquida, che circonda la fase solida continua.

Il passaggio da sol a gel avviene a causa di diverse reazioni che, come conseguenza, portano all'unificazione delle particelle disperse in una fase solida continua, contenuta

nella fase liquida. È possibile poi portare all'evaporazione la fase liquida, ottenendo un gel essiccato, che può essere utilizzato come prodotto finale del processo, oppure che può essere sottoposto ad ulteriori trattamenti, tra cui i trattamenti termici per ottenere dei materiali ceramici.

Nella **Figura 5.1** sono mostrati i diversi step del metodo sol-gel, partendo dalla soluzione e arrivando alla formazione del materiale ceramico.

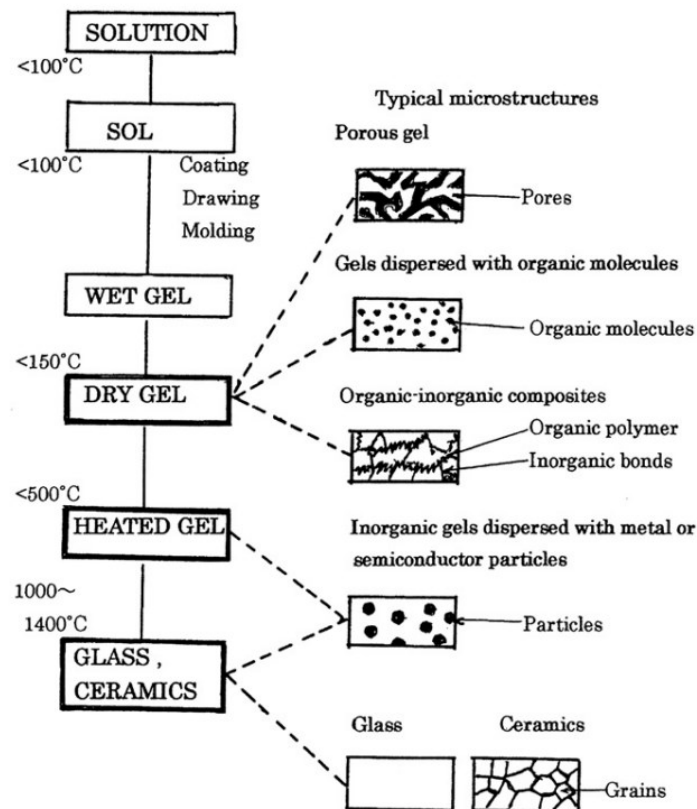


Figura 5.1 Step del processo sol-gel.

Si sottolinea tuttavia, che non sempre il metodo sol-gel implica la formazione del gel a partire dalla dispersione delle particelle, ciò dipende dalla specifica applicazione del processo e dal prodotto finale che si vuole ottenere.

Il vantaggio principale di questo metodo rispetto ai metodi tradizionali di produzione di materiali ceramici avanzati risulta la capacità di controllare la composizione e la microstruttura dell'oggetto finale a livello molecolare; ciò permette l'applicazione del

processo sol-gel nel campo delle nanotecnologie. Un ulteriore vantaggio è dato dalla possibilità di formare l'oggetto finale ad un intervallo di temperature vicino alla temperatura ambiente.

5.1 Microstrutture ottenibili

Ci si focalizza ora sui diversi tipi di microstrutture ottenibili dall'applicazione del metodo sol-gel. Esempi di diverse microstrutture sono rappresentate nella **Figura 5.1**. Come si evince, si possono ottenere tre diversi tipi di microstrutture: la struttura porosa, la struttura densa e la struttura organica-inorganica.

La struttura porosa è ottenibile già attorno alla temperatura ambiente (si faccia per esempio riferimento al gel poroso della **Figura 5.1**). Le strutture porose sono tipiche di gel composti da materiali ossidi, come la silice, e, grazie proprio alla loro porosità possono essere applicati in diversi campi.

Microstructure	Examples of materials
Porous	Silica aerogels
	Silica columns for liquid chromatograph
Dense	
Glasses	Silica glass preforms for optical fiber
Polycrystalline materials	Ferroelectric coating films
	Titanium oxide coating
Inorganic–organic hybrid	Silica glass with dispersed metal and semiconductor colloids
Organic–inorganic hybrids	
Distributed organic and inorganic species bonded with each other	Polymethylmethacrylate-silica-titania
Inorganic or hybrid matrix with dispersed organic molecules and pigments	Silica film with dispersed organic pigments, Silica film with dispersed rhodamin B molecules

Figura 5.2 *Microstrutture ed esempi di applicazioni di materiali prodotti mediante metodo sol-gel.*

La tabella della **Figura 5.2** riporta alcuni esempi di applicazioni di materiali prodotti mediante metodo sol-gel caratterizzati da diverse microstrutture.

La struttura densa è un tipo di struttura che viene assunta dal materiale una volta che questo viene sottoposto a processo termico a diverse centinaia di gradi, fino ad arrivare a temperature attorno ai 1000° C. Come si evince dalla **Figura 5.1**, la microstruttura densa può sia essere amorfa, ottenendo quindi un vetro, sia essere cristallina, ottenendo quindi un materiale ceramico. Si noti che la temperatura di processo risulta comunque minore rispetto ai metodi tradizionali di ottenimento dei materiali ceramici. Esempi di applicazioni di materiali ottenuti mediante processo sol-gel e caratterizzati da una microstruttura densa sono riportati nella tabella della **Figura 5.2**.

Anche la struttura ibrida è ottenibile a temperature che stanno intorno alla temperatura ambiente (si faccia riferimento alla microstruttura del gel essiccato della **Figura 5.1**). Questo tipo di microstruttura si ottiene quando vengono aggiunti dei composti organici all'interno della soluzione di partenza. Questo tipo di materiali presenta una microstruttura caratterizzata dalla presenza di specie inorganiche (Si, Ti e così via) che sono legate a composti organici (CH₃, C₆H₅ e così via). Come si osserva dalla **Figura 5.1**, si distinguono due tipi di microstrutture ibride. La prima è quella data da un gel che presenta delle molecole organiche disperse al suo interno, l'altra è quella rappresentata da un materiale in cui le specie organiche ed inorganiche sono ben distribuite (nella **Figura 5.1** rappresentate dalla microstruttura con polimeri organici legati da legami inorganici). Anche la microstruttura ibrida può essere sottoposta a trattamento termico, tuttavia le temperature devono essere piuttosto basse, attorno ai 120° C, per evitare la degradazione dei composti organici. Esempi di materiali con i due tipi di microstruttura ibrida sono riportati nella tabella della **Figura 5.2**.

5.2 Formatura dei materiali

Si focalizza ora l'attenzione nelle forme che possono essere date ai materiali ottenuti mediante metodo sol-gel. Si riportano alcuni esempi di forme nella tabella della **Figura 5.3**.

Il primo tipo di forma, ovvero quella data da corpi voluminosi, è ottenuta mediante colatura del sol all'interno di uno stampo. Una volta avvenuta la gelificazione, il gel è in grado di mantenere la forma assegnata al materiale e viene quindi essiccato a temperature minori o uguali a 100° C. Uno dei principali inconvenienti del processo risulta la possibilità di formazione di cricche all'interno della struttura in fase di essiccazione. La formazione di cricche è dovuta alla presenza di forze capillari dove il gel risulta a contatto con l'acqua o con un altro tipo di liquido usato come solvente, che porta alla formazione di tensioni sulla superficie dello stesso. La forza capillare è espressa mediante la seguente formula:

$$\Delta P = 4\gamma\cos\theta/D$$

dove γ è la tensione superficiale del liquido, θ è l'angolo di contatto e D è il diametro dei pori che caratterizzano la struttura che il gel ha assunto. È possibile ridurre la formazione di cricche aumentando i tempi di essiccazione, aumentando la dimensione dei pori caratterizzanti la struttura del gel e diminuendo la tensione superficiale del liquido a contatto col gel.

Shape	Remark
Bulk bodies	Rod(cylinder), plate, sheet
Fibers	Continuous fibers
Coating films	Thin films, thick films
Unsupported sheets	Sheets
Membranes	Microfilters
Particles	Spherical particles

Figura 5.3 Esempi di forme assumibili dai prodotti ottenuti mediante metodo sol-gel.

Le fibre sono ottenute mediante la filatura del gel. Molto importante in questo ambito risulta la viscosità del gel, che dovrà avere un valore maggiore di 10 poise. Questi valori di viscosità sono ottenibili scegliendo accuratamente la composizione delle soluzioni di partenza da cui si ottengono i gel. Le fibre di gel viscoso possono poi essere sottoposte a trattamento termico per ottenere delle fibre di materiale vetroso o ceramico.

I metodi per ottenere film utilizzati come coating sono differenti, e tra questi ci sono il dip coating, lo spin coating, il laminar flow coating e lo spray coating. Il dip coating, ad esempio, consiste nell'immersione dell'oggetto da ricoprire all'interno della soluzione da gelificare. Una volta fatto emergere l'oggetto si procede con il processo di gelificazione e alla successiva essiccazione del film formatosi a temperature che vanno da 200° C a 500° C. Il metodo sol-gel permette la formazione di coating di diversi spessori. Lo spessore dipende dalla viscosità della soluzione, che a sua volta controlla la quantità di soluzione che aderisce all'oggetto da ricoprire durante l'immersione dello stesso, e dalla velocità con la quale viene eseguito il processo di immersione e di emersione dell'oggetto. Mediante il metodo sol-gel è possibile ottenere delle particelle, grazie alla precipitazione e crescita delle stesse all'interno del sol, che in questo caso non verrà convertito nella struttura solida continua che caratterizza il gel (come già sottolineato in precedenza).

Per produrre particelle sferiche si impiegano all'interno delle soluzioni di partenza alcossidi metallici e si utilizza l'acqua come solvente. Le reazioni di polimerizzazione che portano alla trasformazione da sol a gel e che verranno spiegate nei paragrafi successivi avvengono in assenza di sali e ad un pH compreso all'interno dei valori 7 e 10, che permette la formazione di particelle tridimensionali piuttosto che la formazione di polimeri dal peso molecolare sempre maggiore. Le particelle cresceranno quindi di dimensione grazie a fenomeni di dissoluzione delle particelle più piccole e riprecipitazione sulle particelle di maggiori dimensioni. Grazie, inoltre, alla carica superficiale che caratterizza le particelle di maggiori dimensioni, esse rimangono separate e non avviene l'aggregazione che avviene solitamente durante la formazione del gel. Le dimensioni particellari possono arrivare ai 150 nm di diametro e sono caratterizzate da una distribuzione che viene assunta gaussiana.

5.3 Applicazioni principali del metodo

Si presentano ora alcune delle principali applicazioni dei materiali prodotti sfruttando il metodo sol-gel.

- **Materiali fosforescenti:** grazie all'applicazione del metodo sol-gel è possibile produrre materiali caratterizzati da una intensa emissione fosforescente e da una buona stabilità di emissione fosforescente;
- **Laser:** il metodo sol-gel è stato applicato per la prima volta per la produzione di laser di vetro;
- **Coatings:** oggi il metodo sol-gel è applicato per la produzione di coating di diverso tipo, quali coating antiriflesso, riflettenti, colorati, di protezione contro i raggi UV ed infrarossi, impermeabili o idrofilici, antinebbia, conduttivi (utilizzati come elettrodi nei pannelli solari) e ferroelettrici (utilizzati nei campi dell'ottica e dell'elettronica);
- **Film fotocatalizzatori:** il metodo è applicato per la produzione di film fotocatalizzatori, ovvero di film dall'elevato potere ossidante e riducente, che sono in grado, sfruttando la radiazione UV, di decomporre le sostanze organiche. Essi possono quindi essere utilizzati per l'eliminazione di macchie e cattivi odori, come antibatterici e così via;
- **Aerogel:** questi materiali, principalmente costituiti da silice, sono gel aventi un'elevatissima porosità e possono essere ottenuti solo sfruttando il metodo sol-gel. Sono materiali caratterizzati da un'elevata trasparenza, una bassa densità (dovuta all'elevata porosità), una bassa conduttività termica ed un basso indice di rifrazione. Sono perciò degli ottimi isolanti;
- **Gel applicati nel campo biomedicale:** questa particolare applicazione sfrutta il metodo sol-gel per creare dei materiali caratterizzati da una certa bioattività. All'interno del gel, sfruttando la porosità dello stesso, infatti, sono contenute sostanze caratterizzate da una certa funzione biologica, come proteine, enzimi, anticorpi, microorganismi, antibatterici e così via. Questi particolari gel possono essere applicati come biosensori se, per esempio, vengono inserite delle proteine all'interno di un gel di silice. Una volta che il gel viene a contatto con la specifica molecola da analizzare, le proteine in esso contenute reagiscono con la molecola, provocando una variazione di fluorescenza o di assorbimento della luce del gel stesso. Un'altra applicazione la si trova nell'eliminazione di batteri o composti tossici dall'ambiente. Se poi si incorporano cellule viventi o tessuti all'interno dei

gel, essi possono essere utilizzati nella diagnosi tramite saggio immunologico. Un'ulteriore applicazione è quella del drug delivery, ovvero del trasporto di farmaci verso un target specifico, ma anche non specifico, tramite inserimento all'interno del corpo del gel contenente il farmaco e graduale degradazione dello stesso, con conseguente rilascio del farmaco. Importante in questo caso sarà la non tossicità dei prodotti di degradazione e la velocità di degradazione del gel utilizzato, in modo tale da non provocare effetti di tossicità sistemica dovuti ai prodotti di degradazione o all'eccessivo rilascio del farmaco a causa di una non adeguata velocità di degradazione.

Nella **Figura 5.4** si presenta uno schema riassuntivo delle microstrutture, dei processi di formatura e delle principali applicazioni del metodo sol-gel.

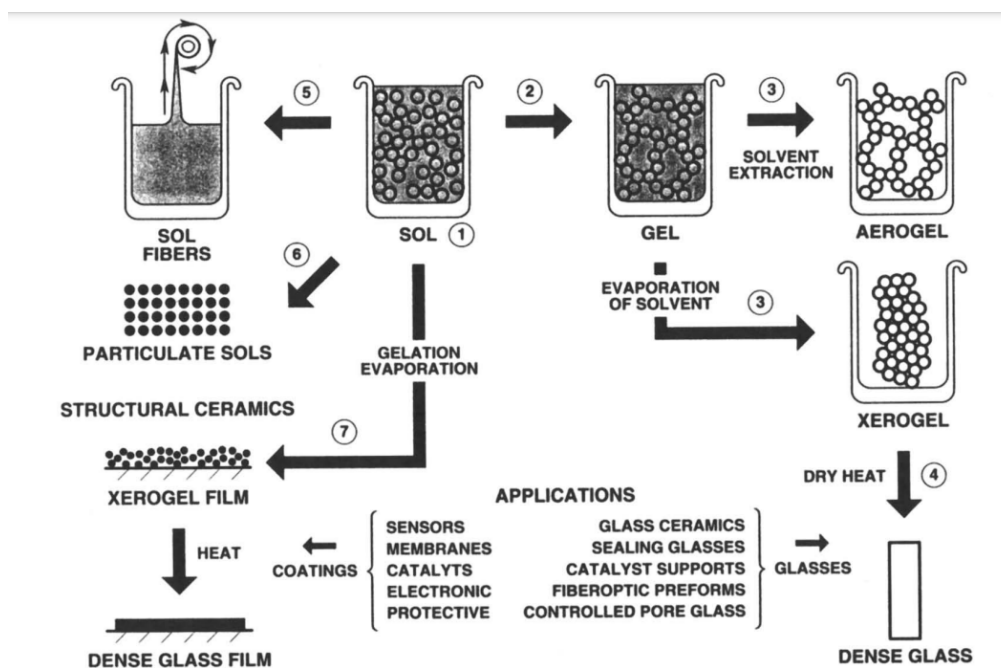


Figura 5.4 Microstrutture, forme e applicazioni del metodo sol-gel.

5.4 Step del processo sol-gel

Si presentano ora i diversi step del processo, ovvero le reazioni che portano alla creazione del gel a partire dal sol, l'invecchiamento del gel, l'essiccazione ed il trattamento termico.

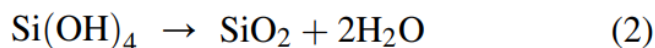
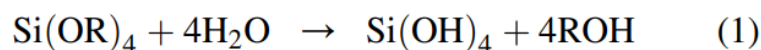
Come già spiegato in precedenza, a seconda della specifica applicazione, il prodotto finale può cambiare; quindi, il processo può terminare una volta ottenuto il gel, oppure può procedere fino al trattamento termico, nel caso in cui si volessero ottenere materiali vetrosi o ceramici.

5.4.1 Creazione della soluzione e reazioni chimiche

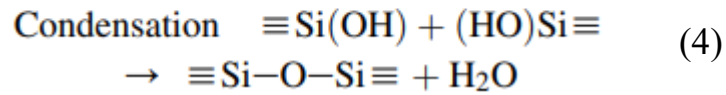
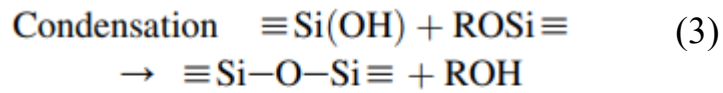
Il metodo sol-gel inizia con la creazione di una soluzione contenente uno o più composti metallici (ad esempio alcossidi metallici), un agente idrolizzante (acqua), un agente solvente (alcol) ed un agente catalizzatore (un acido o una base).

Una volta creata la soluzione, grazie all'agente catalizzatore comincia il processo di gelificazione, ovvero la trasformazione da sol a gel. Nella gelificazione gli alcossidi metallici (ci si focalizzerà in particolare sugli alcossidi siliconici) vanno incontro ad idrolisi e a policondensazione, formando legami che creano polimeri o particelle che via via crescono e si aggregano sempre di più fino a creare un'unica fase solida continua, ovvero il gel, circondato da liquido (acqua o alcol). Si sottolinea che a seconda delle condizioni in cui avvengono le diverse reazioni, le caratteristiche del gel possono variare molto, anche se i componenti della soluzione di partenza sono i medesimi.

Il composto metallico qui considerato, ovvero l'alcossido metallico siliconico presenta la seguente formula chimica: $\text{Si}(\text{OR})_4$. L'alcossido, va incontro a due reazioni, ovvero la reazione di idrolisi (1) e la reazione di policondensazione (2), che sono riportate qui di seguito:



La reazione di condensazione può avvenire anche tra il prodotto dell'idrolisi, ovvero $\text{Si}(\text{OH})_4$ ed una molecola di alcossido metallico presente (3) o tra due prodotti dell'idrolisi (4). Le reazioni sono espresse di seguito.



Con l'aumento delle reazioni di policondensazione i prodotti ottenuti sono caratterizzati da un peso molecolare sempre maggiore e passano da oligomeri, a polimeri o a particelle. Si specifica che le reazioni (1) e (2) sono intese come separate, ma in realtà la reazione di policondensazione può avere inizio anche mentre la reazione di idrolisi dell'alcolossido è in atto. Questo, come già espresso precedentemente, si ripercuote nella struttura finale e nelle proprietà del gel che si ottiene.

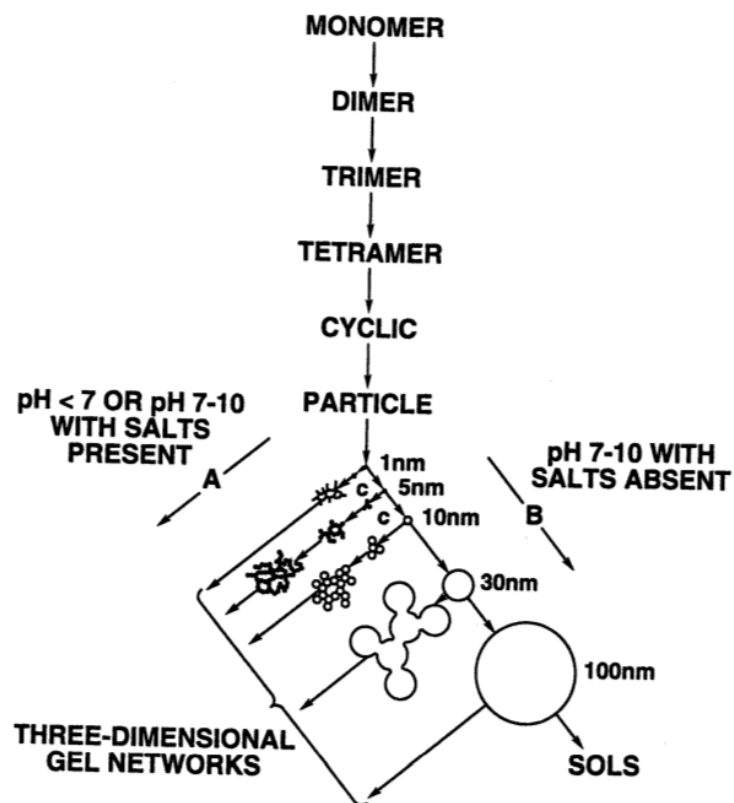


Figura 5.5 Schema di polimerizzazione degli alcossidi silicici in gel.

Nella **Figura 5.5** è rappresentato uno schema della polimerizzazione degli alcossidi siliconici. Si noti che, nella figura, il prodotto finale ottenuto è diverso a seconda delle condizioni di pH nelle quali avviene la reazione e a seconda della presenza o meno di sali all'interno della soluzione.

In particolare, la presenza dei sali promuove l'aggregazione delle particelle e la formazione di una struttura solida continua.

Un altro fattore che condiziona il prodotto finale è l'utilizzo di un catalizzatore acido oppure di un catalizzatore basico, che influenzano in modi diversi le reazioni di idrolisi. Il catalizzatore acido (sostanze come HCl o HNO₃) favorisce il processo di idrolisi mediante attacco elettrofilo dello ione H₃O⁺ nei confronti del gruppo OR appartenente all'alcossido metallico. Man mano che le reazioni di condensazione uniscono i prodotti dell'idrolisi e quindi il numero di gruppi OR liberi diminuisce, diminuisce anche l'effetto del catalizzatore acido.

Il catalizzatore basico (sostanze come NH₃) favorisce il processo di idrolisi mediante sostituzione nucleofila data dagli ioni OH⁻. Man mano che le reazioni di policondensazione uniscono i prodotti dell'idrolisi, aumenta sempre di più l'effetto del catalizzatore basico, visto che il numero di gruppi OR liberi, a cui sono legati gli ioni OH⁻ e caratterizzati perciò da un elevato ingombro sterico, diminuisce con il procedere delle reazioni di condensazione.

Il tipo di catalizzatore, quindi, influenza le caratteristiche del prodotto finale, in particolare, il catalizzatore acido porta alla formazione di polimeri caratterizzati da un basso grado di polimerizzazione, mentre il catalizzatore basico porta alla formazione di polimeri caratterizzati da un elevato grado di reticolazione.

È importante evidenziare che gli alcossidi metallici che vengono impiegati nel metodo sol-gel sono numerosi, e non sono solo rappresentati dagli alcossidi silicatici. La grande varietà di applicazioni diverse del metodo è dovuta anche al fatto che si utilizzano molti tipi di alcossidi metallici diversi oltre quelli silicatici, tra cui alcossidi contenenti TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, ZnO, WO₃, Nb₂O₅.

5.4.2 Gelificazione ed invecchiamento

Si definisce punto di gelificazione il tempo nel quale si osserva una struttura solida continua, ovvero quando la trasformazione da sol a gel è avvenuta completamente. In letteratura sono presenti due teorie che spiegano le modalità con cui avviene la gelificazione, ovvero il modello Flory-Stockmayer (abbreviato il FS) ed il modello di percolazione, ideato da Stauffer e de Genes.

I due modelli descrivono le modalità con cui avviene la formazione di legami tra le molecole di alcossido e la conseguente formazione della struttura solida unica. Nel primo modello, ovvero il modello FS, si ipotizza la soluzione di partenza come un reticolo infinito (corrispondente all'albero di Cayley) e i legami sono formati in modo randomico tra i nodi che compongono il reticolo stesso. Il metodo, tuttavia, non predice in modo perfetto il punto di gelificazione e le modalità con cui esso viene raggiunto. Per esempio, nel metodo sol-gel catalizzato da acido, è possibile la formazione di specie cicliche, che non sono considerate nel modello FS.

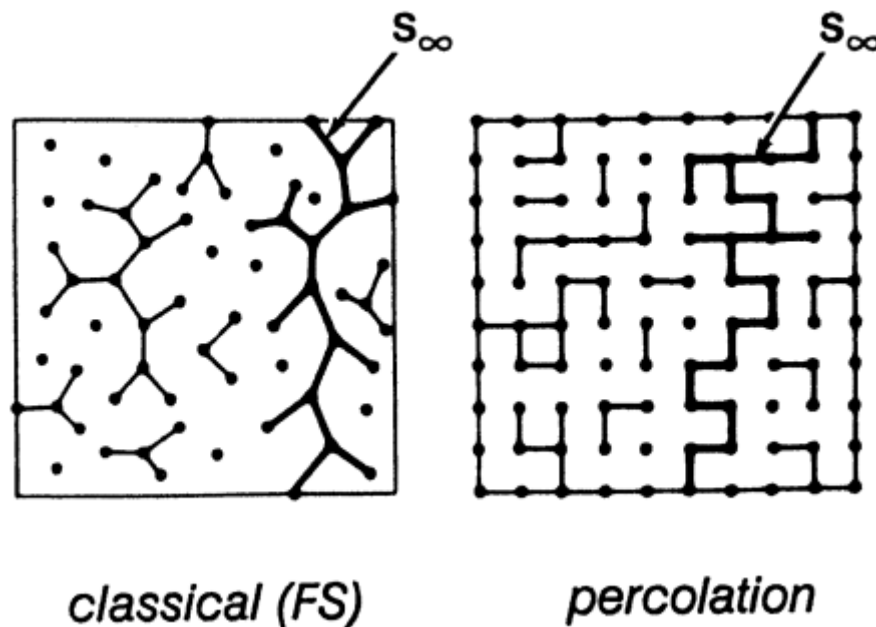


Figura 5.6 Modello FS di gelificazione e modello di gelificazione per percolazione.

Ecco il motivo per il quale Stauffer e de Gennes hanno ideato il modello di percolazione. In questo modello il reticolo è infinito e regolare e anche in questo caso i legami sono formati in modo randomico tra nodi adiacenti del reticolo. Questo modello descrive con maggior accuratezza le modalità di formazione del gel e quindi è in grado di predire in modo migliore il punto di gelificazione. Si riportano nella **Figura 5.6** i due modelli di cui si è discusso.

Durante il processo di gelificazione, le molecole di alcossido si legano tra di loro secondo il metodo descritto nel paragrafo precedente portando alla formazione di polimeri o di particelle. Questi polimeri o particelle formano quindi dei cluster di dimensioni sempre maggiori. Le dimensioni crescono fino a quando i cluster si sovrappongono l'uno all'altro diventando perciò immobili e formando legami tra di loro.

Il processo di invecchiamento è importante per conferire al gel delle migliori proprietà meccaniche. Il processo di invecchiamento comprende quattro o cinque fasi, ovvero: polimerizzazione continuata, sineresi, ingrossamento, separazione di fase, idrolisi ed esterificazione (step compreso solo in alcuni casi).

Una volta formato il gel, la reazione di polimerizzazione non si ferma, ma continua e promuove il secondo step dell'invecchiamento, ovvero la sineresi, che corrisponde ad una contrazione della struttura di gel formatasi e che ha come conseguenza principale l'ulteriore eliminazione di liquido dai pori che caratterizzano la struttura del gel. Il terzo step, ovvero l'ingrossamento, è dovuto alla dissoluzione di particelle e alla loro riprecipitazione da zone caratterizzate da una certa convessità a zone caratterizzate da una certa concavità.



Figura 5.7 Rappresentazione dello step di ingrossamento, ovvero formazione di colli tra le particelle di gel.

Questo processo ha l'obiettivo di ridurre l'energia presente all'interfaccia tra il solido, ovvero il gel, ed il liquido all'interno del quale il gel è contenuto e porta alla formazione di colli tra le particelle aggregate del gel, aumentando la contrazione della struttura ed il conseguente rilascio di liquido dalla stessa.

Nella **Figura 5.7** è rappresentato il fenomeno dell'ingrossamento della struttura.

Il quarto step, ovvero la separazione di fase, avviene quando l'alcolico metallico, presente all'interno della soluzione e che non ha reagito al punto di gelificazione, si separa dalla soluzione e precipita in piccole gocce. La separazione di fase può avvenire in modalità differenti a seconda che l'invecchiamento sia eseguito nel 'liquido madre', ovvero nel liquido appartenente alla soluzione di partenza e nel quale si è formato il gel, o in un altro liquido. La struttura del prodotto finale, quindi, varia a seconda delle modalità con le quali è avvenuto il processo di invecchiamento stesso.

5.4.3 Essiccazione del gel

Il metodo più utilizzato per l'essiccazione del gel è l'evaporazione, che procede per step successivi. Nel primo step avviene l'evaporazione del liquido e la struttura del gel si contrae di conseguenza. La contrazione è dovuta principalmente all'azione della pressione capillare all'interfaccia tra la struttura solida ed il liquido che deve ancora evaporare. Si riporta nuovamente la formula della pressione capillare, già espressa in precedenza.

$$\Delta P = 2\gamma\cos\theta/r_c$$

dove con r_c si intende il raggio di curvatura dell'interfaccia tra solido e liquido. All'inizio del processo, il raggio di curvatura risulta essere nullo. Una volta iniziato il processo di evaporazione, il liquido rimanente tende a coprire la maggior area superficiale possibile, per prevenire l'esposizione del gel, portando allo sviluppo della pressione capillare. Nelle prime fasi, il raggio di curvatura presenta un valore elevato, grazie alla grande quantità di liquido ancora non evaporata; quindi, la pressione capillare è caratterizzata da un valore modesto. Man mano che l'evaporazione continua e sempre meno liquido rimane all'interfaccia, il raggio di curvatura diminuisce sempre più e la pressione capillare, di conseguenza, aumenta fino ad arrivare al valore massimo quando il raggio di curvatura

dell'interfaccia solido-liquido equivale al raggio idraulico del poro che caratterizza la struttura del gel, ovvero pari a $2V_P/S_P$, dove V_P è il volume del poro e S_P è l'area superficiale. Se si definisce la pressione capillare massima con P_R , la sua formula sarà:

$$P_R = \gamma_{LV} \cos(\theta) S_P / V_P = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) S_P / V_P$$

I valori che assume P_R risultano essere tali da raggiungere alcune centinaia di MPa. La tensione capillare è contrastata dallo stress di compressione dato dalla contrazione della struttura di gel; quindi, teoricamente il gel che si forma non dovrebbe presentare cricche.

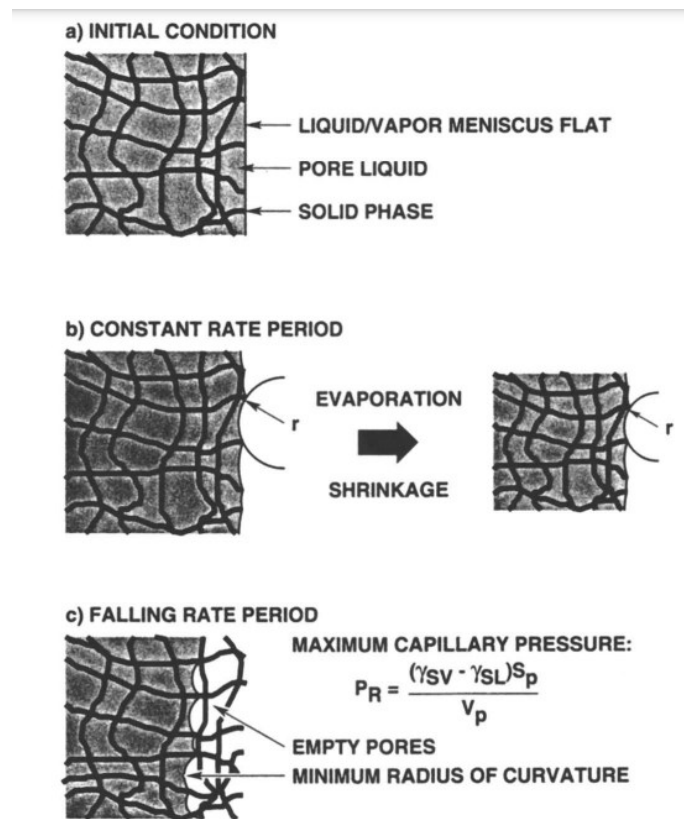


Figura 5.8 Schema riassuntivo del processo di essiccazione, diviso in tre step principali: condizione iniziale, periodo in cui la velocità di essiccazione è costante e periodo in cui la velocità di essiccazione diminuisce.

La formazione di cricche, tuttavia, risulta essere un problema, principalmente dovuta alla disuniformità della pressione capillare lungo l'interfaccia tra liquido e solido, portando

alla formazione di un gradiente di pressione che a sua volta causa una certa deformazione della struttura.

La velocità di deformazione, inoltre, aumenta all'aumentare del gradiente stesso. È proprio questa velocità di deformazione che genera lo stress che conduce alla formazione di cricche nel gel stesso.

Il secondo step inizia quando si raggiunge il valore di pressione capillare massima, ovvero quando il raggio di curvatura raggiunge il suo valore minimo e la struttura diventa troppo rigida per potersi contrarre ulteriormente. Il liquido che si trova tra i pori della struttura, all'interfaccia con la struttura solida, tende a recedere verso l'interno della struttura stessa, diminuendo quindi la velocità del processo di essiccazione.

Per evitare la formazione di cricche si possono applicare diverse tecniche, tra cui una diminuzione della velocità di essiccazione, l'invecchiamento del gel, già spiegato in precedenza, l'utilizzo di particolari sostanze per il controllo dell'essiccazione e la tecnica della cosiddetta essiccazione supercritica, che evita la formazione di un'interfaccia tra liquido e vapore, evitando quindi la formazione della pressione capillare, responsabile come affermato in precedenza della formazione di cricche.

Nella **Figura 5.8** è presentato uno schema riassuntivo del processo di essiccazione della struttura di gel.

5.4.4 Il processo termico

Come già specificato in precedenza, il materiale sotto forma di gel essiccato rappresenta già un prodotto finito del processo sol-gel. È possibile, in ogni caso, sottoporre i gel essiccati a processo termico, eseguito a diverse temperature a seconda del materiale che si vuole ottenere.

Il processo termico a cui viene sottoposta la struttura di gel che si ottiene dopo l'essiccazione porta ad un'ulteriore contrazione del gel, che dipende dal materiale da cui esso è composto e dalla perdita di peso che avviene durante il processo termico.

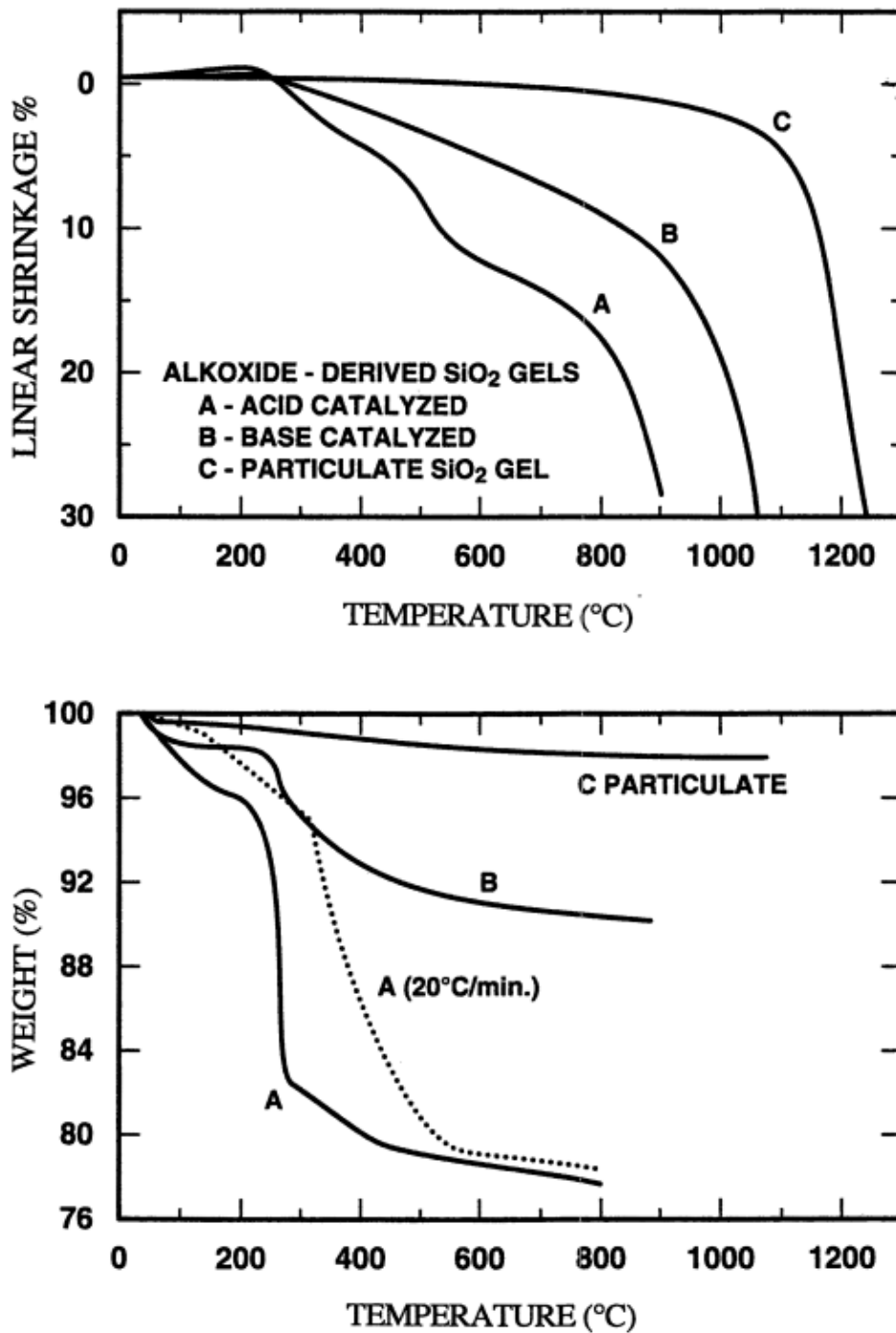


Figura 5.9 Grafici relativi alla contrazione lineare e alla perdita di peso in percentuale di tre tipi di gel di silice ottenuti mediante metodo sol-gel a partire da soluzioni di tipo differente.

Si presentano, a titolo di esempio, nella **Figura 5.9**, due grafici, uno relativo alla contrazione lineare ed uno relativo alla perdita di peso per tre tipi di gel di silice derivati da alcossidi di silicio differenti (A: gel ottenuto mediante catalisi acida; B: gel ottenuto mediante catalizzazione a due step, uno step con catalizzatore acido ed uno con catalizzatore basico; C: gel di silice sotto forma di particelle).

Se si osserva il grafico della contrazione dimensionale, essa risulta essere quasi nulla per tutti e tre i gel per temperature al di sotto dei 200° C. A temperature intermedie la contrazione è dovuta alle reazioni di condensazione che continuano anche durante il processo termico. La contrazione diventa importante per temperature comprese tra gli 800° e 1000° C, soprattutto per i primi due tipi di gel, ed è dovuta al processo di sinterizzazione viscosa, mentre per il terzo tipo di gel, la sua contrazione avviene solo sopra i 1000° C, per temperature inferiori la struttura non sembra subire forti variazioni dimensionali.

Per quanto concerne la perdita di peso, invece, essa è legata all'eliminazione di composti organici eventualmente presenti all'interno del gel e alla perdita di liquido, causata dalle reazioni di condensazione e dalla contrazione della struttura del gel stesso. Anche in questo caso, la perdita di peso è risentita in modo particolare dai primi due tipi di gel, mentre il terzo non risente di una perdita di peso particolarmente importante.

Il processo di sinterizzazione viscosa, che avviene a temperature comprese tra gli 800° ed i 1000° C, porta alla chiusura dei pori presenti all'interno della struttura del gel, causando quindi un aumento della densità della struttura, legato alla contrazione lineare subita dal materiale. La sinterizzazione viscosa dipende dalla viscosità del materiale, che varia durante il processo termico ed in generale tende ad aumentare all'aumentare della densità e della contrazione lineare subite dal materiale. Risulta molto importante, per controllare sia la viscosità che la contrazione lineare e il conseguente aumento di densità, valutare in modo accurato la velocità di riscaldamento applicata al processo termico. Questa dovrà essere sufficientemente elevata da permettere di ottenere un valore di viscosità che non deve essere troppo elevato, altrimenti si andrebbe incontro ad una bassa densificazione della struttura ed un mancato avvenimento della sinterizzazione, ma che sia sufficientemente bassa da garantire il tempo necessario affinché avvenga il processo di sinterizzazione viscosa.

Capitolo 6

Materiali ceramici derivanti da precursore polimerico

La produzione degli scaffold che si presentano in questo elaborato sfrutta la tecnologia dei ceramici derivanti da precursore polimero, in inglese polymer derived ceramics, abbreviato in PDC. Nel seguente capitolo si presenta nel dettaglio la tecnologia appena citata.

(Per i riferimenti bibliografici, se non specificati, si faccia riferimento agli indici [1], [2] e [9] nella bibliografia)

La tecnologia che si basa sull'ottenimento di materiali ceramici a partire da un polimero precursore è stata presentata per la prima volta negli anni '60 del 1900 con l'obiettivo di produrre fibre ceramiche e componenti monolitiche dalle eccellenti proprietà ad elevate temperature. Nel tempo la tecnologia si è evoluta ed oggi i PDC rappresentano una alternativa promettente ai ceramici prodotti mediante sinterizzazione delle polveri.

Questo tipo di ceramici ha infatti trovato applicazione in molti campi ingegneristici, per la produzione di:

- Fibre, che rappresentano l'applicazione più datata e di maggior successo;
- Compositi a matrice ceramica, grazie ai minori costi legati alla produzione di questi materiali rispetto ai metodi tradizionali oltre alla possibilità di produrre parti di dimensioni considerevoli e di geometria complessa;
- Componenti ad elevata porosità, dove i pori possono essere distribuiti in modo gerarchico all'interno della struttura, ottenendo quindi micro-pori, meso-pori e nano-pori;
- Coatings, la cui produzione sfruttando le PDC rappresenta una delle tecnologie più promettenti, grazie alla possibilità di creare coatings con diverse caratteristiche e di diverso spessore variando le caratteristiche del polimero preceramico;

- Microcomponenti, come MEMS o NEMS, prodotti mediante litografia e caratterizzati da un'elevata resistenza termomeccanica e un'elevata resistenza all'ossidazione e alla corrosione.

Le tecnologie che sfruttano i PDC, come già dichiarato in precedenza, risultano una alternativa promettente ai metodi tradizionali di produzione dei ceramici grazie alle migliori proprietà del prodotto finito in termini di resistenza all'ossidazione e al creep (proprietà termomeccaniche), resistenza alla cristallizzazione e resistenza alla separazione di fase fino ad oltre 1500° C. Le componenti che possono essere prodotte sfruttando questa tecnologia, inoltre, non sono così facilmente ottenibili sfruttando i metodi tradizionali e se lo sono, la produzione risulta decisamente più costosa, in termini di materiali, macchinari e tempo impiegato.

I PDC sfruttano un processo di trasformazione termica di un polimero precursore (perlopiù un polimero silicatico) chiamato, per l'appunto, polimero preceramico, a cui possono essere aggiunti dei filler di diverso tipo.

Da ciò si evince che il grande vantaggio dei PDC sta nel fatto che si possono sfruttare le tecnologie di formatura dei polimeri, meno costose perché utilizzano temperature minori delle tecnologie di formatura delle ceramiche. Una volta formata la parte, il polimero è convertito in materiale ceramico mediante un processo termico alla temperatura adeguata, che generalmente si aggira tra i 1100° C ed i 1300° C.

La tecnologia dei PDC viene applicata per produrre i seguenti sistemi ceramici:

- Sistemi binari, quali Si_3N_4 , SiC, BN e AlN;
- Sistemi ternari, quali SiCN, SiCO e BCN;
- Sistemi quaternari, quali SiCNO, SiBCN, SiBCO, SiAlCN e SiAlCO.

Si spendono ora alcune parole nel caratterizzare la microstruttura dei PDC.

Si è affermato in precedenza che i PDC sono caratterizzati da delle ottime proprietà meccaniche anche ad elevate temperature. Queste proprietà sono legate alla microstruttura dei ceramici stessi. Essi sono caratterizzati da cristalli di dimensioni nanometriche, che persistono anche a temperature molto elevate senza ingrossarsi.

Se consideriamo l'evoluzione della microstruttura durante il processo termico, i PDC risultano amorfi fino a temperature di 1000°-1800° C. Poi inizia una cristallizzazione locale con una conseguente separazione delle fasi che compongono il materiale ceramico

finale. La cristallizzazione è accompagnata dal rilascio di gas, quali CO, SiO, N₂ e altri ancora.

Si termina ora questa trattazione generale sui PDC, prima di passare alla descrizione dei componenti che portano alla formazione di questi ceramici a seguito di un trattamento termico, con un elenco delle diverse proprietà che caratterizzano i PDC oggi impiegati.

- Proprietà elettriche;
- Piezoresistività;
- Proprietà magnetiche;
- Proprietà ottiche;
- Proprietà chimiche, quali un'elevata resistenza all'ossidazione ed un'elevata durabilità chimica;
- Proprietà meccaniche, di cui si riporta, a titolo orientativo, una tabella riguardante le proprietà meccaniche di fibre di ceramiche ottenute da polimero e una tabella riguardante le proprietà meccaniche di provini caratterizzati da un certo volume.

System	Precursor	Tensile Strength, σ_F (GPa)	Elastic Modulus, E (GPa)	Density, ρ (g/cm ³)	References
Si(O)C	Polycarbosilane	3	200	2.55	Hasegawa <i>et al.</i> [422]
SiC	Polycarbosilane	2.5	400	3.05	Takeda <i>et al.</i> [423]
Si—Ti—C—O	Polytitanocarbosilane	3	220	2.35	Yajima and colleagues [424,425]
Si—Al—C—O	Polyaluminocarbosilane	3	300	3.0	Ishikawa <i>et al.</i> [426]
Si—B—C—N	B-modified polysilazane	1.3	170		Bernard <i>et al.</i> [427]
BN	Poly[(methylamino) borazine]	1.48	365	1.95	Bernard <i>et al.</i> [428]
Si—Al—O—N	Polyaluminocarbosilane	1.75	—	2.6	Soraru <i>et al.</i> [429]

Figura 6.1 Tabella riportante resistenza a tensione, modulo elastico e densità di fibre composte da diversi tipi di PDC.

Figura 6.2 Tabella riportante alcune proprietà meccaniche e termiche valutate su provini voluminosi composti da diversi tipi di PDC.

System	Bulk density, ρ (g/cm ³)	Elastic modulus, E (GPa)	Vickers hardness, HV (GPa)	Fracture strength, σ_F (MPa)	Poisson's ratio (ν)	Fracture toughness, K_{Ic} (MPa·m ^{1/2})	Thermal expansion, α ($\times 10^6$ °C ⁻¹)
SiCN (Ceraset)	1.85–2.16 [217], ^{a)} 2.3 [252]	82–140 [251], ^{a)} 155 [252] ^{b)}	8.3–11.3 [251], ^{a)} 15–26 [252] ^{b)}	<1100 [252] ^{b)}	0.21–0.24 [251]	0.56–1.3 [435], ^{a)} 2–3 [436] ^{c)}	—
SiCN(NCP200) [437] ^{d)}	2.32	110–130	11–15	<118	—	—	—
SiCN (VT50) [433] ^{e)}	1.95	105	6.1	88–146	—	2.1	3.08–3.96 ^{f)}
SiCN (HVNG/HPS) [438] ^{g)}	2.6 ^{h)}	109–118 ^{g)}	7.9–12.8 ^{g)}	80–235 ^{g)}	—	—	—
Si(O)(AHPCS) [439] ⁱ⁾	2.3–2.9 ⁱ⁾	—	9–13 ⁱ⁾	—	—	1.4–1.67	—
SiCO (sol-gel) [431] ^{k)}	1.7–2.28	57–113	4.7–9.3	70–900	—	0.57–0.77 [440]	3.21 [440]
SiOC (MK) [441] ^{l)}	2.23	101	6.4	—	0.11	—	—
SiOC (SR350) [432]	2.35	97.9	8.5	133–612	—	1.8	3.14

a) Pyrolyzed between 800° and 1400 °C. Higher values generally measured at higher pyrolysis temperatures.

b) Pyrolyzed at 1000 °C, 9 h.

c) Properties measured on samples prepared from the powder route.

d) NCP200 from Nichimen Corp., Tokyo, Japan. Pyrolyzed at 1100 °C, 4 h. Berkovich indenter. Samples prepared from the powder route.

e) VT50, Hoechst AG, Germany. Pyrolyzed at 1050 °C. Samples prepared from the powder route.

f) VT50, Hoechst AG. Pyrolyzed at 1200 °C.

g) HVNG and HPS are two methyl-vinyl-polysilazanes [371]. Pyrolysis between 1100° and 1550 °C for 6 h. Higher values generally measured at higher pyrolysis temperatures. Samples prepared from the powder route.

h) Measured at 1400 °C, 6 h.

i) AHPCS is an allylhydridopolycarbosilane (Starfire Systems Inc., Malta, NY). Properties measured on samples prepared from the powder route and pyrolyzed at temperature between 1000° and 1600 °C, 4 h.

j) Higher value (13 GPa) measured at 1200 °C and lower value (9 GPa) measured at 1600 °C.

k) Higher values are generally measured for the samples with the higher content of carbodic carbon (Si—C) and pyrolyzed at the higher temperatures.

l) MK is a polymethylsiloxane from Wacker Chemie GmbH, Germany. Properties measured on samples prepared from the powder route and pyrolyzed at 1100 °C, 2 h.

6.1 I polimeri preceramici

Come affermato in precedenza, i polimeri preceramici sono così chiamati perché hanno la proprietà di trasformarsi in materiali ceramici a seguito di un trattamento termico. Più nello specifico, essi sono sistemi inorganici o metallorganici e sono in grado di garantire una specifica organizzazione strutturale del materiale ceramico finale. Di nostro particolare interesse sono i sistemi metallorganici, che presentano nella catena principale atomi di Si, C, O, N, B, Al e H, mentre sulle catene laterali presentano gruppi come idrogeno, alchili, vinili, arili e così via.

Si riporta in seguito la formula generale di un precursore ceramico polimerico organo-siliconico. Come si può evincere dalla **Figura 6.3**, le diverse classi di polimeri preceramici siliconici si distinguono a seconda dei seguenti parametri:

- (X), gruppo inserito all'interno della catena principale del polimero;
- R^1 e R^2 , sostituenti che si legano al silicio appartenente alla catena principale.

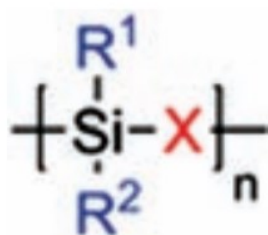


Figura 6.3 Rappresentazione generale e semplificata della struttura del precursore ceramico siliconico.

Si elencano ora alcune classi di polimeri preceramici al variare del gruppo (X). In particolare, si farà riferimento a: polisilossani, policarbosilani, polisilazani, policarbosilazani e polisililcarbodiimmidi.

I polisilossani, comunemente denominati siliconi, presentano una catena principale formata da atomi di silicio e di ossigeno legati tra di loro. Quando questi polimeri presentano dei sostituenti organici, i polisilossani vengono definiti più nel dettaglio poli(organo)silossani. Se poi nella catena principale si inseriscono anche atomi di carbonio si ottengono i policarbosilossani, che rappresentano sempre una sottocategoria dei silossani. Questi polimeri, a seguito di trattamento termico sono convertiti in SiO_2 , nel caso dei polisilossani, oppure in SiCO nel caso dei policarbosilossani.

I polycarbosilani presentano nella catena principale atomi di silicio legati ad atomi di carbonio. Questi polimeri, a seguito di trattamento termico in atmosfera inerte si trasformano in SiC.

I polisililcarbodiimmidi presentano nella catena principale atomi di silicio legati ad un gruppo $-N=C=N-$, presentando quindi anche azoto e carbonio. Questi polimeri si trasformano in SiCN a seguito di un trattamento termico.

I polisilazani, invece, presentano nella catena principale solo atomi di azoto e di silicio e vengono convertiti in Si_3N_4 sempre a seguito del trattamento termico. I polycarbosilazani, come si può immaginare, presentano nella catena principale atomi di silicio, di carbonio e di azoto legati da legame singolo. Esattamente come i polisililcarbodiimmidi, vengono convertiti in ceramiche di SiCN a seguito di un trattamento termico.

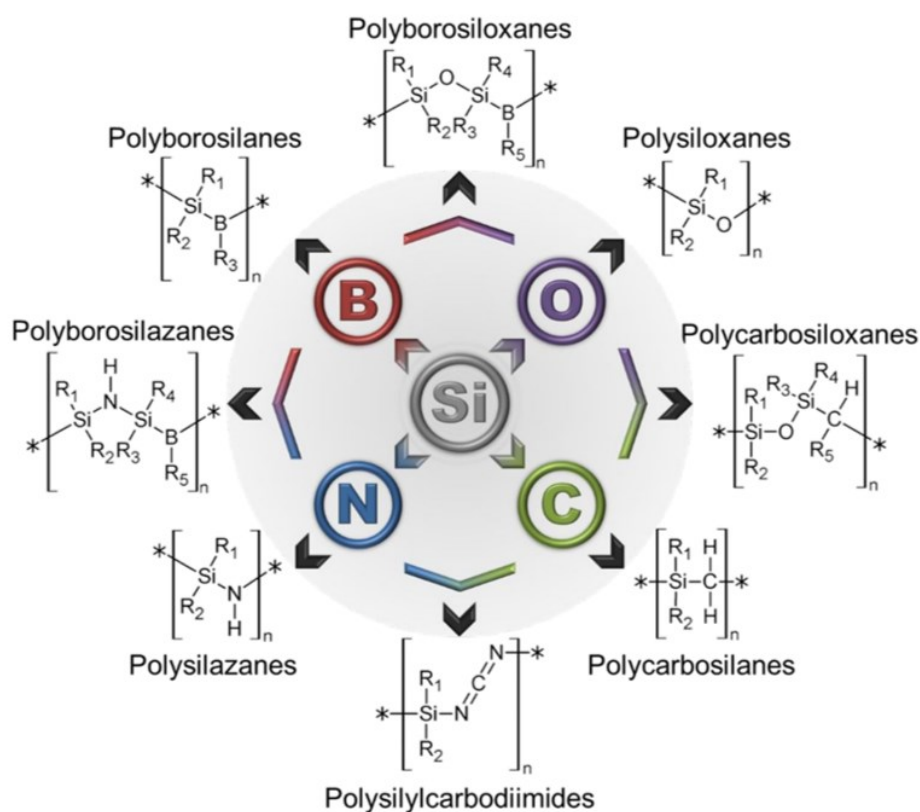


Figura 6.4 Principali classi di precursori ceramici silicici e la loro struttura semplificata.

È riportata, nella **Figura 6.4**, un'immagine rappresentante alcuni polimeri preceramici menzionati in precedenza insieme ad una classe di precursori che presenta il boro all'interno della catena principale di cui non si è tuttavia fatta menzione.

Al variare dei gruppi funzionali R^1 e R^2 si modificano le diverse caratteristiche del polimero, come stabilità chimica, solubilità, proprietà reologiche, proprietà elettroniche o proprietà ottiche e la composizione finale dei PDC. Tutto ciò è eseguito a seconda delle necessità legate alle successive lavorazioni del polimero e alla specifica applicazione.

Per ottenere la massima efficacia da parte dei polimeri preceramici nella conversione in materiale ceramico, questi devono possedere alcune caratteristiche fondamentali.

Innanzitutto, i precursori ceramici devono essere caratterizzati da un peso molecolare che non permetta la volatilizzazione delle componenti. A seconda della struttura e del peso molecolare, quindi, i polimeri preceramici possono essere liquidi o solidi. Se solidi allora potranno essere disciolti all'interno di un solvente organico oppure potranno essere fusi a basse temperature.

Dovendo essere sottoposti alle tecniche di formatura dei polimeri, i precursori ceramici dovranno essere caratterizzati da una reologia ed una solubilità adeguate. Una volta formata la parte, potrebbe essere previsto uno step di reticolazione o di indurimento, con l'obiettivo di permettere alla parte di mantenere la forma assegnata durante tutto il processo di trasformazione in ceramica. Inoltre, solitamente il polimero precursore si presenta nella forma di una miscela di polimeri dal basso peso molecolare, rischiando perciò di volatilizzarsi o di depolimerizzare durante i trattamenti termici. Ecco il motivo per il quale si rende necessaria la reticolazione della miscela di polimero, in modo tale da ottenere una maggiore resa in massa di ceramico a seguito del trattamento termico. Il precursore ceramico, prima dello step di reticolazione, si presenta come un liquido in grado di reticolare, un solido fondibile a temperature minori di 150°C ed induribile o un solido non fondibile, ma solubile.

Affinché sia possibile applicare lo step di reticolazione, il precursore ceramico dovrà essere caratterizzato da una reattività latente, ovvero deve possedere dei gruppi funzionali in grado di reagire, una volta avvenuta la formatura del pezzo, e portare alla reticolazione delle catene polimeriche a temperature minori di 200°C una volta sottoposti a determinati stimoli termici, radianti o chimici. Solitamente, i gruppi che forniscono la reattività

latente sono gruppi organici non saturi, come i gruppi vinilici o ancora gruppi caratterizzati da legami reattivi, come Si-H e N-H. Si sottolinea che la reticolazione influenza in modo preponderante il comportamento reologico del precursore ceramico, visto che a seguito di essa il polimero preceramico che allo step precedente era liquido o eventualmente solubile, si trasforma in un materiale reticolato indurente.

Esistono diverse tecniche che permettono la reticolazione del precursore ceramico, che portano a reazioni di condensazione o di addizione nei gruppi funzionali menzionati in precedenza (Si-H, Si-OH, N-H e Si-vinile). Una volta eseguito lo step di reticolazione, si può procedere con il trattamento termico.

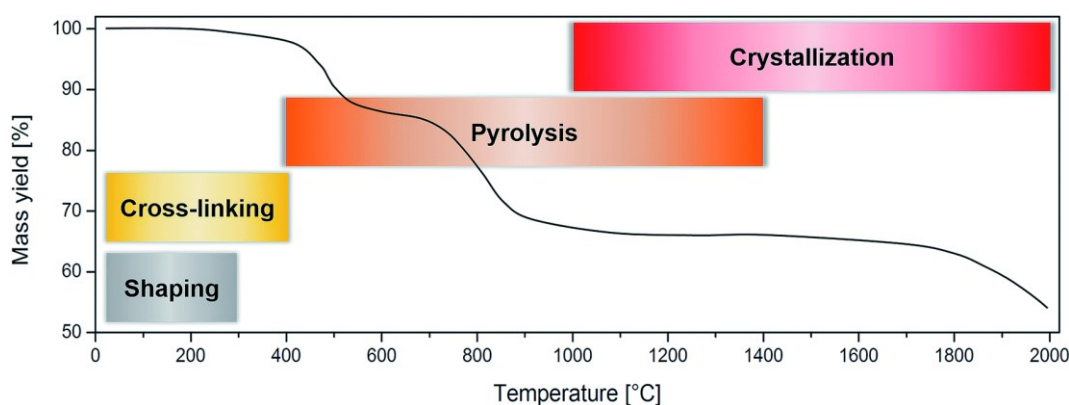


Figura 6.5 Correlazione tra la temperatura e le variazioni di massa che avvengono durante il processo termico di un policarbosilano in atmosfera inerte.

Durante il trattamento termico avviene la reazione chiamata termolisi (pirolisi se ci si riferisce ai PDC nello specifico), durante la quale si ha l'effettiva trasformazione da polimero preceramico a materiale ceramico vero e proprio. Durante la conversione, che per la maggioranza dei precursori polimerici avviene per temperature minori di 1100° C, si ha un riarrangiamento della struttura, l'avvenimento di reazioni di condensazione e di reazioni radicaliche, la rottura dei legami chimici preesistenti e la formazione di nuovi legami e l'eliminazione della parte organica che forma il polimero sotto forma di sostanze come CH₄, C₆H₆, CH₃NH₂, NH₃, H₂ oltre a CO e CO₂ nel caso in cui si operi in ambiente ossidativo.

Si otterranno, a temperature minori di 1000° - 1200° C, materiali ceramici amorfi, mentre, con un ulteriore trattamento termico si ottengono ceramici che presentano delle fasi cristalline, naturalmente dipendenti dal polimero preceramico. Si evidenzia che, nonostante la maggioranza dei PDC cristallizzano a circa 1000° - 1200° C, come spiegato in precedenza, alcuni materiali resistono alla cristallizzazione fino a temperature maggiori di 1700° C.

Possiamo valutare l'efficienza di un polimero preceramico a seconda della sua resa ceramica, ovvero il rapporto tra la massa iniziale del precursore ceramico (m_p) e la massa di materiale ceramico (m_c) residuo dopo la conversione in ceramico del polimero. Si riporta in seguito la formula:

$$\alpha_c = m_c/m_p$$

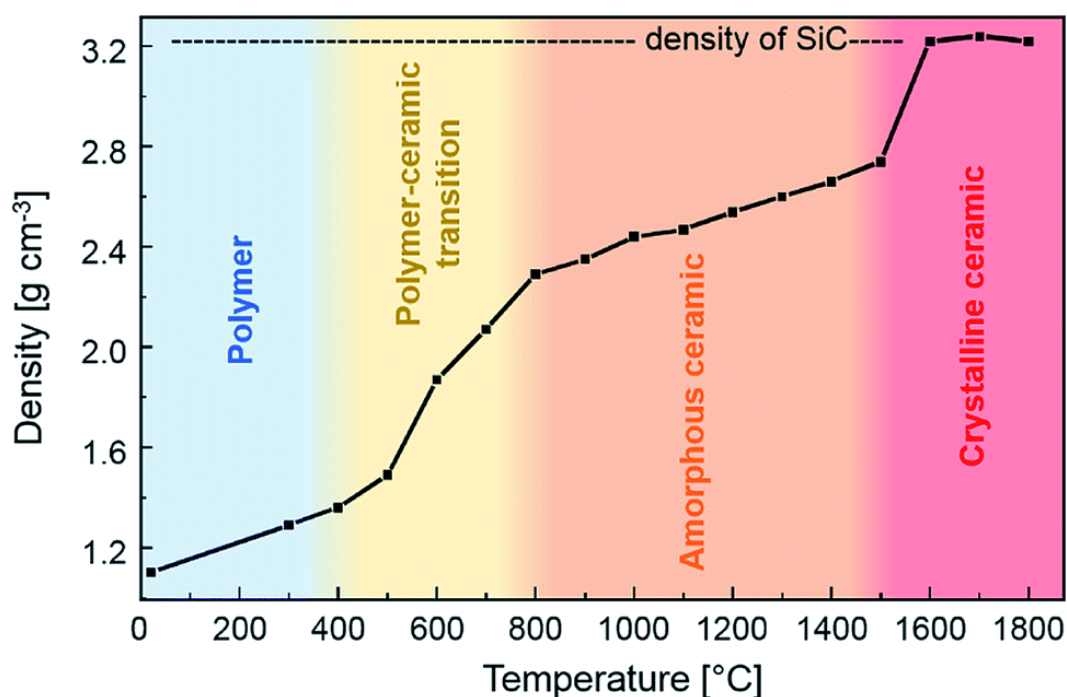


Figura 6.6 Aumento della densità durante la conversione di un poli(organo)silazano in una ceramica SiCN (pirolisi in atmosfera protetta).

La trasformazione da polimero a materiale ceramico è caratterizzata da un'elevata diminuzione delle dimensioni (si parla del 20-30%), una perdita nella massa della parte formata del 10-30% ed una densificazione, partendo da una densità di circa 1 g/cm³ per

il precursore ceramico a circa 2 g/cm^3 per il residuo ceramico ottenuto dopo il processo termico. Naturalmente, la diminuzione nelle dimensioni, e quindi nel volume finale del pezzo ceramico, è legata alla diminuzione della massa e all'aumento della densità del pezzo. Queste variazioni sono dovute principalmente all'eliminazione della componente organica del polimero preceramico, che, a sua volta, provoca il rilascio di gas durante il processo termico.

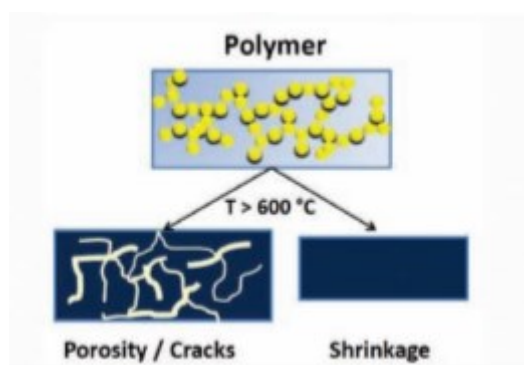


Figura 6.7 Svantaggi del trattamento termico del polimero preceramico: formazione di porosità e di difetti e contrazione volumetrica eccessiva.

Le conseguenze principali delle variazioni nella massa, densità e quindi nel volume sono principalmente due. La prima è una contrazione della parte formata che raggiunge anche il 40%. La seconda conseguenza è la formazione di pori nel prodotto ceramico, con dimensioni che variano dall'ordine dei nanometri all'ordine dei micrometri. Si sottolinea che alcuni di questi pori potrebbero chiudersi durante il processo termico grazie alla densificazione della parte formata. Questa porosità, persa durante il trattamento termico è definita porosità transiente. I pori possono risultare un vantaggio oppure uno svantaggio a seconda della specifica applicazione, tuttavia, tipicamente le porosità causano la formazione di difetti di grandi dimensioni nel pezzo, che riducono la stabilità meccanica della parte e che quindi nelle situazioni più gravi possono provocare il collasso del pezzo durante il trattamento termico. Solitamente, per oggetti cellulari, il problema del rilascio di gas risulta di minore importanza rispetto alle componenti monolitiche, in quanto, grazie ai pori, il gas è in grado di trovare una via di fuoriuscita breve e veloce, riuscendo quindi a non criccare eccessivamente il pezzo.

Dalle affermazioni precedenti si evince che la creazione di una struttura ceramica densa mediante la trasformazione diretta del precursore polimerico in materiale ceramico risulta impossibile, a meno che non si tratti di oggetti di dimensioni molto ridotte (alcune centinaia di micron).

6.2 L'aggiunta di filler

La soluzione attualmente in uso per arginare i problemi della pirolisi del polimero preceramico e riuscire nell'intento di creare oggetti di dimensioni maggiori a quelle citate oltre a ridurre la formazione di difetti nel pezzo, è l'impiego di filler. Queste sostanze, non solo vengono impiegate per gli scopi appena citati, ma anche per conferire delle proprietà aggiuntive al materiale, che variano a seconda della specifica applicazione considerata e per controllare il processo di cristallizzazione durante la trasformazione termica, permettendo la formazione di fasi specifiche o impedendo la separazione di fase indesiderata del residuo ceramico. I filler possono essere materiali polimerici, così come ceramici, vetrosi o metallici. Possono inoltre essere caratterizzati da diverse forme e dimensioni, come polveri micrometriche e nanometriche, nanotubi o nanofibre.

È fondamentale che la miscelazione tra il polimero preceramico ed i filler impiegati sia tale da creare una singola fase di materiale precursore. Una buona dispersione del filler è solitamente ottenuta mediante degli agenti disperdenti oppure con metodi di miscelazione quali l'impiego di ultrasuoni, del mulino a biglie o dell'agitazione meccanica. È necessario considerare la reattività del filler stesso quando viene applicata una certa tecnica di miscelazione. Se infatti fossero utilizzati dei metodi caratterizzati da un'elevata energia fornita al sistema, il filler potrebbe reagire prematuramente con il polimero preceramico.

L'eventuale separazione in diverse fasi, se progettata, deve avvenire durante il processo termico, e non prima.

La miscelazione avviene solitamente in un solvente organico, visto che, come già affermato in precedenza, i polimeri siliconici risultano solubili in questo tipo di solventi ed è inoltre possibile ottenere una dispersione omogenea dei filler al loro interno.

La miscela di polimero e filler si può presentare sia sotto forma di polvere sia sotto forma di pasta o di barbotina, garantendo così diverse possibilità di formatura dell'oggetto desiderato.

Risulta importante sottolineare che, nel caso il polimero preceramico sia miscelato con una notevole quantità di filler, lo step di reticolazione precedente alla trasformazione in materiale ceramico potrebbe non risultare necessario.

I filler si possono dividere in quattro categorie principali, a seconda del loro comportamento durante il trattamento termico: passivi o inerti, attivi, vetrosi (fondibili) e sacrificali.

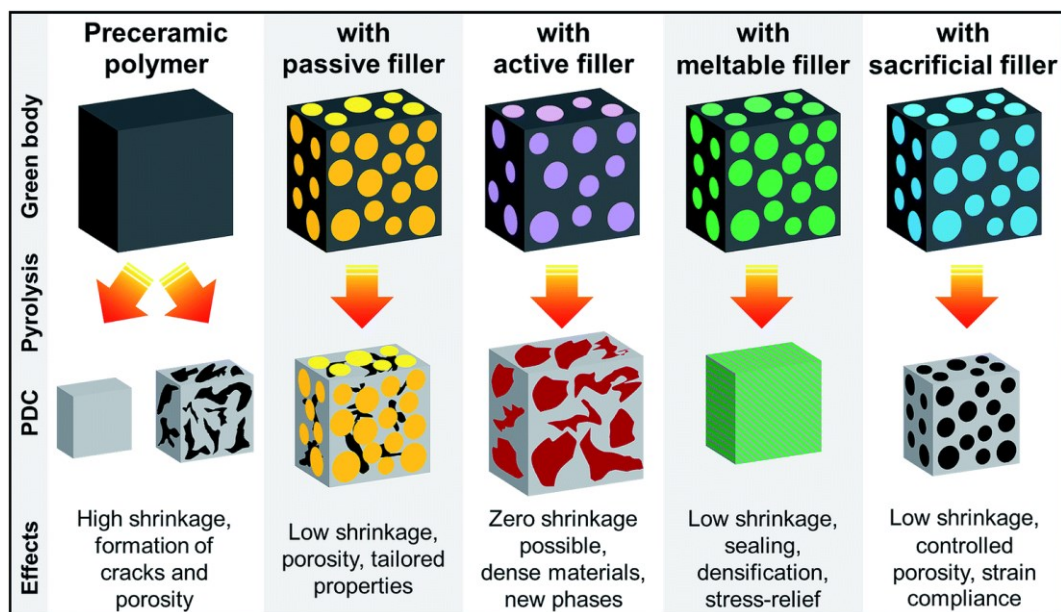


Figura 6.8 *Categorie di filler ed i loro effetti sul materiale ceramico finale.*

6.2.1 I filler passivi o inerti

I filler passivi, anche denominati inerti, sono sostanze che, se aggiunte al polimero preceramico, non reagiscono con esso, né con il residuo ceramico derivante dal polimero, né con l'atmosfera circostante in nessun momento del processo di ceramizzazione e mantengono la loro composizione iniziale, la loro massa e la loro dimensione. I filler

potrebbero comunque andare incontro all'espansione termica, durante il trattamento termico e durante l'utilizzo del pezzo.

I filler inerti sono aggiunti al precursore con l'obiettivo di limitare la contrazione volumetrica a cui va incontro il pezzo formato. Per far ciò, i filler passivi limitano la frazione di volume della fase che è soggetta a contrazioni.

Questo tipo di filler, inoltre, permette una fuoriuscita più veloce dei gas prodotti durante la trasformazione del polimero, limitando la formazione di difetti di grandi dimensioni, come cricche o grandi porosità.

Visto che i filler inerti non reagiscono con il precursore né con il residuo ceramico da esso generato, il pezzo finale sarà di conseguenza caratterizzato da diverse fasi, ovvero le fasi ceramiche date dal residuo ceramico proveniente dal polimero precursore e quelle date dai filler passivi aggiunti.

Si sottolinea che alcuni filler possono essere definiti inerti solo in certe condizioni, come per esempio ad un determinato intervallo di temperature o in determinate atmosfere. Solitamente, i filler passivi sono materiali ceramici visto che le temperature di processo provocano la degradazione dei polimeri organici, l'ossidazione dei metalli e la fusione dei vetri. Al contrario, i materiali ceramici sono in grado di non degradarsi, né di variare la loro composizione o la loro microstruttura e quindi di essere effettivamente inerti, grazie alla loro elevata resistenza alle alte temperature e alla loro resistenza all'ossidazione. Esempi di materiali ceramici utilizzati come filler sono: SiC, Si₃N₄, ZrO₂, TiO₂, BN, Al₂O₃ e SiO₂.

Un altro esempio di filler passivi è dato dai rinforzi di carbonio (nanotubi o fibre) e di grafene. Questo genere di filler è in grado di aumentare la tenacità a frattura del pezzo mediante meccanismi di tenacizzazione come pull-out delle fibre ed il bridging.

Un esempio particolare di applicazione dei filler passivi è rappresentato dall'utilizzo del polimero preceramico come semplice legante delle polveri di filler passivo, che effettivamente costituiscono la maggior parte del volume finale del pezzo. Nel prodotto ceramico finale si crea quindi una fase ceramica derivante dal precursore polimerico tra i granuli di materiale ceramico proveniente dalle polveri usate come filler. In questo modo si ottiene un pezzo finale caratterizzato da una bassa contrazione macroscopica, da una maggiore densità, dalle migliori proprietà meccaniche e da migliori resistenze a

corrosione e alle alte temperature. In ogni caso, il pezzo finale sarà caratterizzato da una certa porosità residua, soprattutto nel caso in cui siano utilizzati dei volumi di filler piuttosto elevati. Si sottolinea poi che all'aumentare del volume di filler, aumenta anche la porosità residua nel pezzo. Un ulteriore svantaggio è rappresentato dal fatto che attorno alle particelle di filler possono instaurarsi delle tensioni che potrebbero provocare la cricatura del pezzo ceramico finale.

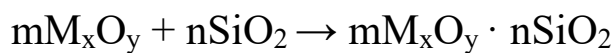
6.2.2 I filler attivi

I filler attivi sono sostanze che se miscelate al polimero preceramico reagiscono con esso, con il residuo ceramico derivante dal precursore, con l'atmosfera o con i prodotti gassosi generati durante il processo termico. Questo tipo di filler è aggiunto con l'obiettivo di modificare alcune proprietà del materiale ceramico finale, per esempio il coefficiente di espansione termica, oppure di aggiungerne di nuove che dipendono dalla specifica applicazione, come le proprietà elettriche o le proprietà magnetiche. Altri filler attivi sono aggiunti per aumentare la densità del pezzo ceramico finale, che altrimenti risulterebbe eccessivamente poroso per la specifica applicazione a causa della fuoriuscita di gas durante la conversione del precursore in materiale ceramico. Altri ancora sono in grado di limitare la contrazione di volume del pezzo ceramico finale, grazie alla capacità di espandere il loro volume a seguito del processo termico. Conoscendo quindi il valore di contrazione volumetrica del residuo ceramico e quello di espansione volumetrica delle particelle di filler, oltre alle corrispondenti variazioni nella massa, è possibile calcolare quanto dovrà essere caricata la miscela di polimero preceramico e di filler, in modo tale che non si abbia contrazione volumetrica del pezzo durante il trattamento termico. Questa tecnica particolare per limitare la contrazione volumetrica viene chiamata pirolisi controllata da filler attivo (AFCOP). I filler attivi possono infine essere utilizzati per introdurre fasi completamente nuove nel pezzo ceramico finale, che non sarebbero ottenibili attraverso la conversione del solo precursore ceramico.

Solitamente i filler attivi sono materiali metallici o semimetallici quali Si, Al, B, metalli di transizione appartenenti ai gruppi 4,5 e 6 della tavola periodica ed i corrispondenti siliciuri e boruri.

I filler attivi si dividono a seconda della loro dimensione in micrometrici e nanometrici. Solitamente i filler nanometrici risultano maggiormente reattivi ed il trattamento termico viene eseguito a temperature solitamente minori rispetto a quello eseguito per miscele presentanti filler micrometrici. Inoltre, il prodotto finale ottenuto con i filler nanometrici presenta una struttura cristallina caratterizzata da grani più fini. Da questo consegue che le eventuali fasi secondarie presenti nel prodotto ceramico risultano maggiormente disperse all'interno della fase principale, garantendo delle proprietà meccaniche migliori, in particolare una migliore tenacità a frattura.

Un esempio di filler attivi è rappresentato dagli ossidi metallici. Ipotizzando il polimero precursore un materiale siliconico, che porta alla formazione di un materiale ceramico caratterizzato da diverse fasi silicatiche, a cui è aggiunto come filler attivo un ossido metallico e viene eseguito un trattamento termico in aria, la reazione che avviene è quella riportata qui di seguito:



(m/n è il rapporto molare tra l'ossido metallico e la silice)

Esempi di ossidi metallici utilizzati sono l'ossido di calcio (CaO) e l'ossido di magnesio (MgO). È bene sottolineare che i ceramici finali possono presentare diverse fasi cristalline, a seconda del numero e del tipo di ossidi metallici aggiunti. I filler ossidi, inoltre, possono risultare anche filler passivi, a seconda della loro dimensione, della temperatura di processo e dell'atmosfera nella quale è eseguito il trattamento termico.

Questi filler possono essere miscelati con il polimero preceramico sia sotto forma di ossido, sia come precursore di un ossido stesso, che durante il trattamento termico si trasforma in ossido metallico e lavora come spiegato in precedenza. Un esempio di precursore di ossido è il sale idrato.

Uno dei problemi riscontrati con questo tipo di filler è la difficoltà nell'interdiffusione dei diversi componenti e quindi l'ottenimento delle fasi cristalline desiderate nel pezzo finale. In alcuni casi, infatti, nonostante l'interdiffusione sia facilitata dalla dimensione nanometrica dei filler, risulta comunque difficile da ottenere. Di conseguenza, se per esempio si era progettato un pezzo ceramico finale caratterizzato da due fasi cristalline, si potrebbe ottenere un pezzo ceramico caratterizzato da più fasi, dove ogni fase presenterà un diverso bilancio tra silice e ossido metallico. Nei sistemi ternari, dove si

utilizzano più filler metallici insieme al precursore polimerico, non solo si possono formare fasi multiple, ognuna delle quali presenta un bilancio diverso tra la silice e l'ossido metallico, ma anche delle fasi in cui si ha la sola presenza di ossidi metallici e la totale assenza di silice. Una soluzione a questo tipo di problema risulta l'accurato controllo del processo termico, che dovrà facilitare la formazione delle fasi cristalline desiderate.

Un ultimo esempio di filler attivi è rappresentato dagli ossinitruri. L'ottenimento di ceramici con questo tipo di filler non è facile, in quanto risulta necessario applicare delle condizioni molto stringenti al processo termico e la probabilità di ottenere fasi indesiderate nel materiale ceramico è molto alta a causa dell'elevato numero di reazioni secondarie che possono avere luogo. Questo tipo di filler inoltre non permette l'uscita dei gas derivanti dalla conversione del precursore polimerico in ceramica; perciò, non risulta possibile ottenere pezzi monolitici densi, ma solo pezzi presentanti un certo grado di porosità.

6.2.3 I filler vetrosi o fusibili

I filler vetrosi sono in grado di fondere o di rammollire durante il processo termico. Essi permettono di aumentare la densità del pezzo ceramico chiudendo le porosità residue e di diminuire la presenza di difetti nel pezzo finale riducendo gli stress termomeccanici che si formano tra filler e precursore ceramico. Grazie ai filler vetrosi il materiale finale presenta una maggiore resistenza all'ossidazione e alla corrosione. A basse temperature i prodotti ceramici sono caratterizzati da una maggiore durezza e da una maggiore resistenza all'abrasione grazie alla rigidità della fase vetrosa, mentre ad alte temperature sono caratterizzati da un minore modulo di Young dovuto al rammollimento della fase vetrosa portata dai filler.

I filler vetrosi possono anche reagire con il precursore, con l'atmosfera, con il residuo ceramico, esattamente come i filler attivi.

Si sottolinea che la selezione del filler vetroso adatto per l'applicazione e per il trattamento termico applicato risulta fondamentale. Nel caso in cui il vetro non fosse adeguato, il processo termico ad elevate temperature potrebbe provocare la

decomposizione o la cristallizzazione del vetro nei casi più gravi, mentre, in altri casi il vetro potrebbe possedere una viscosità eccessivamente bassa, provocando la perdita di forma data al pezzo durante il processo di formatura. A basse temperature, invece, il vetro potrebbe non rammollire, non portando di conseguenza alcun vantaggio nell'uso di questo tipo di filler.

6.2.4 I filler sacrificali

I filler sacrificali, come suggerisce il nome, sono filler che una volta miscelati con il polimero preceramico e sottoposti al processo termico, degradano completamente durante la pirolisi. Nella maggior parte dei casi, i filler sacrificali sono composti organici.

Questo tipo di filler è utilizzato con l'obiettivo di creare un pezzo finale ad elevata porosità. Si sottolinea che l'aggiunta dei filler sacrificali, causando un aumento della porosità del pezzo ceramico finale, causa anche una diminuzione del modulo di Young del PDC. Come già affermato nei casi precedenti, la quantità di filler aggiunta dovrà essere progettata in modo tale da ottenere un materiale ceramico caratterizzato da un determinato valore di porosità desiderato.

6.3 Il trattamento di indurimento ed il trattamento termico

Come spiegato in precedenza, la miscela di precursore ceramico e di uno o più filler è sottoposta ad un processo di reticolazione, che causa la trasformazione del polimero da fusibile e/o solubile a termoindurente. Questo processo è fondamentale per garantire il mantenimento della forma data alla miscela durante tutta la durata della pirolisi. Solitamente la reticolazione è velocizzata mediante l'uso di iniziatori o di catalizzatori della reticolazione. Queste sostanze sono in grado di diminuire la temperatura alla quale avviene la reticolazione, riuscendo anche a diminuire la vaporizzazione delle componenti polimeriche dal minore peso molecolare. In altre situazioni al polimero preceramico è aggiunto un diverso precursore ceramico caratterizzato da una maggiore reattività rispetto al primo, fungendo quindi da catalizzatore per la reazione di reticolazione polimerica.

Le tecniche che permettono la reticolazione possono sfruttare la radiazione ultravioletta, ma anche la radiazione visibile, quella infrarossa, i sincrotroni, i raggi laser, i fasci di elettroni, ioni ed i raggi X. Alcuni di questi metodi, in particolare quelli che sfruttano la radiazione laser e quella ionica, oltre a provocare la reticolazione del precursore ceramico, sono anche in grado di innescare la conversione da polimero a residuo ceramico.

Per quanto riguarda i processi di ceramizzazione, si riporta nella **Figura 6.9** una tabella contenente un elenco dei diversi tipi di trattamenti termici che sono stati applicati per la produzione di PDC.

Ceramization/Consolidation Methods	References
Oven pyrolysis	Blum <i>et al.</i> [133]
Hot isostatic pressing	Liew <i>et al.</i> [290]
Hot uniaxial pressing	Breval and colleagues [291,292]
Spark plasma sintering	Wan and colleagues [293,294]
Chemical vapor deposition	Bouyer <i>et al.</i> [295]
Plasma spraying	Krüger and Raymond [296]
Radiation pyrolysis (rapid thermal annealing)	Chandra and Martin [297]
Laser pyrolysis	Colombo and colleagues [298–300]
Laser pyrolysis + high pressure (diamond anvil cell)	Dzivenko <i>et al.</i> [301]
Microwave pyrolysis	Danko <i>et al.</i> [302]
Ion irradiation	Pivin and colleagues [303–306]

Figura 6.9 Elenco delle tecniche di ceramizzazione applicate ai polimeri preceramici.

Il trattamento termico all'interno di un forno è la tecnica di ceramizzazione più utilizzata, grazie all'intrinseca semplicità del processo e alla possibilità di applicazione in continuo o in lotti. Questo tipo di trattamento termico viene utilizzato per i materiali impiegati in applicazioni ad elevate temperature. In questo caso la temperatura di processo è maggiore o uguale alla temperatura di utilizzo del materiale. Il trattamento, tuttavia, è utilizzato anche per materiali il cui impiego avviene a temperature minori rispetto a quelle di pirolisi. Si noti inoltre, che nella tabella sono menzionati anche i trattamenti termici che sfruttano i raggi laser e la radiazione ionica, menzionati in precedenza come trattamenti in grado sia di reticolare il polimero preceramico sia di convertire il precursore nel materiale ceramico finale.

È possibile controllare diversi parametri di processo in modo tale da ricavare il prodotto ceramico desiderato. Si riporta nella **Figura 6.10** una tabella contenente un elenco dei parametri di processo il cui controllo è reso possibile e se ne discuteranno alcuni di questi.

Processing Parameters	References
Characteristics of the precursor (rheology, ceramic yield, reactivity, cross-linking)	Kroke and colleagues [121,307]
Presence and type (active, inert, functional) of fillers	Greil and colleagues [275–277]
Shape of fillers (whiskers, platelets, nanotubes, short fibers, powders)	Shibuya <i>et al.</i> [286]
Dimension of fillers (micro- or nanometer)	Griggio <i>et al.</i> [283]
Atmosphere type (inert/reactive/vacuum)–during shaping or during ceramization	Greil and colleagues [276,308–310]
Atmosphere pressure–during ceramization	Liew and colleagues [290–294]
Heating rate	Colombo <i>et al.</i> [1]
Heating temperature	Colombo <i>et al.</i> [1]
Dwelling time	Colombo <i>et al.</i> [1]

Figura 6.10 *Elenco dei parametri di processo del trattamento termico.*

Risulta importante considerare le caratteristiche del precursore per far sì che queste siano adatte agli specifici trattamenti, di formatura e termici, applicati ad esso. La reticolazione, per esempio, influenza le proprietà reologiche del polimero, da tenere in considerazione per la formatura del pezzo. La presenza di filler di diverso tipo porta all’ottenimento di diversi prodotti ceramici; tuttavia, anche la forma dei filler stessi può essere considerata un parametro di processo, in quanto aumenta l’anisotropia della contrazione di volume che ha luogo durante il trattamento termico. La dimensione dei filler, come già sottolineato, è legata alla reattività degli stessi: maggiori sono le dimensioni, minore sarà la reattività.

Il tipo di atmosfera risulta un parametro di processo piuttosto importante. Solitamente i trattamenti in aria sono i maggiormente utilizzati nei processi industriali, grazie al costo favorevole, oltre a favorire la reattività dei filler attivi portando all’ossidazione dei metalli e delle ceramiche non ossidate che compongono il filler stesso. Un altro tipo di atmosfera utilizzato in particolari casi, nei quali il trattamento in aria causerebbe la creazione di sistemi non stabili o nei casi in cui è richiesto un prodotto ceramico finale privo di

ossigeno (ad esempio le ceramiche a base di SiC e Si₃N₄) è l'atmosfera inerte. In questo caso, tuttavia, i filler attivi che possono essere utilizzati sono solo quelli che reagiscono con il polimero, o con il residuo ceramico o con i prodotti gassosi provenienti dalla conversione da polimero in materiale ceramico. È possibile utilizzare anche un'atmosfera a base di azoto per proteggere il prodotto ceramico dall'ossidazione o per ottenere dei PDC privi di ossigeno. Si sottolinea che la variazione dell'atmosfera nella quale avviene il trattamento termico fa variare la resa ceramica dei polimeri preceramici stessi, mentre l'applicazione di una certa pressione durante il trattamento termico favorisce la cristallizzazione.

La velocità di riscaldamento influenza la resa ceramica del precursore e la composizione del residuo ceramico stesso: se la velocità è troppo alta, la resa ceramica risulta minore. La velocità di riscaldamento, inoltre influenza anche la formazione di cricche nel materiale ceramico, legate alla fuoriuscita dei gas. Maggiore sarà la velocità di riscaldamento, maggiore sarà la probabilità di formazione di cricche e di altri difetti, in quanto non viene dato sufficiente tempo ai gas di essere rilasciati dall'interno del materiale. Risulta importante, quindi, che per pezzi ceramici di dimensioni rilevanti, dell'ordine dei mm³, mantenere la velocità di riscaldamento piuttosto bassa.

La temperatura di trattamento termico e il tempo di permanenza influenzano, insieme alla velocità di riscaldamento, l'estensione della cristallizzazione del materiale, oltre alla composizione finale delle diverse fasi e alla microstruttura del materiale ceramico.

Capitolo 7

La manifattura additiva

Una tecnica sempre più utilizzata per la produzione di scaffold composti da vetri bioattivi e vetroceramiche (e non solo) è la manifattura additiva, in inglese additive manufacturing (AMT).

(Per i riferimenti bibliografici, se non specificati, si faccia riferimento agli indici [4], [5], [22], [25] e [30] nella bibliografia)

Il principio che sta alla base della manifattura additiva è la creazione dello scaffold mediante la sovrapposizione di strati piuttosto fini di materiale fino all'ottenimento della struttura tridimensionale finale. Il grande vantaggio offerto è quello di poter creare delle geometrie singolari e per questo, se applicate al campo della medicina, paziente-specifiche.

È possibile dividere le tecniche di manifattura additiva utilizzate per i materiali ceramici in due gruppi principali, a seconda della necessità di un trattamento termico dopo la stampa o meno. Si avranno perciò le tecniche AM dirette e le tecniche indirette.

7.1 Tecniche dirette

Le tecniche di AM dirette non necessitano di alcun trattamento termico successivo alla stampa dello scaffold. La fusione delle particelle di materiale ceramico avviene grazie all'interazione delle stesse con un laser. Due esempi sono il Selective Laser Sintering (SLS) e l'Electron Beam Melting (EBM).

Il Selective Laser Sintering si basa sulla sinterizzazione selettiva di un letto di polveri di materiale ceramico. Il processo procede strato per strato, quindi una volta sinterizzato il letto di polveri, si procede alla deposizione di un nuovo strato delle stesse. La tecnica prevede dei processi di fusione e di raffreddamento molto veloci, riducendo le tempistiche

per la produzione di scaffold. Le polveri ceramiche devono assorbire l'energia del laser velocemente, quindi la lunghezza d'onda del laser è una variabile rilevante nell'efficacia della tecnica. Altre variabili del processo sono l'energia del laser, la sua velocità di spostamento e la spaziatura della scansione, ovvero la sovrapposizione delle linee durante la scansione. Il SLS è stato utilizzato per la produzione di scaffold di vetro bioattivo e di vetroceramiche grazie alla capacità di fondere le polveri di vetro e di legare ad esso le particelle ceramiche. Il processo può portare tuttavia alla cristallizzazione del vetro a causa dell'alta energia del laser oltre all'insurrezione di problematiche dovute allo stress termico che si forma nella zona colpita dal laser e alla difficoltà nell'ottenere la completa densificazione degli strati di polveri depositate, ottenendo degli scaffold con una bassa resistenza meccanica.

7.2 Tecniche indirette

Le tecniche di AM indirette comprendono un processo termico successivo alla fase di stampaggio della struttura 3D. Il processo di stampa può essere generalmente suddiviso in tre passi: la stampa dello scaffold, il debinding termico e la sinterizzazione finale. Il processo prevede quindi la stampa di una struttura composta da particelle inorganiche e da materiale legante organico. Il legante viene poi eliminato attraverso un primo trattamento termico ed infine si ha la sinterizzazione delle particelle ceramiche. È importante sottolineare il fatto che la struttura 3D durante il processo di sinterizzazione subisce una costrizione dimensionale che deve essere considerata durante la fase di progettazione dello scaffold.

Si può affermare che la maggioranza delle tecniche di manifattura additiva utilizzate appartiene a questa categoria e si divide in tre gruppi principali, ovvero:

- Tecniche che si basano sull'estrusione di una pasta ceramica o di un legante;
- Tecniche basate sulla fusione di un letto di polveri;
- Tecniche stereolitografiche.

7.2.1 Tecniche basate sull'estrusione di una pasta ceramica o di un legante

Tra le tecniche che appartengono al primo gruppo nominato si hanno il Direct Ink Writing (anche chiamato Dispense Plotting) e l'Inkjet Printing.

Il Direct Ink Writing in generale consiste nell'estrusione attraverso un ugello di un materiale simile ad una pasta ceramica sopra ad una piattaforma di costruzione. La pasta può essere composta non solo da materiali ceramici, ma anche da polimeri, hydrogel e materiali compositi. Essa è caricata all'interno di una cartuccia che, muovendosi nelle direzioni verticale e orizzontale di un piano parallelo alla piattaforma di costruzione, estrude la pasta utilizzando dell'aria pressurizzata in modo da formare uno scaffold tridimensionale. Per l'ottenimento di uno scaffold che rispetti la geometria progettata, è fondamentale il comportamento reologico della pasta ceramica, che dovrà essere caratterizzata da una bassa viscosità alle velocità di estrusione dell'ugello e da una alta viscosità una volta stampata sulla piattaforma (fluido tissotropico). Altri parametri di progetto importanti sono il valore della pressione dell'aria, il diametro dell'ugello, la velocità di spostamento della cartuccia nel piano e la distanza tra l'ugello e la piattaforma. Si può affermare che il Direct Ink Writing è una delle tecniche più versatili per quanto concerne la scelta dei materiali. Utilizzando questa tecnica possono essere stampati scaffold composti da vetri bioattivi di composizioni diverse (45S5, 13-93 e vetri boratici), ceramici e materiali compositi formati, per esempio, dalla combinazione dei vetri bioattivi con dei biopolimeri (per esempio gli alginati). La tecnica presenta tuttavia alcuni svantaggi, tra cui la bassa risoluzione e la relativa semplicità delle strutture stampabili.

L'Inkjet Printing è una tecnica relativamente simile alla tecnica descritta sopra; anche in questo caso è utilizzato un liquido viscoso contenente delle particelle ceramiche disperse che viene caricato su una cartuccia e depositato mediante un ugello sopra la piattaforma di costruzione. La differenza principale sta nel fatto che la barbottina viene stampata sotto forma di piccole gocce invece che da un flusso continuo di materiale estruso dall'ugello.

7.2.2 Tecniche basate su fusione di un letto di polveri

Si passa ora alle tecniche che si basano sulla fusione di un letto di polveri precedentemente depositato. A questa categoria appartengono il 3D Printing ed il Selective Laser Sintering indiretto.

Nel 3D Printing il primo passaggio consiste nella deposizione di un letto di polveri ceramiche. Dopodiché si procede con la stampa di un materiale legante secondo un pattern determinato da un progetto preliminare; il legante, quindi, lega le polveri depositate esclusivamente nelle posizioni determinate dal progetto mentre la polvere non legata non viene rimossa in quanto funge da supporto per la struttura in costruzione. In questo modo le strutture 3D possono presentare una geometria piuttosto complessa. Solitamente il materiale legante è un sistema a base d'acqua, caratterizzato da una bagnabilità che dovrà essere adatta alle polveri ceramiche utilizzate. Per esempio, le polveri di materiale ceramico sono bagnate facilmente dal legante, al contrario le polveri vetrose, essendo idrofobiche, vengono bagnate con maggiore difficoltà. Per quanto concerne le polveri di materiale ceramico, una caratteristica fondamentale è la loro capacità di flusso. Le particelle sferiche e dalle dimensioni maggiori presentano la migliore capacità di flusso, tuttavia maggiori sono le dimensioni, minore sarà la risoluzione della stampa e maggiore sarà la possibilità della presenza di porosità residue una volta sinterizzata la struttura; al contrario, una dimensione delle particelle eccessivamente piccola porta ad una eccessiva migrazione del legante e perciò ad una bassa qualità di stampa. La dimensione migliore per le polveri ceramiche risulta essere di 20-40 μm di diametro. La tecnica di 3D Printing è stata utilizzata per la fabbricazione di scaffold vetro-ceramici (idrossiapatite, apatite, wollastonite, fosfato di calcio) generalmente a partire da polveri ceramiche o polveri di vetro precursore, che cristallizza durante il processo di sinterizzazione, mentre viene meno utilizzata per la produzione di scaffold di vetro bioattivo (45S5, 13-93), a causa della tendenza dello stesso a cristallizzare nella fase di sinterizzazione. Il controllo dei parametri di sinterizzazione permette di controllare le caratteristiche delle microporosità presenti all'interno della fase solida che compone lo scaffold.

Il Selective Laser Sintering è stato presentato in precedenza come tecnica di manifattura additiva diretta. Esiste tuttavia una versione di questo processo che appartiene alle tecniche di manifattura indirette. In questo caso, nel letto di polveri ceramiche viene miscelato un polimero termoplastico, che viene fuso dal laser secondo un pattern predeterminato. Il polimero, fondendosi funge da legante delle particelle ceramiche. Come nel caso del Selective Laser Sintering diretto è molto importante che l'interazione tra il laser e il materiale consenta l'assorbimento dell'energia del laser in modo molto rapido, per questo risulta fondamentale la valutazione della lunghezza d'onda del laser stesso. Ancora una volta, gli altri parametri di processo saranno l'energia del laser, la velocità di scansione e la spaziatura della scansione stessa. Anche nel caso del Selective Laser Sintering la dimensione delle polveri risulta molto importante: una dimensione eccessivamente piccola può causare un eccessivo assorbimento del legante da parte delle particelle, mentre una dimensione eccessivamente grande può portare a delle basse proprietà meccaniche a causa di porosità residue dopo la fase di sinterizzazione. La tecnica appena presentata è stata utilizzata sia per la produzione di scaffold vetrosi (composizione 13-93), sia per la produzione di scaffold vetro-ceramici (apatite, wollastonite).

7.2.3 Tecniche basate sulla stereolitografia

Si presentano qui le tecniche di manifattura additiva basate sulla stereolitografia. Questo insieme di tecniche, che viene anche chiamato Stereolithographic Ceramic Facturing (SLCM o anche LCM) sembra essere il più promettente tra tutte le tecniche di manifattura additiva per la produzione di materiali ceramici, soprattutto nel caso in cui risulta necessario creare dei solidi cellulari che sono caratterizzati da pori di dimensioni ridotte e necessitano di un'alta risoluzione nella costruzione degli stessi. Questa tecnologia è stata sviluppata negli anni '70 e per molto tempo è stata utilizzata nell'ambito strettamente ingegneristico a causa dell'elevato costo sia delle macchine di stampa sia delle materie prime necessarie, in particolare della resina fotosensibile. Negli ultimi anni, tuttavia, la popolarità della stereolitografia è cresciuta grazie soprattutto alla riduzione dei prezzi delle stampanti e delle materie prime, tanto da diventare disponibile anche per la semplice

hobbistica. Le tecniche stereolitografiche fanno uso di un polimero fotoreattivo, che viene caricato con una discreta quantità di particelle di materiale ceramico o con i materiali precursori che si trasformano in materiale ceramico durante il processo termico (come nel nostro caso). Il materiale è depositato strato per strato ed il polimero viene indurito esclusivamente nelle regioni determinate dal progetto preliminare. Queste tecnologie sfruttano la luce per indurire il polimero fotoreattivo. Una volta terminato il processo di indurimento del materiale, sarà la piattaforma di costruzione a spostarsi di una determinata quantità verso l'alto (lungo l'asse z, se si considerano gli assi x e y quelli del piano a cui appartiene la superficie della piattaforma a contatto con la resina da indurire) ed il processo si ripete fino all'ottenimento dello scaffold desiderato. Attraverso queste tecniche sono stati prodotti scaffold composti sia da materiali vetrosi (Bioglass® 45S5) sia da vetro-ceramici. Uno dei grandi vantaggi nell'utilizzo delle tecniche basate sulla stereolitografia è legato al fatto che gli scaffold ottenuti presentano delle microstrutture omogenee e piuttosto complesse con delle ottime proprietà meccaniche, in termini di resistenza a flessione e compressione. Le travi che formano lo scaffold risultano ben densificate, ciò spiega le buone caratteristiche meccaniche degli scaffold prodotti, se confrontate con quelle ottenute mediante altri metodi di produzione. Uno dei possibili difetti delle tecniche a cui si fa riferimento è legato al processo di rimozione del legante, che risulta particolarmente complesso in questo caso. Per questa ragione, gli scaffold presentano volumi piuttosto contenuti. Il problema, tuttavia può essere aggirato progettando scaffold dall'alto rapporto superficie/volume; il processo di rimozione del legante in questi casi risulta più semplice rispetto ai casi in cui si ha un basso rapporto superficie/volume. Un altro problema è legato alla formulazione dei materiali da stampare. Si ha infatti una scarsa disponibilità di polveri ceramiche adatte alla stereolitografia; tuttavia, la ricerca sta cercando nuove formulazioni per la stampa di materiali ceramici, proprio come i polimeri preceramici ed i vari filler. Si presentano ora tre diversi tipi di stampanti che sfruttano la stereolitografia. Si hanno quindi:

- Laser Stereolithography Apparatus;
- Digital Light Processing;
- Masked Stereolithography Apparatus

Il Laser Stereolithography Apparatus sfrutta la luce generata da un laser. Questa viene direzionata in un punto preciso della piattaforma di stampa attraverso uno specchio. La stampante SLA è composta da un serbatoio caratterizzato da una base trasparente, che consente il passaggio della luce laser e da una superficie antiaderente, che consente il distacco dello strato di resina indurita. Il serbatoio contiene la resina da stampare e da indurire. Si ha poi una piattaforma di stampa mobile.

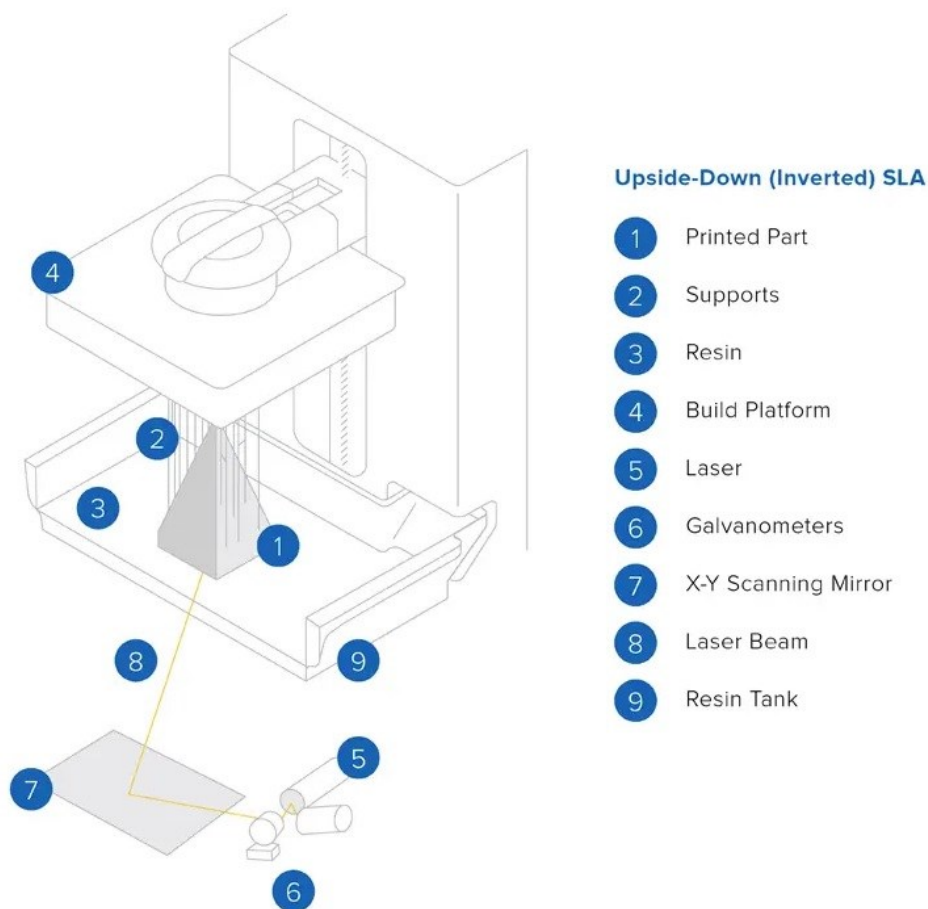


Figura 7.1 Rappresentazione della stampante SLA.

Il primo step della stampa consiste nell'immersione della piattaforma di stampa nel serbatoio contenente la resina, l'immersione consente uno spazio pari allo spessore dello strato di resina da indurire tra il fondo del serbatoio e la piattaforma di stampa stessa. La luce del laser è diretta ad uno o più specchi grazie all'aiuto di due galvanometri; gli

specchi, quindi, proiettano la luce in direzione del fondo del serbatoio polimerizzando il polimero fotosensibile contenuto all'interno della resina. A questo punto lo strato di resina polimerizzata, rimanendo aderente alla piattaforma di stampa viene spostato verso l'alto, permettendo la formazione di un nuovo strato di resina da indurire al di sotto di quello indurito.

Nell'ambito delle stampanti SLA, l'ultima innovazione è costituita dalla tecnologia Slow Force Stereolithography, che permette la riduzione delle forze esercitate sulle strutture in fase di costruzione, offrendo comunque un'accuratezza ed una qualità di stampa notevoli. Si considerano ora le prestazioni della stampa SLA in termini di risoluzione. Per quanto riguarda la risoluzione xy, essa dipende dalle dimensioni del laser e dagli incrementi del laser stesso. La risoluzione z è invece determinata dal progettista stesso una volta deciso lo spessore del singolo strato. Un difetto delle stampanti SLA è legato alla velocità di stampa, che risulta piuttosto bassa. Ciò è dovuto all'utilizzo del laser come sorgente luminosa: il fascio laser è molto sottile e deve muoversi costantemente per scansionare tutta la superficie della piattaforma di costruzione per indurire la resina. Il processo deve poi essere ripetuto per ogni strato della struttura. Maggiore è la risoluzione voluta, maggiore sarà il tempo di stampa. Il costo dei dispositivi per questa tipologia di stampa continua, inoltre, a risultare piuttosto alto.

La Digital Light Processing è una tecnologia piuttosto simile alla tecnologia della SLA. È infatti sempre presente un serbatoio nel quale è contenuta la resina da indurire caratterizzato da un fondo trasparente e da una superficie antiaderente. La piattaforma di stampa è sempre immersa all'interno del serbatoio esattamente come spiegato per la stampante SLA. Mentre però le stampanti SLA sfruttano una luce laser, le stampanti DLP utilizzano la luce proveniente da uno schermo digitale. Questa viene riflessa su una maschera composta da specchi microscopici (Digital Micromirror Device) che, muovendosi in modo coordinato, sono in grado di dirigere la luce dello schermo verso la superficie della resina che deve essere indurita. In questo modo tutta la superficie da polimerizzare è colpita dalla luce nello stesso momento, velocizzando il processo. I costi decrescono notevolmente grazie all'assenza di sistemi di controllo per il posizionamento della luce laser e di motori per il movimento della stessa. Lo strato di resina indurita ottenuto è composto da voxel in quanto lo schermo digitale è composto da pixel. Per

questa ragione, le strutture costruite con questa tecnica, oltre a presentare delle linee orizzontali date dalla costruzione eseguita per strati, possono presentare anche delle linee verticali. Per quanto riguarda la risoluzione xy delle stampanti DLP, questa risulta fissa e compresa tra i 35 ed i 100 μm . La risoluzione z è determinata ancora una volta dal progettista.

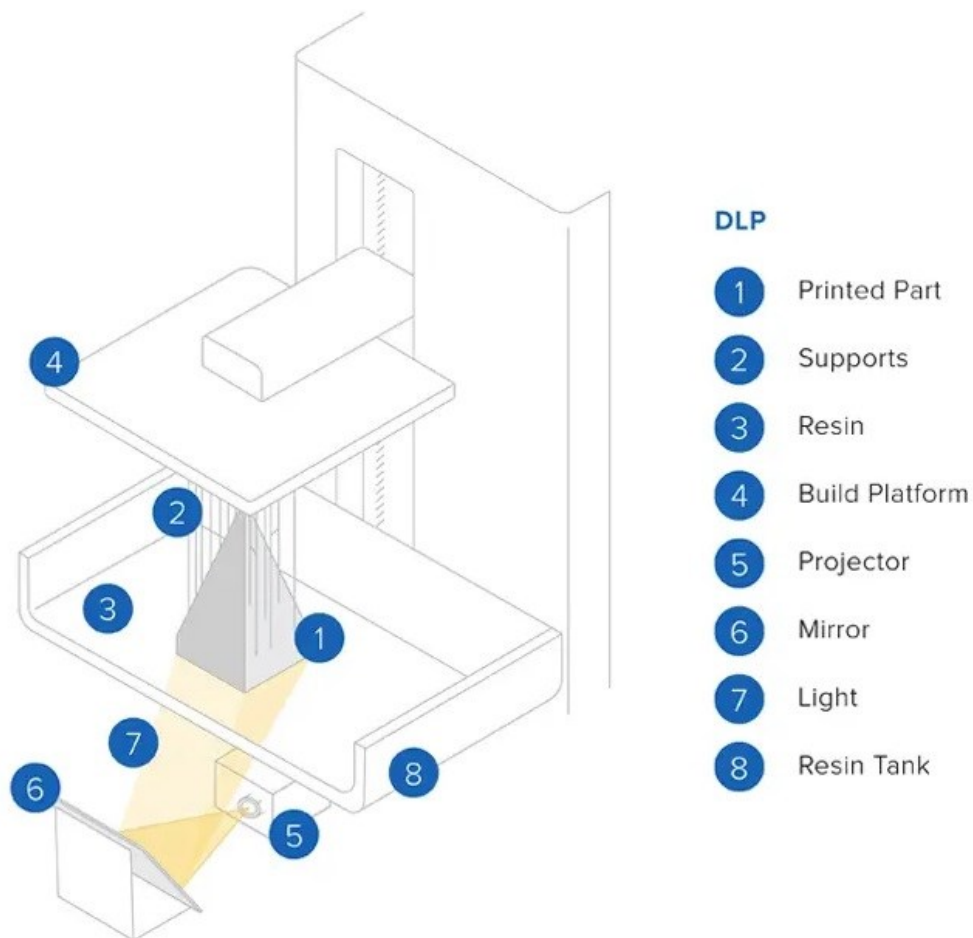


Figura 7.2 Rappresentazione della stampante DLP.

Il Masked Stereolithography Apparatus risulta essere caratterizzato da un funzionamento simile a quello delle stampanti SLA e DLP, ma la sorgente luminosa sarà una luce LED, mentre il sistema di specchi è sostituito da uno schermo LCD.

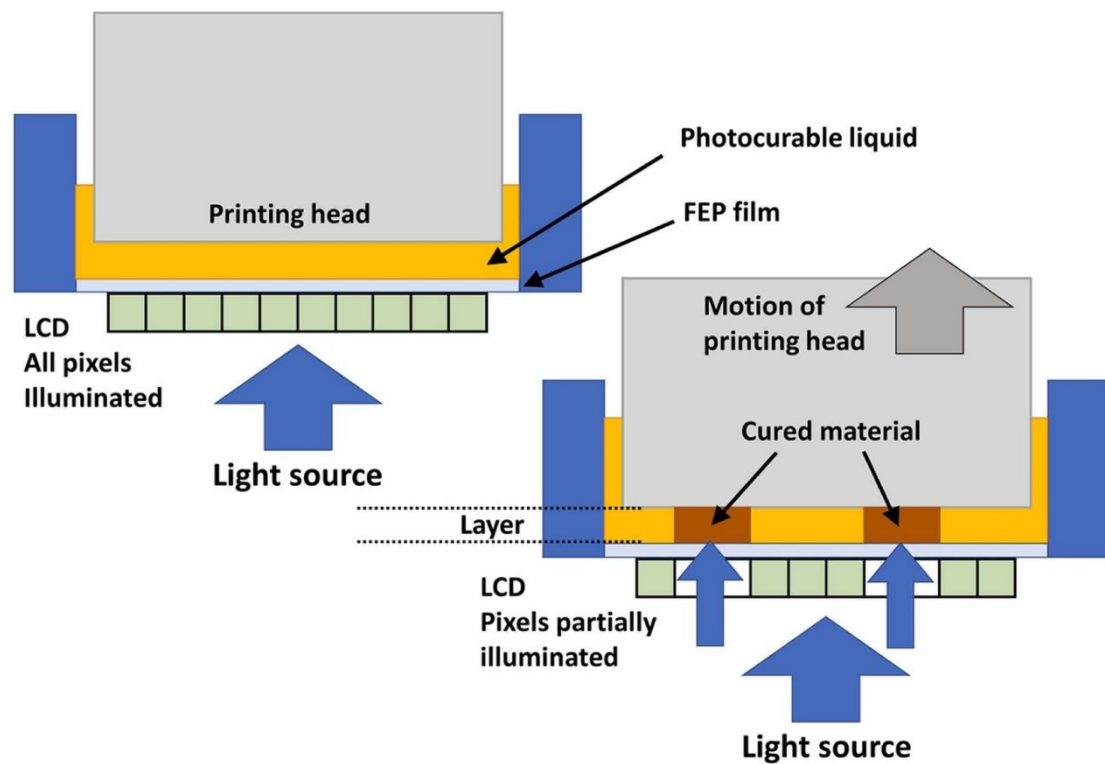


Figura 7.3 *Rappresentazione schematica di una stampante Masked SLA.*

Lo schermo LCD è posizionato sotto al serbatoio contenente la resina da indurire, che presenta sempre un fondo trasparente ed una superficie antiaderente. Lo schermo LCD, formato da pixel, consente il passaggio della luce proveniente dal LED (caratterizzata da una lunghezza d'onda tra i 350 ed i 420 nm) solo in determinate posizioni mediante lo spegnimento di specifici pixel. In questo modo la resina contenuta nel serbatoio sarà indurita solo nei punti desiderati portando alla formazione, strato dopo strato, della struttura 3D nella stessa modalità presentata con le tecniche precedentemente descritte. Come si può ben comprendere uno dei vantaggi principali della stampante Masked SLA rispetto alla stampante SLA tradizionale è la velocità di stampa molto maggiore grazie al fatto che in un solo passaggio si indurisce tutta la superficie della piattaforma di costruzione nei punti desiderati, mentre invece con la stampante SLA, come spiegato in precedenza, il laser necessita del tempo per scansionare tutta la superficie da indurire. Una delle problematiche delle stampanti Masked SLA riguarda l'utilizzo di schermi LCD. Questi dispositivi sono molto fragili e rischiano di rompersi con molta facilità. Se per

esempio la superficie trasparente del serbatoio si rompesse, questa causerebbe dei danni irreparabili anche allo schermo LCD. È importante menzionare che la luce LED utilizzata è caratterizzata da lunghezze d'onda che sono molto vicine a quelle della luce ultravioletta e per questa ragione risulta molto dannosa nei confronti degli schermi LCD che vengono colpiti dalla luce LED. Un'altra problematica che, come spiegato in precedenza concerne anche la tecnologia DLP, è la formazione dell'immagine tridimensionale tramite voxel. Questo difetto può tuttavia essere attenuato utilizzando degli schermi LCD ad alta risoluzione e la tecnica di anti-aliasing. Questa tecnica di processing garantisce dei profili più curvilinei andando a mediare i pixel presenti sui bordi della struttura. Per quanto concerne la risoluzione, si può comprendere come la risoluzione xy dipenda dallo schermo LCD di cui la stampante è dotata, per quanto riguarda la risoluzione z, che dipende dalle impostazioni del progettista sullo spessore del singolo strato di resina indurita, questa può variare dai 25 μm ai 100 μm , risultando nettamente migliore rispetto alle tecniche basate sulla fusione di un letto di polveri o sull'estrusione di una pasta ceramica o di un legante.

Capitolo 8

Materiali e metodi

8.1 Materiali utilizzati

8.1.1 Miscele con polveri di vetro

Per la produzione del primo tipo di miscela stampata, ovvero la miscela contenente polveri di vetro, sono stati utilizzati 3 tipi di polveri di vetro differenti, denominate BR, BR1 e BR2. La composizione dei tre tipi di polveri è riportata di seguito.

Ossido (wt%)	BR	BR1	BR2
SiO ₂	58.82	51.55	55.50
MgO	8.56	10.07	9.30
CaO	21.84	25.70	23.60
Na ₂ O	9.88	11.62	10.70
Li ₂ O	0.90	1.06	1.00

Tabella 8.1 *Composizione delle polveri di vetro denominate BR, BR1 e BR2.*

Alle polveri BR1 e BR2 viene aggiunta una certa percentuale di polimero siliconico preceramico. Nel presente elaborato è stato utilizzato il polimero Silres® H44, prodotto da Wacker Company®. Questo polimero si presenta sotto forma di polveri e possiede una buona solubilità all'interno di molti solventi organici. Se si considera il trattamento in aria, il Silres® H44 presenta una resa ceramica in SiO₂ del 53% in peso.

Per quanto concerne la miscela composta da polveri BR1, la quantità totale di silice che deve essere fornita, (la medesima data dalle polveri BR), è data per il 75% dalle polveri di vetro e dal 25% dal polimero preceramico.

Nella miscela composta da polveri BR2, invece, la quantità totale di silice fornita è data dal 86.5% dalle polveri di vetro e dal 13.5% dal polimero preceramico.

Tutte e tre le miscele contengono poi la resina fotosensibile, fondamentale per la stampa dello scaffold mediante tecnica Masked SLA. Si utilizza la resina Standard Blend di FunToDo®. Si presenta di seguito una tabella riassuntiva contenente le componenti delle miscele ed il peso in grammi utilizzato.

Tipo di miscela	Massa delle polveri [g]	Massa di resina fotosensibile [g]	Massa di polimero preceramico [g]
Miscela con BR	30.00	17.39	Non presente
Miscela con BR1	25.50	11.66	8.57
Miscela con BR2	27.75	14.5	4.33

Tabella 8.2 *Composizione delle miscele contenenti polveri di vetro da stampare con tecnica Masked SLA.*

8.1.2 Emulsioni con sali disciolti

Per la produzione delle emulsioni contenenti sali di calcio, magnesio e sodio disciolti al loro interno si è partiti dalle composizioni di SiO₂, CaO e MgO contenute all'interno del sistema ceramico wollastonite-diopside. Viene considerata la composizione eutettica, riportata nella tabella seguente.

Ossido	Peso percentuale (wt%)
SiO ₂	53.98
CaO	34.85
MgO	11.17

Tabella 8.3 *Composizione di ossidi che formano il sistema ceramico wollastonite-diopside.*

La silice viene fornita totalmente dal polimero preceramico (Silres® H44, Wacker Company®), l'ossido di calcio è fornito da un sale precursore, in particolare dal calcio nitrato tetraidrato, la cui formula chimica è: Ca(NO₃)₂·4H₂O, l'ossido di magnesio è

fornito anch'esso da un sale precursore, ovvero dal magnesio nitrato esaidrato, la cui formula chimica è: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Alla miscela viene anche aggiunto del sale di sodio, con l'obiettivo di formare una fase vetrosa proveniente dalla reazione tra l'ossido di sodio fornito dal sale sodico e dalla silice proveniente dal polimero preceramico. La fase vetrosa presenta il duplice scopo di chiudere le porosità che si formano dalla fuoriuscita di gas durante la trasformazione del polimero preceramico in materiale ceramico e quindi di portare alla formazione di uno scaffold dotato di maggiori proprietà meccaniche e di facilitare la formazione delle fasi cristalline di wollastonite e diopside.

Considerando la resa ceramica del Silres® H44, ovvero una resa del 53% in peso, ed ipotizzando di voler ottenere 10 g di materiale ceramico finale, composto solo dalle fasi wollastonite-diopside e non dalla fase vetrosa aggiuntiva; quindi, di volere un peso di 5.398 g di silice, la quantità di polimero preceramico necessaria è pari a 10.256 g.

A partire da questo peso di polimero preceramico si è optato per un aumento dello stesso del 65%. Tutto il polimero preceramico aggiuntivo va a reagire con un sale precursore dell'ossido di sodio a dare la fase vetrosa progettata. Il peso finale di H44 utilizzato, sempre per la produzione di 10 g di prodotto ceramico finale, è quindi pari a 16.9224 g. Il precursore dell'ossido di sodio utilizzato è il sodio acetato triidrato, la cui formula chimica è: $CH_3COONa \cdot 3H_2O$.

Per quanto concerne le grammature dei diversi sali contenuti all'interno della miscela, partendo dal peso molecolare del sale precursore e dell'ossido da esso ottenuto, sapendo che durante il processo termico 1 mol di sale porta alla formazione di 1 mol di ossido e conoscendo il peso in ossido necessario per produrre 10 g di materiale ceramico finale, si ottengono i relativi pesi dei sali precursori, in particolare si utilizzano 14.68 g di sale di calcio e 7.1062 g di sale di magnesio. Per quanto riguarda il sale di sodio si parte dal calcolo delle moli di silice che sono state aggiunte aumentando la quantità di polimero preceramico nella miscela e che andranno a reagire con pari moli di ossido di sodio. A questo punto, conoscendo il peso molecolare dell'ossido di sodio e del sale di sodio si calcola la quantità di sale sodico necessario da inserire nella miscela, che sarà quindi pari a 1.8405 g. L'emulsione appena descritta prende il nome di SNa2 (S sta ad indicare i sali contenuti nella miscela, Na indica l'aggiunta di sodio, 2 indica il numero di tentativi

eseguiti prima di ottenere la giusta miscela, qui descritta). Si riporta una tabella riassuntiva delle grammature di polimero preceramico e sale precursore utilizzati.

Silres® H44 [g]	Nitrato di calcio [g]	Nitrato di magnesio [g]	Acetato di sodio [g]
16.9224	14.6800	7.1062	1.8405

Tabella 8.4 *Pesi in grammi dei sali precursori e del polimero preceramico che compongono la miscela SNa2.*

L'emulsione contiene altre due componenti fondamentali, ovvero la resina fotosensibile ed un agente surfactante. La resina fotosensibile utilizzata è la medesima utilizzata per la creazione della miscela contenente le polveri vetrose, ovvero la resina Standard Blend di FunToDo®. Per quanto concerne l'agente emulsionante, si è utilizzato l'agente Span 80 (Sigma-Aldrich®), un agente surfactante non-ionico.

Si riporta di seguito una tabella contenente il peso in grammi di tutte le componenti della miscela contenente i differenti sali disciolti.

Componenti SNa2	Peso [g]
Silres® H44	16.9224
Nitrato di calcio	14.6800
Nitrato di magnesio	7.1062
Acetato di sodio	1.8405
Resina FunToDo®	22
Span 80	1

Tabella 8.5 *Peso in grammi delle componenti che formano la miscela contenente i sali disciolti denominata SNa2.*

È stata infine preparata una seconda emulsione contenente i sali disciolti, dove, al posto della resina Standard Blend, è stata utilizzata una resina di colore rosso. Il colore permette alla resina di assorbire una maggiore quantità di raggi UV e perciò di ottenere uno scaffold stampato caratterizzato da una maggiore rigidità e perciò da una migliore maneggiabilità. In quest'ultima miscela il contenuto di sali disciolti e di polimero preceramico viene ridotto del 25% rispetto al contenuto degli stessi nella miscela descritta

in precedenza, in quanto la combinazione del polimero preceramico con una resina di diverso tipo implica anche una differente resa ceramica, in questo caso minore. La resina rossa utilizzata è denominata Vibrant Orange Tough UV Sensitive Resin, prodotta da Photocentric®. Si riporta di seguito una tabella contenente il peso in grammi di tutte le componenti della seconda miscela contenente i sali disciolti e la resina di colore rosso, che viene chiamata SNa2RED (SNa2 presenta il medesimo significato della miscela vista in precedenza, RED sta ad indicare il diverso tipo di resina fotosensibile utilizzata).

Componenti	Peso [g]
Silres® H44	12.692
Nitrato di calcio	11.010
Nitrato di magnesio	5.330
Acetato di sodio	1.380
Resina Vibrant Orange	22
Span 80	1

Tabella 8.6 *Peso in grammi delle componenti che formano la seconda miscela di sali disciolti denominata SNa2RED.*

8.2 Strumentazione utilizzata

8.2.1 Miscelatore

Per la preparazione delle miscele contenenti le polveri di vetro viene utilizzato un miscelatore planetario centrifugo Thinky® Are-250. Il miscelatore permette la perfetta dispersione delle polveri all'interno della resina fotosensibile sfruttando la forza centrifuga generata dalla rotazione ad alta velocità del composto ed il moto di rivoluzione che permette di mantenere il composto all'interno del contenitore, il tutto senza creare residui d'aria all'interno della miscela.



Figura 8.1 Immagine del miscelatore utilizzato.

8.2.2 Sonicatore ad ultrasuoni

Per la dissoluzione dei sali all'interno delle emulsioni si è utilizzato un sonicatore ad ultrasuoni Bandelin® Sonopuls HD 2070.



Figura 8.2 Immagine del sonicatore ad ultrasuoni utilizzato.

Questo tipo di strumento sfrutta gli ultrasuoni per la dissoluzione, l'emulsione, la dispersione e l'omogeneizzazione di diversi prodotti. Il sonicatore è composto da un generatore in grado di convertire l'energia elettrica in ultrasuoni, un trasduttore in grado di convertire l'energia degli ultrasuoni in una vibrazione meccanica della medesima frequenza ed infine una sonda che aumenta l'ampiezza delle vibrazioni e che sarà la parte a contatto con i composti da processare. Lo strumento permette di impostare il tempo di funzionamento, il numero di cicli da eseguire e la percentuale di potenza da applicare.

8.2.3 Miscelatore magnetico

Per la miscelazione continua del composto contenente i sali da disciogliere si è utilizzato un piccolo miscelatore magnetico. Questo strumento è formato da un motore elettrico a cui sono fissati dei magneti. Quando il motore viene attivato, la miscela è messa in movimento tramite l'interazione tra i magneti fissati al motore ed un piccolo magnete immerso all'interno della miscela stessa. Lo strumento utilizzato è un miscelatore Microstirrer (Velp Scientifica®).



Figura 8.3 Immagine del miscelatore magnetico utilizzato.

8.2.4 Stampante Masked SLA

Per la formatura delle miscele e delle emulsioni si è utilizzata la stampante DLP Prusa® SL1S. La stampante si basa sulla tecnologia Masked Stereolithography, già descritta all'interno del capitolo riguardante la stampa 3D. La stampante possiede uno schermo LCD di 5.96'' e una risoluzione di 2560×1620 p.

Si sottolinea che la vasca utilizzata è stata modificata in modo tale da permettere di utilizzare un volume minore di miscela da stampare, adattandola alla forma e alle dimensioni della piattaforma caratterizzata da una minore superficie di stampa rispetto a quella mostrata nella **Figura 8.4**.

Per l'indurimento dei provini una volta eseguita la stampa si è utilizzata una macchina di polimerizzazione e lavaggio Prusa® CWIS Curing and Washing Machine, che permette la definitiva polimerizzazione della resina parzialmente polimerizzata durante il processo di stampa. Si riporta un'immagine della macchina appena citata nella **Figura 8.5**.



Figura 8.4 Immagine della stampante DLP utilizzata per la stampa dei provini.



Figura 8.5 Immagine della macchina di polimerizzazione e lavaggio utilizzata.

8.2.5 Forni utilizzati per il trattamento termico

I provini stampati sono stati trattati sia in aria che in azoto. Il forno utilizzato per il trattamento ad aria è un forno a muffola elettrico Lenton® ECF 12/6. Questo forno è in grado di eseguire trattamenti in aria fino a 1200° C.



Figura 8.6 Immagine del forno a muffola utilizzato per il trattamento in aria.

Il forno a muffola è caratterizzato da una camera costruita con materiale refrattario, all'interno della quale è inserito il materiale da sottoporre a trattamento termico. Oltre

alla sinterizzazione dei materiali ceramici, è possibile eseguire altre operazioni, come tempra di materiali metallici, nitrurazione, brasatura e coppellazione.

Il forno utilizzato per il trattamento in azoto è un forno tubolare Zetasinter® Tubular Furnace, in grado di lavorare a temperature tra gli 800° C ed i 1550° C.



Figura 8.7 Immagine del forno tubolare utilizzato per il trattamento in azoto.

8.2.6 Stereomicroscopio ottico



Figura 8.8 Immagine dello stereomicroscopio utilizzato.

Per la verifica della risoluzione di stampa e della fedeltà di modello delle miscele e delle emulsioni si è utilizzato uno stereomicroscopio ottico Zeiss® Stemi 2000C. Il microscopio è collegato ad un computer mediante un software che permette la digitalizzazione dell'immagine osservata e la visualizzazione della stessa in tempo reale. Questo microscopio è caratterizzato da uno zoom all'interno dell'intervallo 0.65x – 5x e permette di regolare l'illuminazione alla quale viene sottoposto il provino.

8.2.7 Picnometro

Per la misurazione della porosità che caratterizza gli scaffold prima e dopo il trattamento termico e le polveri provenienti dagli scaffold sottoposti a trattamento termico è utilizzato il picnometro Ultrapyc 3000 (Anton Paar®). Questo picnometro utilizza un gas inerte (nel nostro caso l'elio) per misurare la densità del provino o delle polveri poste all'interno di una camera di misura. Il gas viene fatto espandere dalla camera contenente il provino o le polveri verso una camera vuota di cui si conosce il volume. Conoscendo la massa del provino o delle polveri inseriti nella camera di misura è quindi possibile conoscere la densità degli stessi e, a questo punto, calcolare la porosità desiderata.



Figura 8.9 Immagine del picnometro utilizzato.

8.2.8 Diffrattometro a raggi X

Per l'esecuzione dell'analisi XRD (X-ray diffraction), ovvero la diffrazione a raggi X viene utilizzato il diffrattometro Bruker® D8 ADVANCE.

L'analisi XRD permette di identificare la struttura atomica e molecolare dei materiali in modo non invasivo. Attraverso questa tecnica, è quindi possibile identificare le fasi cristalline o vetrose che si sono formate durante il trattamento termico dei provini e verificare che queste siano le fasi desiderate, nel nostro caso wollastonite-diopside e una fase vetrosa aggiuntiva nel caso dei provini preparati con le emulsioni contenenti i sali precursori.

La diffrazione si basa sul fenomeno della diffrazione, ovvero della deviazione di un fascio di raggi X che viene diretto verso il campione da analizzare. L'angolo di diffrazione subita dal raggio dipende dalla struttura molecolare che viene colpita dal raggio stesso. Solitamente, l'angolo compreso tra le direzioni del fascio di raggi in ingresso e quello diffratto dal provino viene denominato 2θ . Nei diffrattometri a raggi X, la sorgente dei raggi X viene tenuta fissa, mentre il detector ed il campione sono tenuti in rotazione con frequenze angolari rispettivamente di θ/min^{-1} e $2\theta/\text{min}^{-1}$.

Ogni composto, caratterizzato da diverse strutture molecolari, darà un certo pattern di diffrazione, che va confrontato con il pattern caratteristico di sostanze conosciute. Il pattern fornisce tre tipi di informazione, ovvero la posizione angolare, indicazione della struttura molecolare e delle fasi cristalline, l'intensità dei picchi, anch'essa indicazione della struttura molecolare e dell'abbondanza relativa delle diverse fasi ed infine il profilo dei picchi, indicazione della cristallinità e della dimensione dei grani cristallini. Il pattern ottenuto dall'analisi dei provini deve essere confrontato con quello dato dalle strutture cristalline quali wollastonite, diopside e con quello del vetro sodico.

L'elaborazione del pattern di diffrazione, che porta all'identificazione delle diverse fasi cristalline, viene eseguito mediante il software Match! Phase identification from Powder Diffraction. Il software esegue il confronto del pattern ottenuto con il database ICDD PDF-2 Powder Diffraction File (International Center for Diffraction Data, Newton Square, PA, USA).

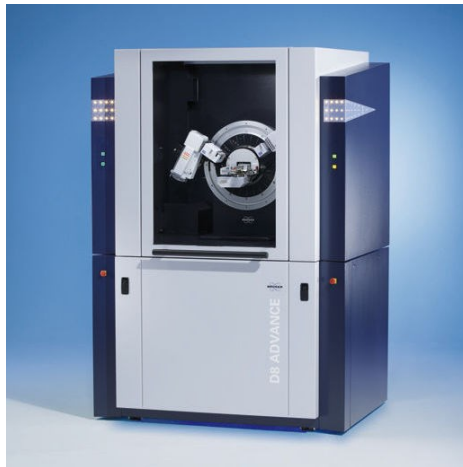


Figura 8.10 Immagine del diffrattometro utilizzato.

8.2.9 Microscopio SEM

Per l'analisi SEM (Scanning Electron Microscopy, ovvero microscopia a scansione elettronica) è stato utilizzato il microscopio FEI® Quanta 200 ESEM, in grado di ottenere immagini con una risoluzione fino a 3 nm. L'analisi SEM si rivela utile per analizzare la dimensione dei cristalli di wollastonite e di diopside formati durante il trattamento termico, permettendo di osservare le eventuali differenze nell'uso dei due metodi di produzione del materiale ceramico utilizzati in questo elaborato.

8.2.10 Pressa per la prova a compressione

Lo strumento utilizzato per le prove a compressione dei provini è una pressa Galdabini® Quasar 25, riportata in **Figura 8.11**.

Lo strumento è una macchina in grado di eseguire differenti tipi di test, come trazione, compressione e flessione. Lo strumento è inoltre dotato di diverse celle di carico, che permettono di eseguire i test su campioni di materiali di tipo differente. Si specifica, in ogni caso, che in questo elaborato, lo strumento è stato utilizzato solo per prove a compressione.



Figura 8.11 Immagine della macchina utilizzata per le prove a compressione.

8.3 Procedura sperimentale

8.3.1 Preparazione delle miscele contenenti polveri vetrose

Per la descrizione della preparazione delle miscele contenenti polveri vetrose, è bene fare una distinzione tra la miscela contenente polveri del tipo BR e quelle contenenti polveri del tipo BR1 e BR2. Si procede prima con la descrizione della procedura per la preparazione della miscela con polveri di tipo BR, che d'ora in avanti verrà nominata per semplicità miscela BR.

La preparazione della miscela BR richiede una singola fase, ovvero la semplice unione delle grammature descritte in precedenza di polvere di vetro e di resina fotosensibile. Il composto viene quindi prima miscelato a mano e poi miscelato mediante miscelatore Thinky® per 3 minuti a 2000 rpm. Una volta miscelato il composto, si può procedere con la stampa dei provini.

Si passa ora alla descrizione della preparazione delle miscele contenenti polveri di tipo BR1 e BR2 che d'ora in avanti, verranno chiamate per semplicità miscele BR1 e BR2 rispettivamente.

La procedura di preparazione delle miscele, in questo caso si divide in due fasi. La prima fase è da eseguire un giorno prima della stampa dei provini e prevede la miscelazione della resina fotosensibile con il polimero preceramico H44, eseguita manualmente. Il riposo di una notte si rende necessario per permettere la completa dissoluzione del polimero all'interno della resina fotosensibile. La seconda fase viene invece eseguita il giorno della stampa dei provini e consiste nell'aggiungere alla miscela della fase 1 le polveri di vetro BR1 per la preparazione della miscela BR1 o le polveri di vetro BR2 per la preparazione della miscela BR2. Si ricorda che la quantità di polimero preceramico contenuto nelle miscele BR1 e BR2 è differente. Anche in questo caso, dopo l'aggiunta delle polveri si procede con una prima miscelazione eseguita a mano ed una seconda miscelazione eseguita utilizzando il miscelatore Thinky® per 3 minuti a 2000 rpm. Una volta miscelato il composto si procede con la stampa dei provini.

8.3.2 Preparazione delle emulsioni contenenti sali precursori

Anche la preparazione delle emulsioni contenente sali precursori, SNa2 e SNa2RED, è divisa in due fasi. La prima fase viene eseguita il giorno prima della stampa e consiste nell'unione del polimero preceramico H44 con una parte della resina fotosensibile utilizzata. La quantità di resina utilizzata nella fase 1 è pari a 7 grammi. La miscelazione del composto ottenuto viene eseguita a mano. L'obiettivo del riposo per una notte è sempre quello di permettere una perfetta dissoluzione del polimero preceramico all'interno della resina fotosensibile. La seconda fase viene eseguita il giorno della stampa e consiste in diversi passaggi, che verranno descritti in seguito.

- Il primo passaggio consiste nell'unione della resina fotosensibile rimanente, ovvero 15 grammi, con lo Span 80 e con i sali precursori, uno alla volta. Il primo sale ad essere unito al composto è il sale di calcio. Dopo una breve miscelazione a mano si procede con l'utilizzo contemporaneo del miscelatore magnetico e dell'ultrasuono di punta per 15 minuti al 90% della potenza del

sonicatore (non viene impostato alcun ciclo). Al termine dei 15 minuti, una volta verificato che tutto il sale precursore di calcio si sia disciolto, si esegue un raffreddamento rapido della miscela fino al raggiungimento della temperatura ambiente, per evitare un'eventuale precipitazione del sale appena disciolto.

- Si procede quindi con l'unione del sale precursore di magnesio e con un nuovo ciclo di miscelazione e dissoluzione mediante utilizzo del miscelatore magnetico e sonicatore per 15 minuti al 90% della potenza. Si sottolinea che alcune volte le tempistiche qui descritte non sono risultate sufficienti per la totale dissoluzione del sale precursore di magnesio a causa della grandezza dei cristalli dello stesso. In questi casi sono stati eseguiti altri cicli di dissoluzione e miscelazione fino all'ottenimento della totale dissoluzione del sale. Una volta disciolto il sale, si procede con il raffreddamento rapido dell'emulsione fin qui ottenuta.
- A questo punto viene aggiunto l'ultimo sale precursore, ovvero il sale sodico e viene eseguito un ultimo ciclo di ultrasuoni e miscelazione per un tempo di 10 minuti al 90% della potenza del sonicatore. Al termine del ciclo, una volta verificata anche in questo caso la completa dissoluzione del sale sodico all'interno dell'emulsione, si procede con un raffreddamento rapido.
- L'ultimo step consiste nell'unione dell'emulsione appena preparata con quella creata nella fase 1, composta da resina fotosensibile e polimero preceramico. Uniti i due composti, si procede con una miscelazione a mano, fino ad ottenere un composto omogeneo. A questo punto l'emulsione è pronta per la stampa.

Si precisa che, sia per le miscele contenenti polveri BR1 e BR2, che per le emulsioni con sali disciolti SNa2 e SNa2RED, il composto preparato nella fase 1, costituito dall'unione di H44 e resina fotosensibile deve essere mantenuto in un luogo al riparo dalla luce solare, in modo da evitare un'accidentale polimerizzazione della resina fotosensibile data dai raggi solari o dalla luce delle lampade.

8.3.3 Stampa dei provini

Preparate le miscele da stampare, si procede con la preparazione della stampa, versando la miscela o l'emulsione all'interno dell'apposita bacinella della stampante e selezionando il modello scelto per la stampa. La stampa viene eseguita utilizzando quattro tipi di modelli differenti, che verranno descritti nel dettaglio qui di seguito: Diamond Cubic (DC), Giroide (GZ), Giroide Mediamente Sforellato (GM) e Giroide Sforellato (GA).

- 1- Il modello Diamond Cubic, denominato anche con la sigla DC viene utilizzato per la stampa dell'emulsione SNa2. Il modello presenta la struttura cubica del diamante, dove le celle sono create seguendo la disposizione degli atomi di carbonio all'interno del reticolo cristallino che caratterizza il diamante. La porosità dello scaffold è pari all'85%.

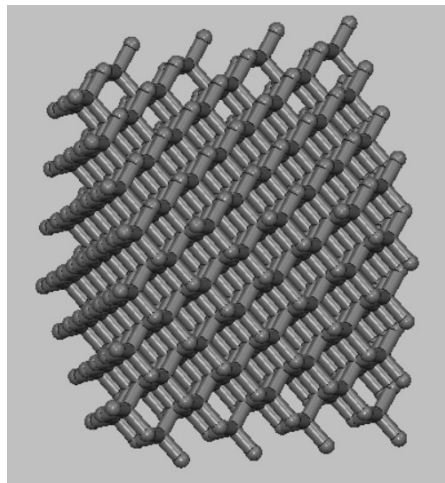


Figura 8.12 Immagine del modello DC.

Il modello ha lati con una lunghezza pari a 15 mm. I parametri di stampa utilizzati sono i seguenti: 20 secondi di permanenza alla luce UV per il primo layer e 10 secondi di permanenza per i layer restanti da cui è formato lo scaffold.

- 2- Il modello Giroide, denominato anche con la sigla GZ, viene utilizzato per la stampa delle miscele BR1 e BR2.

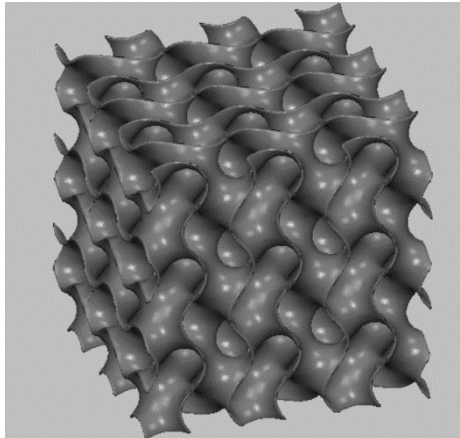


Figura 8.13 Immagine del modello GZ.

Questo modello è caratterizzato da lati di grandezza 8.5 mm e da una porosità del 90%. I parametri di stampa utilizzati sono i seguenti: 16 secondi di permanenza alla luce UV per il primo layer e 10 secondi di permanenza per i restanti layer.

- 3- Il modello Giroide Mediamente Sforellato, denominato anche con la sigla GM, viene utilizzato per la stampa di tutti i tipi di miscele e di emulsioni, quindi BR, BR1, BR2, SNa2 e SNa2RED.

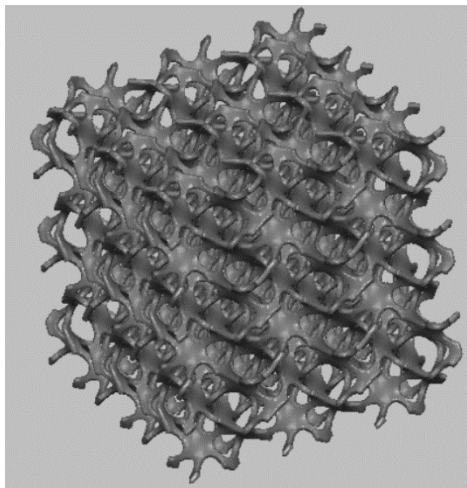


Figura 8.14 Immagine del modello GM.

Il modello è caratterizzato da una porosità del 90%, e sono state create due versioni dello stesso. La prima versione presenta lati di grandezza 10 mm e viene

utilizzata per la stampa di tutte le miscele e di tutte le emulsioni. La seconda versione presenta lati di grandezza 15 mm e viene utilizzata per la stampa delle emulsioni SNa2 e SNa2RED. Le maggiori dimensioni consentono una grandezza dei pori maggiore e perciò un migliore flusso di resina all'interno della struttura durante la stampa, che a sua volta consentirebbe di ottenere provini più regolari e senza la presenza di resina in eccesso all'interno della struttura.

Per la stampa delle miscele BR, BR1 e BR2, si è optato per un tempo di permanenza di 15 secondi per il primo layer, fondamentale per permettere l'adesione della miscela alla piattaforma, mentre per i restanti layer il tempo di permanenza risulta pari a 5 secondi. Nel caso della miscela SNa2, il tempo di permanenza del primo layer è di 20 secondi, mentre per i restanti layer il tempo di permanenza risulta pari a 10 secondi. Infine, nel caso della miscela SNa2RED, il tempo di permanenza del primo layer risulta sempre pari a 20 secondi, mentre il tempo di permanenza per ogni layer viene aumentato a 15 secondi.

Per la stampa dell'emulsione SNa2 con la versione GM di maggiori dimensioni, i parametri di stampa sono i seguenti: un tempo di permanenza del primo layer di 20 secondi, mentre per tutti gli altri layer il tempo di permanenza risulta pari a 25 secondi., mentre per l'emulsione SNa2RED si hanno un tempo di permanenza del primo layer di 20 secondi e un tempo di permanenza per i restanti layer di 30 secondi.

- 4- Il modello Giroide Sforellato, denominato anche con la sigla GA, viene utilizzato per la stampa delle miscele BR1 e BR2.

Questo modello è caratterizzato da lati di grandezza 8.5 mm e da una porosità del 90%. I parametri di stampa utilizzati sono i seguenti: 16 secondi di permanenza alla luce UV per il primo layer e 15 secondi di permanenza per i restanti layer.

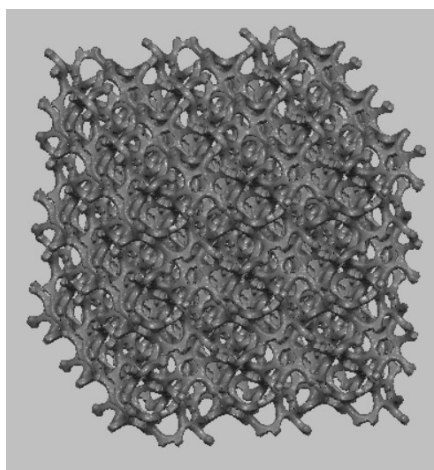


Figura 8.15 Immagine del modello GA.

Scelto il modello ed impostati i parametri di stampa corretti, si procede con la stampa effettiva. Terminata la stampa i provini vengono staccati delicatamente dalla piattaforma mediante l'uso di una spatola e sono immersi all'interno di isopropanolo per permettere la pulizia degli scaffold dalla resina non reticolata. Gli scaffold sono lasciati in immersione per diversi minuti. Si procede poi con l'eliminazione della resina eventualmente rimasta mediante soffiatura con un compressore, eseguita sempre con delicatezza e attenzione. Prima di inserire gli scaffold all'interno della macchina per la polimerizzazione e la pulizia si staccano le basi dei provini mediante l'utilizzo di una pinza o di una piccola lama. Eseguito quest'ultimo passaggio si procede all'inserimento degli scaffold all'interno della macchina per la pulizia e la polimerizzazione per 10 minuti.

Si sottolinea che le miscele e le emulsioni preparate permettono di eseguire diverse stampe, in particolare è possibile eseguire dalle due alle tre stampe consecutive.

Le miscele e le emulsioni inoltre risultano stabili nel tempo; quindi, è stato possibile eseguire le diverse stampe anche in giorni differenti, se non eccessivamente distanti tra di loro, avendo la semplice accortezza di agitare le miscele e le emulsioni a mano prima di versarle all'interno della bacinella di stampa e di tenerle lontane dalla radiazione solare e artificiale.

8.3.4 Trattamento termico dei provini

Il trattamento termico si differenzia tra le miscele BR, BR1 e BR2 e le emulsioni SNa2 e SNa2RED.

Si descrive per primo il trattamento utilizzato per le miscele BR, BR1 e BR2:

- Riscaldamento con velocità $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino alla temperatura di 300°C ;
- Mantenimento a 300°C per un'ora;
- Riscaldamento con velocità $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino alla temperatura di 500°C ;
- Mantenimento a 500°C per 5 ore;
- Riscaldamento con velocità $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino alla temperatura di 1000°C ;
- Mantenimento a 1000°C per un'ora;
- Raffreddamento graduale.

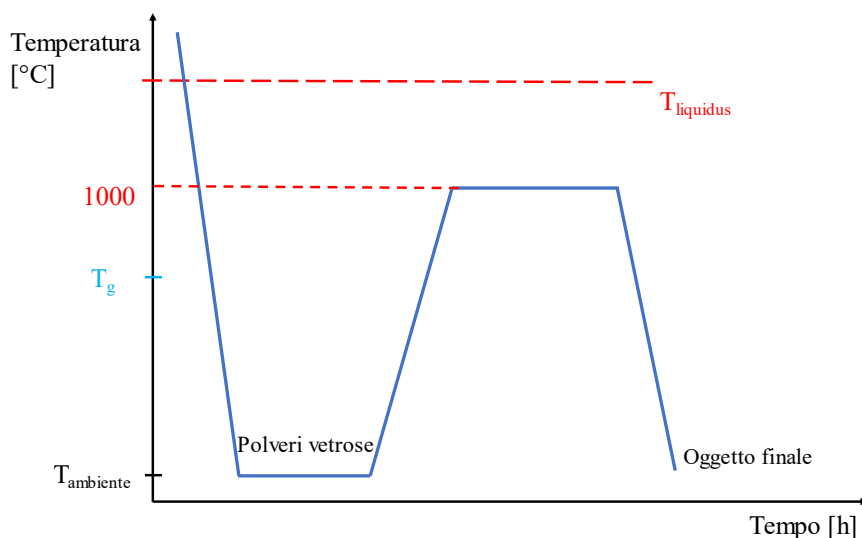


Figura 8.16 Grafico temperatura-tempo del trattamento termico applicato alle miscele BR, BR1 e BR2.

Nella **Figura 8.16** è rappresentato un grafico riguardante l'andamento della temperatura rispetto al tempo durante il trattamento termico dei provini caratterizzati da miscele BR, BR1 e BR2. Come già trattato, le miscele sono composte da resina, polveri vetrose e, nel caso di BR1 e BR2, da polimero preceramico. La produzione delle polveri richiede un ulteriore trattamento termico, a temperature superiori rispetto alla temperatura di liquidus

della miscela di componenti che formano le polveri vetrose. Si partirà dunque da una massa fusa, che poi viene fatta raffreddare a temperatura ambiente e lavorata in modo tale da ottenere polveri di dimensioni nanometriche.

Ottenute le polveri, queste vanno miscelate con la resina fotosensibile ed eventualmente con il polimero preceramico per la formatura del pezzo mediante stampa 3D. A questo punto si effettua il trattamento termico descritto sopra. Si noti che la temperatura massima raggiunta, ovvero i 1000° C è minore rispetto alla temperatura di liquidus della miscela, ciò significa che avviene una reazione di sinter-cristallizzazione allo stato solido. Nel caso delle miscele BR1 e BR2, durante il trattamento termico, si assiste anche alla trasformazione del polimero preceramico H44 in silice e alla sua reazione con il resto delle componenti della miscela, con l'ottenimento del materiale vetro-ceramico bifasico wollastonite-diopside.

Il trattamento termico utilizzato per le emulsioni SNa2 e SNa2RED è invece il seguente:

- Riscaldamento con velocità 0.5° C/min fino alla temperatura di 200°C;
- Mantenimento a 200° C per un'ora;
- Riscaldamento con velocità 0.5° C/min fino alla temperatura di 300°C;
- Mantenimento a 300° C per un'ora;
- Riscaldamento con velocità 0.5° C/min fino alla temperatura di 400°C;
- Mantenimento a 400° C per un'ora;
- Riscaldamento con velocità 0.5° C/min fino alla temperatura di 500°C;
- Mantenimento a 500° C per 5 ore;
- Riscaldamento con velocità 2° C/min fino alla temperatura di 1100° C;
- Mantenimento a 1100° C per un'ora;
- Raffreddamento graduale.

Si sottolinea che gli step e le diverse temperature raggiunte sono i medesimi sia per il trattamento in aria che per il trattamento in azoto.

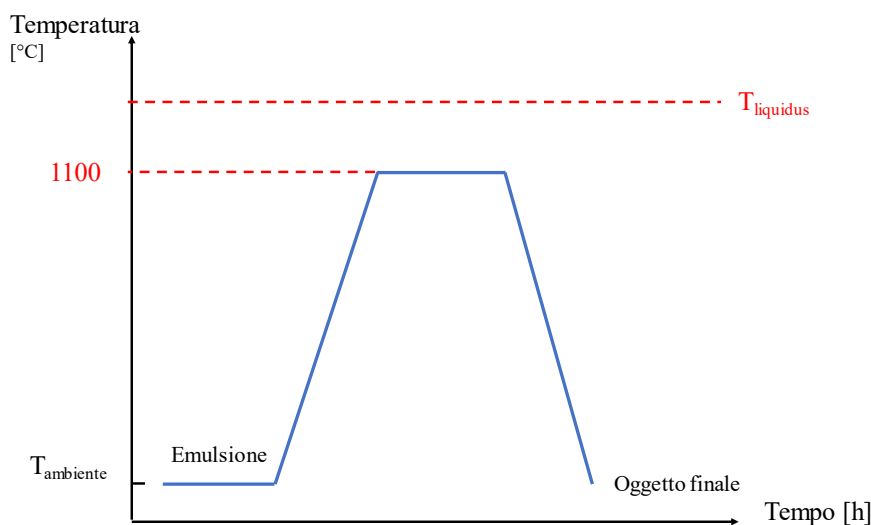


Figura 8.17 Grafico temperatura-tempo del trattamento termico applicato alle emulsioni SNa2 e SNa2RED.

Nella **Figura 8.17** è rappresentato un grafico riguardante l'andamento della temperatura con il tempo del trattamento termico che viene applicato alle emulsioni contenenti polimero preceramico e sali, quindi SNa2 e SNa2RED. A differenza delle miscele contenenti polveri vetrose, dove era presente un primo trattamento termico necessario per la produzione delle polveri vetrose, qui si ha l'impiego di un unico trattamento termico, eseguito con temperatura massima 1100°C . La temperatura è quindi maggiore rispetto a quella utilizzata per il trattamento delle miscele con polveri vetrose, ma il grande vantaggio apportato dall'utilizzo di solo polimero preceramico e sali precursori per l'ottenimento del materiale vetro-ceramico è che non è necessaria la produzione di polveri vetrose. Ciò consente di risparmiare tempo, nonostante il trattamento termico richieda una maggiore quantità di ore e permette inoltre di limitare i costi di produzione. Si noti inoltre che la temperatura massima raggiunta è minore della temperatura di liquidus dell'insieme di componenti che formano l'emulsione, ciò significa che non si ha la fusione della massa ceramica ottenuta, ma che la trasformazione del polimero preceramico in silice e le sue reazioni con i sali precursori a dare il materiale vetro-ceramico bifasico desiderato avvengono tutte allo stato solido, eccezione fatta per la

formazione di una massa vetrosa data da silice ed ossido di sodio, progettata specificatamente come ausilio per la formazione delle fasi ceramiche wollastonite e diopside.

8.4 Caratterizzazione dei provini

8.4.1 Misurazioni di porosità

Le misurazioni di porosità effettuate mediante picnometro sono eseguite sia per gli scaffold interi, sia per gli scaffold ridotti in polvere. Attraverso queste misure, è possibile verificare la fedeltà di stampa delle diverse miscele utilizzate.

La misura della porosità è legata alla misura della densità dei provini; in particolare si hanno tre misure di densità differenti:

- La densità geometrica, misurata manualmente, senza la necessità di utilizzare il picnometro. La formula della densità geometrica è la seguente:

$$\rho_{GEOM} = m/V$$

dove con m si indica la massa del campione misurata utilizzando una bilancia e con V si indica il volume del campione misurato utilizzando un calibro.

- La densità apparente, misurata attraverso il picnometro utilizzando lo scaffold intero. La formula della densità apparente è la seguente:

$$\rho_{APP} = m/(V - V_{PA})$$

dove con V_{PA} si indica il volume dei pori aperti, calcolato basandosi sulla porosità aperta. Quest'ultima deve risultare pari al 90% nel caso del modello giroide e pari al 85% nel caso del modello con struttura cubica del diamante.

- La densità vera, misurata attraverso il picnometro utilizzando lo scaffold ridotto in polveri. La formula della porosità vera è la seguente:

$$\rho_{VERA} = m/(V - V_{PA} - V_{PC})$$

dove con V_{PC} si indica il volume dei pori chiusi, che secondo i modelli utilizzati deve essere nullo.

Per una elevata accuratezza di stampa si desidera che i valori ottenuti di ρ_{GEOM} e di ρ_{APP} siano i medesimi, quindi:

$$\rho_{GEOM} = \rho_{APP}$$

Sostituendo le formule delle densità ed elaborando l'equazione si avrà:

$$\rho_{GEOM}/\rho_{APP} = (V - V_{PA})/V$$

Se indichiamo V_{PA}/V come f_{PA} , ovvero come frazione di porosità aperta l'equazione si riscrive così:

$$\rho_{GEOM}/\rho_{APP} = 1 - f_{PA}$$

Calcolando la frazione di porosità aperta è possibile trovare la porosità aperta, che definiamo PA , attraverso la seguente formula.

$$PA = f_{PA} \cdot 100\%$$

Come già ribadito in precedenza, la porosità aperta dei provini caratterizzati da modello giroide deve corrispondere al 90%, mentre quella dei provini caratterizzati da modello cubico del diamante deve corrispondere al 85%.

Per verificare che il processo termico non vada a modificare eccessivamente la struttura del materiale e non generi la nascita di pori chiusi che andrebbero ad indebolire meccanicamente la struttura, è necessario misurare anche la densità vera, indicata in precedenza con ρ_{VERA} .

Seguendo lo stesso ragionamento fatto in precedenza, eguagliando questa volta la densità geometrica con la densità vera ed indicando V_{PC}/V come f_{PC} , ovvero come frazione di porosità chiusa, si ottiene la seguente relazione:

$$1 - f_{PA} - f_{PC} = \rho_{GEOM}/\rho_{VERA}$$

Da questa formula è possibile ottenere la frazione di porosità chiusa, legata alla porosità chiusa dalla seguente formula:

$$PC = f_{PC} \cdot 100\%$$

La porosità chiusa PC dovrebbe essere il più possibile tendente allo zero per tutti i provini stampati e trattati termicamente.

Riassumendo, per tutti i provini stampati si sono misurate ρ_{GEOM} e ρ_{APP} e si è calcolata la porosità aperta. Le misure sono quindi state confrontate con le porosità teoriche di modello.

Per tutti i provini sottoposti a trattamento termico si sono misurate ρ_{GEOM} , ρ_{APP} e, una volta ridotti in polvere ρ_{VERA} . Si sono quindi calcolate la porosità aperta e la porosità chiusa confrontando i valori della prima con quelli relativi ai provini solo stampati e non trattati termicamente.

Per quanto concerne i parametri utilizzati per la misurazione delle porosità, il gas utilizzato è elio, mentre la misurazione della porosità è eseguita con una pressione target di 18 psi.

8.4.2 Misurazioni di resistenza a compressione

Per verificare le proprietà meccaniche dei provini una volta sottoposti a trattamento termico, vengono eseguite delle prove di compressione attraverso la pressa descritta in precedenza. La macchina fornisce l'andamento della resistenza a compressione in funzione della deformazione del provino analizzato, legate alla forza applicata dalla cella di carico della macchina e alle caratteristiche geometriche del provino stesso. La resistenza a compressione è legata alla forza applicata al provino (F , misurata in Newton) e alla superficie su cui viene applicata tale forza (A , misurata in mm^2) secondo la seguente formula:

$$\sigma_c = F/A$$

La deformazione subita dal provino durante la prova è invece legata alle modalità con cui viene eseguita la misura e alle caratteristiche geometriche del provino attraverso la seguente formula:

$$\varepsilon = \frac{(l - l_0)}{l_0} = \frac{v \cdot t \cdot l_0}{l_0}$$

Dove con l_0 si intende l'altezza iniziale del campione misurata in mm , con l si intende l'altezza del provino una volta compresso misurata in mm , con v si intende la velocità di spostamento della traversa misurata in mm/min e con t il tempo impiegato per eseguire la prova di compressione, misurato in min .

Per i materiali cellulari, ovvero i materiali caratterizzati da una struttura porosa cellulare, la resistenza a compressione σ_c dell'oggetto è legata alla resistenza a flessione σ_f del materiale, secondo il modello di Gibson-Ashby [3]. Conoscendo quindi il valore di resistenza a compressione e di porosità totale del solido cellulare, è possibile calcolare un valore approssimativo della sua resistenza a flessione, secondo la seguente relazione:

$$\sigma_c/\sigma_f \sim 0.2(1 - P_{TOT})^{\frac{3}{2}}$$

dove con P_{TOT} si indica la porosità totale del solido cellulare, data dalla somma della porosità aperta PA e della porosità chiusa PC , misurate attraverso il picnometro. Attraverso la formula descritta sopra e conoscendo, grazie alle misurazioni eseguite, la resistenza a compressione e la porosità totale della struttura cellulare, è possibile ottenere un valore approssimativo della resistenza a flessione del materiale che compone il solido. Il valore consente di eseguire una valutazione sulla qualità del materiale ottenuto e sulla possibilità di utilizzare il solido per applicazioni strutturali di ingegneria tissutale.

Si desidera ora descrivere brevemente il modello di Gibson-Ashby citato in precedenza. Questo modello idealizza i materiali porosi come le schiume o gli scaffold, caratterizzati sia da porosità aperta sia da porosità chiusa, attraverso uno sviluppo nello spazio di unità cellulari uguali tra di loro. Si sottolinea che il modello di Gibson Ashby può essere applicato a strutture che presentano un valore di porosità di almeno il 70%.

Le unità cellulari sono costruite attraverso delle trabecole e le pareti delle celle possono sia essere aperte, idealizzando quindi i materiali con porosità aperta, sia chiuse, idealizzando i materiali con porosità chiusa. Per una migliore comprensione si faccia riferimento alla **Figura 8.18**.

Le trabecole che separano le celle possono essere formate da materiale denso, oppure da materiale poroso e sono questi elementi che si deformano quando è applicato un carico alla struttura cellulare. In particolare, se consideriamo la prova a compressione, le trabecole subiscono una flessione e si deformano di conseguenza. Se la singola cella presenta delle pareti, queste vengono stirate a causa della flessione subita dalle trabecole. La rottura del solido cellulare avviene quando si ha la rottura fragile delle trabecole stesse. I meccanismi di deformazione e rottura delle trabecole sono rappresentati nella **Figura 8.19**.

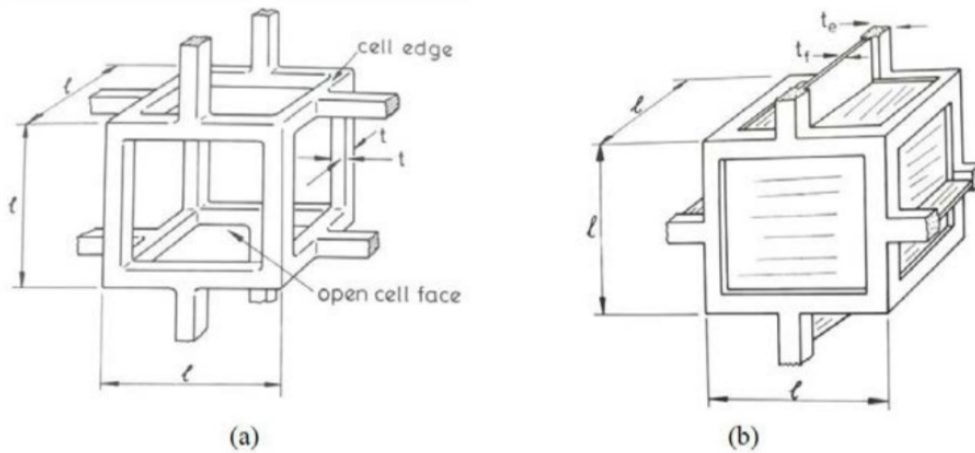


Figura 8.18 Modello cellulare di Gibson-Ashby per una struttura cellulare a celle aperte (a) e per una struttura cellulare a celle chiuse (b). [29]

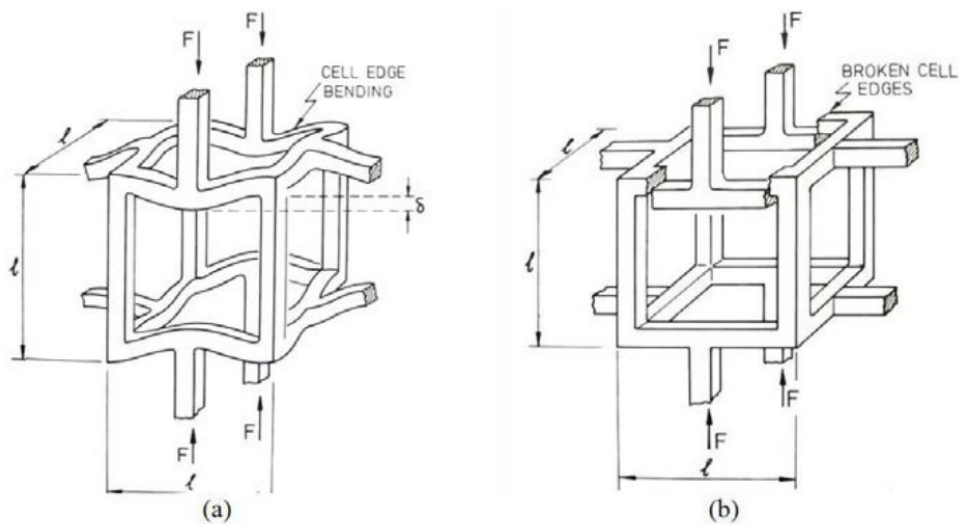


Figura 8.19 Rappresentazione della deformazione (a) e della rottura fragile (b) per una struttura a celle aperte secondo il modello Gibson-Ashby. [29]

8.4.3 Analisi XRD

Per quanto concerne il set di parametri caratterizzante l'analisi XRD, si è adoperato un range di scansione da 10° a 70° con un avanzamento di 0.05° per ogni step. Si è utilizzato

poi un tempo fittizio di 1 secondo per step. I valori di voltaggio e corrente del tubo radiogeno sono infine stati impostati a 40 KV e 40 mA.

Capitolo 9

Risultati

I risultati qui riportati sono suddivisi per tipo di miscela o di emulsione utilizzata e tipo di geometria. Verranno presentati prima i risultati ottenuti con le diverse miscele (BR, BR1 e BR2) e poi quelli ottenuti con le emulsioni (SNa2 e SNa2RED). L'esposizione parte dalla descrizione della qualità di stampa dei provini ottenuti e prosegue poi con l'osservazione del mantenimento della struttura originale dopo il trattamento termico fornendo delle immagini ottenute mediante lo stereomicroscopio ottico ed il SEM. L'esposizione continua con l'analisi dei dati di porosità dei provini prima e dopo il trattamento termico, con l'analisi dei dati di ritiro volumetrico e con l'osservazione delle immagini delle fasi cristalline ottenute mediante SEM. Si passa quindi alla descrizione degli spettri ottenuti dall'analisi XRD, che mostreranno l'effettivo ottenimento delle fasi silicatiche desiderate. Per concludere si discutono i risultati ottenuti dalle prove a compressione, valutandoli sulla base dell'elaborazione degli stessi considerando il dato di porosità totale ottenuto per ognuno dei provini.

9.1 Miscela BR, BR1 e BR2 stampate con modello GM90

Per quanto concerne i risultati delle miscele BR, BR1 e BR2, si confrontano per primi i risultati ottenuti con il modello GM90.

I provini stampati con questo modello mostrano circa lo stesso mantenimento topologico una volta stampati. Le differenze, invece, sono evidenti quando si osservano i provini trattati termicamente.

Sebbene la struttura sia stata mantenuta da tutte le miscele (vedi **Figure 9.25, 9.26, 9.27**), BR1 e BR2 mostrano un mantenimento topologico migliore, con una

struttura meno grossolana rispetto a BR, che invece mostra un ingrossamento della stessa. Si noti che il risultato migliore nel mantenimento della struttura è dato dalla miscela BR1.

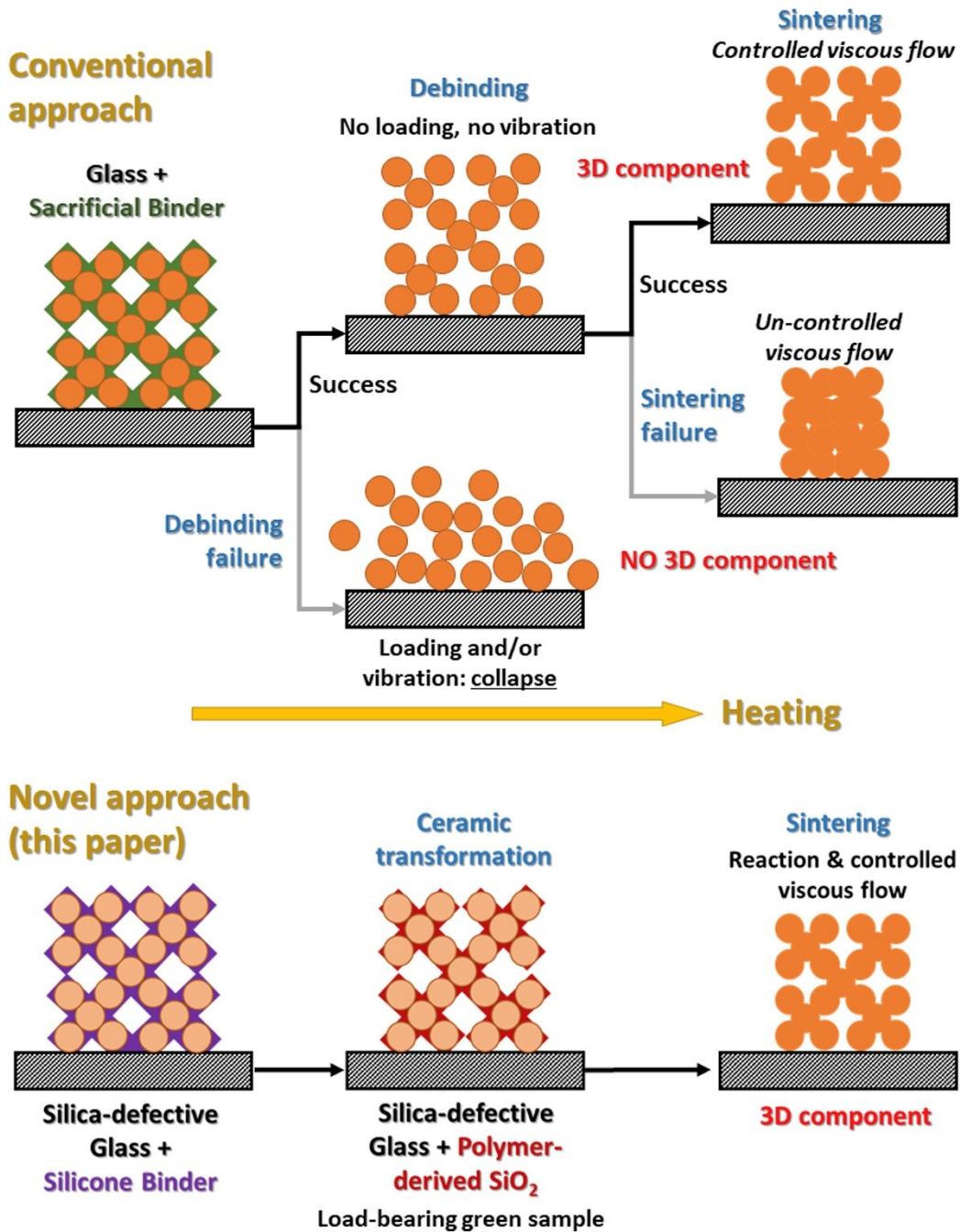


Figura 9.1 Schema rappresentante le modalità di mantenimento della forma nel caso delle miscele BR (schema superiore, indicato come 'Conventional approach') e delle miscele BR1 e BR2 (schema inferiore, indicato come 'Novel Approach').

Il motivo del differente mantenimento della struttura dopo il trattamento termico è dovuto, come mostrato anche nella **Figura 9.1**, ricavata dal lavoro di Elsayed e colleghi [13], alla presenza del precursore ceramico all'interno delle miscele BR1 e BR2 e dalla sua assenza, invece, nella miscela BR. Come mostra la figura, infatti, nel caso non sia presente il precursore ceramico, la struttura ha una buona probabilità di collassare su sé stessa prima ancora del trattamento termico a causa dell'assenza di una sostanza che faccia da legante, oppure vi è la probabilità che il flusso viscoso che avviene durante il trattamento termico porti ad un ingrossamento eccessivo della struttura e quindi ad un minore mantenimento della forma originale. Se invece si ha la presenza del precursore ceramico, esso funge da legante, permettendo un migliore mantenimento della forma sia prima che dopo il trattamento termico.

Nonostante il mantenimento della struttura dopo la stampa e dopo il trattamento termico, i dati di porosità relativi ai provini stampati mostrano un notevole ingrossamento della struttura, per tutti i tipi di miscele rispetto al modello originale.

Tipo di campione	Geometria	ρ_{GEOM} [g/cm ³]	ρ_{APP} [g/cm ³]	P_A [%]
BR	GM90	$0,73 \pm 0,15$	$1,96 \pm 0,04$	$63 \pm 7,5$
BR1	GM90	$0,57 \pm 0,09$	$1,83 \pm 0,04$	$69 \pm 5,1$
BR2	GM90	$0,64 \pm 0,12$	$1,88 \pm 0,03$	$66 \pm 7,3$

Tabella 9.1 Valori di densità geometrica, densità apparente e porosità aperta dei provini stampati con miscele BR, BR1 e BR2 prima del trattamento termico.

Come già riportato, il modello originale GM, presentava una porosità pari al 90%. I provini stampati, mostrano invece delle porosità di almeno il 21% minori. Ciò è dovuto ad un fenomeno di scattering provocato dalle polveri vetrose presenti all'interno della miscela che viene stampata. Quando la luce UV colpisce le polveri, esse riflettono la luce, facendo sì che i raggi UV polimerizzino la resina in regioni che non dovrebbero subire un indurimento secondo il modello originale. Si noti come l'aumento della quantità di polveri provochi fenomeni di scattering maggiori, e perciò minori porosità, mentre l'utilizzo di un quantitativo minore di polveri e la loro parziale sostituzione con il polimero preceramico, permette una maggiore

risoluzione di stampa, anche se il miglioramento risulta di qualche punto percentuale. Si presenta in **Figura 9.2** uno schema che consente di visualizzare il fenomeno di scattering dato dalle polveri vetrose che avviene in fase di stampa, ricavato dal lavoro di Ožóg e colleghi [25].

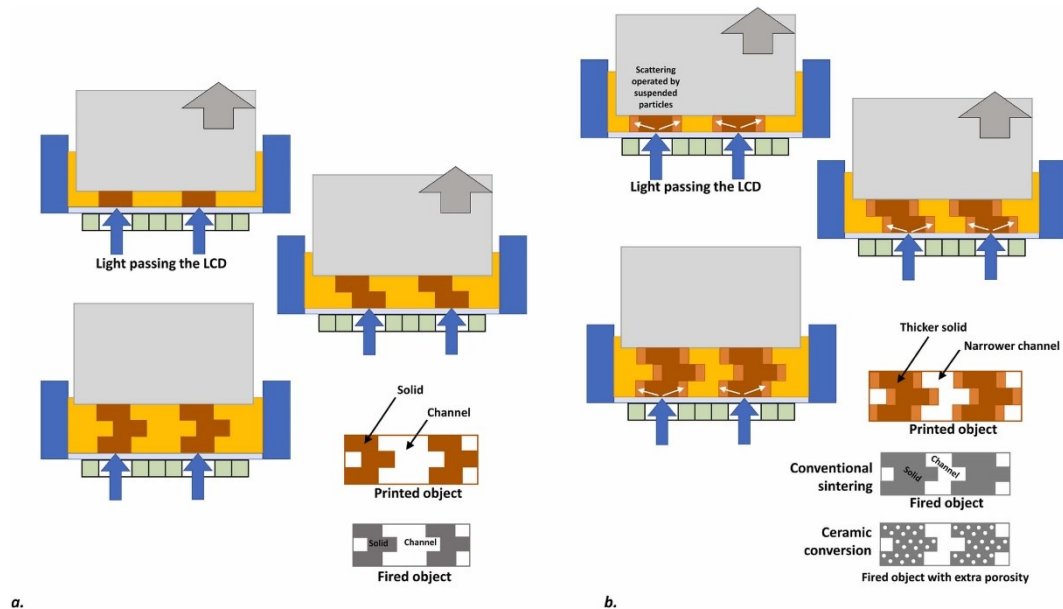


Figura 9.2 (a) mostra la condizione di stampa stereolitografica ideale, dove l'indurimento della resina fotosensibile avviene solo nelle zone illuminate dallo schermo LCD; (b) mostra la condizione di stampa stereolitografica con la presenza di scattering dato dalle polveri vetrose: la resina fotosensibile viene indurita anche in zone che non sono illuminate direttamente dalla luce dello schermo LCD a causa della presenza delle polveri vetrose all'interno della miscela, che riflettono la luce dello schermo.

Si presentano ora i valori di densità (geometrica, apparente e vera) e di porosità (aperta e totale) dei provini trattati termicamente.

Per quanto concerne la porosità dei provini GM90 prodotti con miscele BR, BR1 e BR2, si nota un aumento della porosità aperta per i provini stampati con miscela BR ed un mantenimento della stessa per i provini BR1 e BR2. Si ha invece un aumento della porosità vera per tutte e tre le miscele, che indica la formazione di pori chiusi all'interno della struttura durante il trattamento termico, in particolare per i provini stampati con miscela BR.

Tipo di campione	Geometria	ρ_{GEOM} [g/cm ³]	ρ_{APP} [g/cm ³]	ρ_{VERA} [g/cm ³]	P_A [%]	P_{TOT} [%]
BR	GM90	0,69 ± 0,07	2,26 ± 0,04	3,07 ± 0,07	69 ± 3,3	77 ± 2,5
BR1	GM90	0,75 ± 0,10	2,38 ± 0,05	2,92 ± 0,07	68 ± 4,3	74 ± 3,5
BR2	GM90	0,84 ± 0,19	2,45 ± 0,05	2,98 ± 0,04	66 ± 7,8	72 ± 6,4

Tabella 9.2 Valori di densità geometrica, densità apparente, densità vera, porosità aperta e porosità totale ottenuti per i provini stampati con miscele BR, BR1 e BR2 dopo il trattamento termico.

Nonostante i valori di porosità siano lontani dal valore ideale del 90%, gli scaffold creati presentano una porosità che supera il 70%, che li rende adatti ad applicazioni di ingegneria tissutale dell'osso.

Per quanto concerne il ritiro volumetrico dovuto al trattamento termico, si può osservare come i valori si aggirino attorno al 43-52%, con il valore minore che appartiene ai provini stampati con miscela BR e il valore maggiore che appartiene ai provini stampati con miscela BR2.

Tipo di campione	Geometria	Ritiro volumetrico [%]
BR	GM90	43
BR1	GM90	46
BR2	GM90	52

Tabella 9.3 Valori di ritiro volumetrico ottenuti per i provini stampati con miscele BR, BR1 e BR2 dopo il trattamento termico.

Si passa ora all'analisi delle immagini ottenute con microscopio elettronico. Da esse si ha la conferma del miglior mantenimento della struttura dopo il trattamento termico dato dai provini stampati con miscele BR1 e BR2 rispetto ai provini stampati con miscela BR. Si osserva infatti che i provini stampati con miscela BR1 e trattati termicamente continuano a mostrare dettagli come i diversi strati depositati durante la stampa. Anche i provini creati con miscela BR2 mostrano dettagli simili, ma, come si evince dalle immagini, gli stessi risultano meno definiti.

Attraverso l'osservazione dei provini mediante il microscopio a scansione elettronica si possono osservare anche le forme e le dimensioni delle fasi cristalline ottenute. Si osservi come i provini stampati con miscela BR presentano i grani cristallini di maggiori dimensioni.

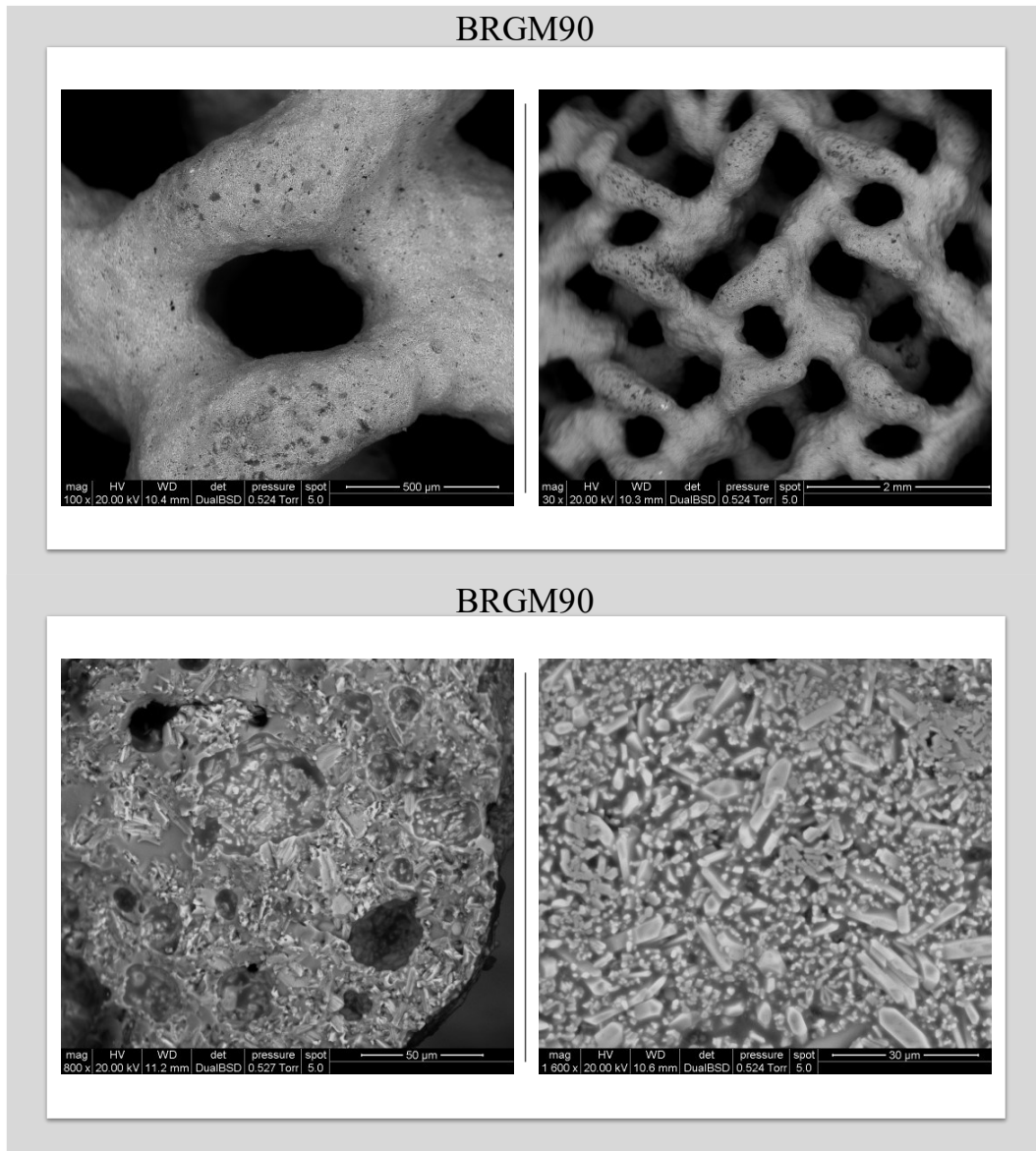


Figura 9.3 Immagini SEM relative ai provini stampati con miscela BR.

È possibile, inoltre, osservare la diversa forma dei grani di wollastonite e di diopside formati: i cristalli di wollastonite presentano forma aciculare, mentre i grani di diopside sono più piccoli e poligonali.

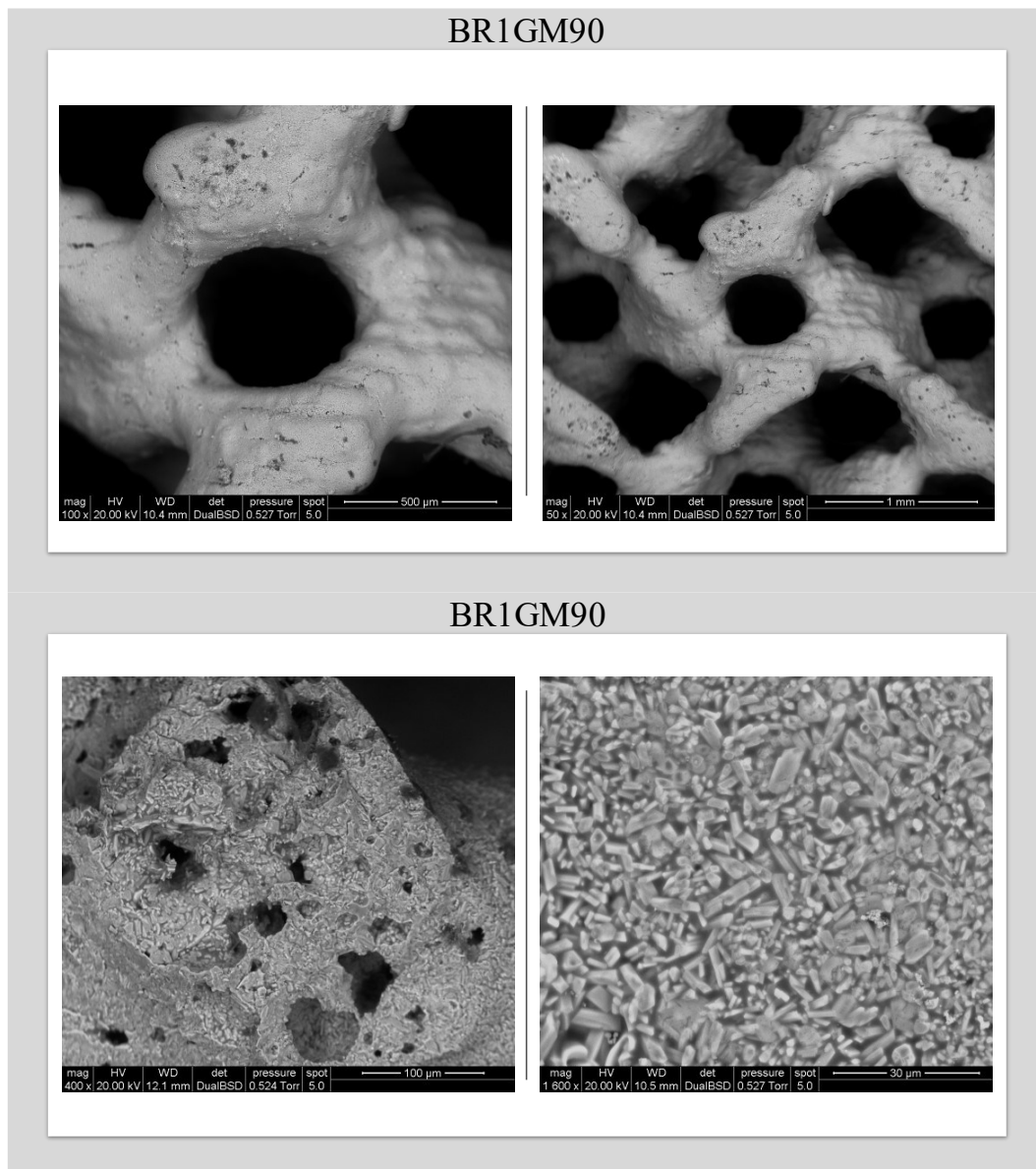


Figura 9.4 Immagini SEM relative ai provini stampati con miscela BR1.

Le maggiori dimensioni dei cristalli sono dovute al maggiore spazio disponibile per l'accrescimento fornito dalla presenza dei pori. Si osserva infine la presenza di porosità in tutti e tre i tipi di provini GM analizzati, così come suggeriscono i dati di porosità vera misurati attraverso il picnometro.

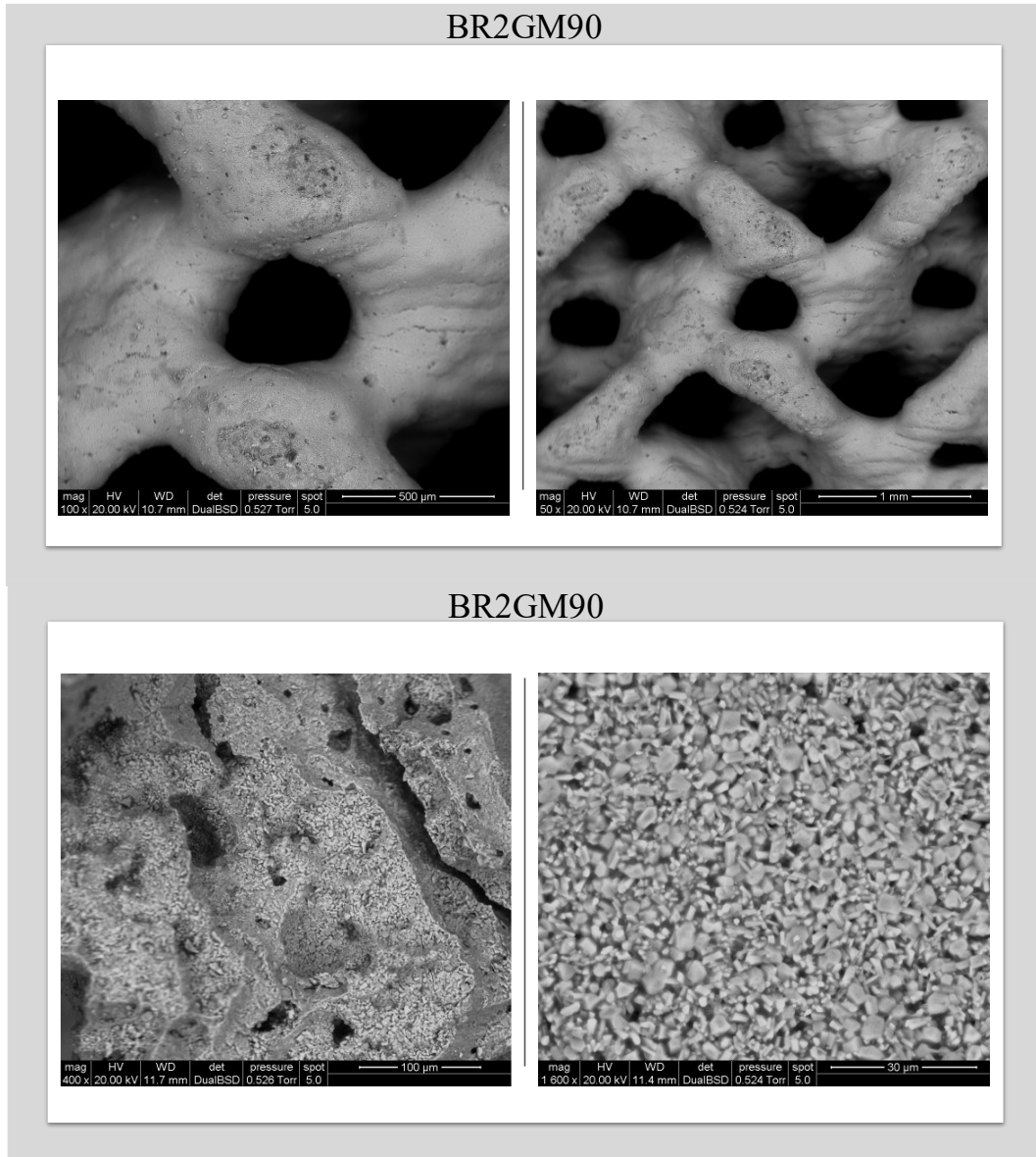


Figura 9.5 Immagini SEM relative ai provini stampati con miscela BR2.

Si passa ora al commento degli spettri ottenuti dall'analisi XRD.

Gli spettri ottenuti con i 3 diversi tipi di miscele sono piuttosto simili tra di loro, ad indicare che le fasi cristalline ottenute sono quasi le medesime. Il confronto dei dati XRD con un database di spettri di diversi materiali attraverso il software Match! conferma la presenza delle due fasi cristalline wollastonite e diopside per tutti e tre i tipi di miscela.

Per quanto concerne le miscele BR1 e BR2, tuttavia, il software ha evidenziato la presenza di una terza fase cristallina, data da un silicato sodio-calcio chiamato combeite.

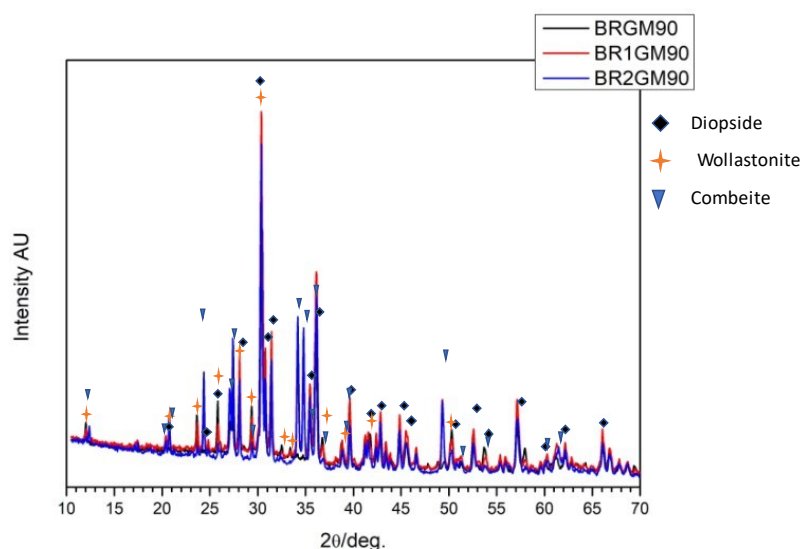


Figura 9.6 Grafico rappresentate gli spettri ottenuti dall'analisi XRD dei provini stampati con miscele BR, BR1 e BR2.

La presenza di un'ulteriore fase cristallina non risulta un problema per la bioattività del materiale. Questa fase silicatica, infatti, è anch'essa bioattiva e quindi può essere impiegata in applicazioni di ingegneria tissutale dell'osso. La presenza di combeite nei provini stampati con miscele BR1 e BR2 è dovuta alla silice ottenuta dalla trasformazione del polimero preceramico. Durante il trattamento termico, si assiste ad una massiccia interazione tra la silice e le polveri vetrose, che possono portare alla formazione di altri tipi di silicati rispetto a quelli di progetto, ovvero silicati di calcio e silicati di calcio e magnesio. In particolare, nel caso delle miscele BR1 e BR2, la silice interagisce anche con l'ossido di sodio presente nelle polveri vetrose, portando alla formazione della combeite, menzionata in precedenza. Si sottolinea, in ogni caso, che tutti e tre i tipi di miscele hanno portato alla formazione delle due fasi cristalline desiderate e non hanno portato alla formazione di una singola fase cristallina, appartenente al gruppo dei silicati di calcio e magnesio, rappresentata dall'hackermanite. Quest'ultimo materiale, come già trattato in precedenza, è

ottimo per applicazioni strutturali di ingegneria tissutale, ma non sarebbe stato un risultato soddisfacente, in quanto non si sarebbe ottenuto il materiale desiderato.

Si commentano, infine i dati ottenuti dalle prove di compressione dei provini caratterizzati da miscele BR, BR1 e BR2. I dati di resistenza sono riportati insieme ai dati di porosità totale presentata dai provini, in quanto per poter fornire un'analisi accurata dei risultati ottenuti è fondamentale considerare la resistenza a compressione del materiale insieme alla porosità totale della struttura.

Tipo di campione	Geometria	P _{TOT} [%]	σ_c [MPa]	σ_f della fase solida [MPa]
BR	GM90	77 ± 2,5	6 ± 2,7	271,98
BR1	GM90	74 ± 3,5	5,34 ± 1,2	219,35
BR2	GM90	72 ± 6,4	6,5 ± 2,81	201,4

Tabella 9.4 Valori di resistenza a compressione e di resistenza a flessione della fase solida, affiancati dai valori di porosità totale ottenuti per i provini stampati con miscele BR, BR1 e BR2.

Si osserva il più alto valore di resistenza a compressione per i provini caratterizzati da miscela BR. Per una valutazione più accurata, come già spiegato nei capitoli precedenti, è necessario osservare il rapporto tra resistenza a compressione e densità e il valore di resistenza a flessione del materiale calcolato attraverso l'applicazione del modello di Gibson-Ashby alle strutture. Si osserva anche in questo caso, che i provini stampati con miscela BR possiedono i valori maggiori, seguiti dai provini stampati con miscele BR1 e BR2. Nonostante i valori minori, i risultati ottenuti sono soddisfacenti e confermano la possibilità di impiegare questo tipo di provini in applicazioni strutturali di ingegneria tissutale dell'osso. Si ricorda inoltre che i provini stampati con miscele BR1 e BR2 presentano una struttura caratterizzata da trabecole meno spesse. Ciò potrebbe spiegare il valore minore di resistenza a compressione misurato e quello di resistenza a flessione calcolato. Si sottolinea che i valori di resistenza a flessione sono semplicemente indicativi.

Dal confronto dei dati riportati fino a qui si può affermare che l'utilizzo del polimero preceramico insieme a polveri vetrose per la creazione di scaffold di wollastonite-diopside permette una maggiore omogeneità nella forma e nella

topologia dello scaffold, con un minore ingrossamento della struttura durante il trattamento termico. Il polimero preceramico permette l'ottenimento delle fasi cristalline desiderate e gli scaffold presentano caratteristiche meccaniche adatte all'impiego di queste strutture per applicazioni di ingegneria tissutale dell'osso.

9.2 Miscele BR1 e BR2 stampate con modello GZ90

Dati i buoni risultati ottenuti con le miscele BR1 e BR2, si è passati all'applicazione di queste ultime per la produzione di scaffold di minori dimensioni e con una topologia differente. Le minori dimensioni e le topologie GZ e soprattutto GA, rappresentano una difficoltà aggiunta, in particolare nel mantenimento della struttura del modello dopo la stampa e dopo il trattamento termico.

Si parte dall'osservazione dei provini caratterizzati da geometria GZ. Dalle immagini ottenute mediante microscopio ottico (vedi **Figure 9.29, 9.30**), non si nota molta differenza nel mantenimento della topologia sia dopo la stampa sia dopo il trattamento termico tra le due miscele.

Le minori dimensioni dei provini sono la ragione principale della grande diminuzione dei valori di porosità dei provini stampati rispetto ai valori di porosità di modello. Si osserva infatti una diminuzione di circa il 30% per i provini stampati con entrambi i tipi di miscela.

Tipo di campione	Geometria	ρ_{GEOM} [g/cm³]	ρ_{APP} [g/cm³]	P_A [%]
BR1	GZ90	$0,76 \pm 0,18$	$1,83 \pm 0,06$	$59 \pm 9,9$
BR2	GZ90	$0,73 \pm 0,07$	$1,85 \pm 0,06$	$61 \pm 4,1$

Tabella 9.5 Valori di densità geometrica, densità apparente e porosità aperta dei provini stampati con miscele BR1 e BR2 prima del trattamento termico.

I valori di porosità aperta delle strutture non variano eccessivamente una volta che i provini sono trattati termicamente, mentre, come nel caso dei provini GM90 si ha un leggero aumento della porosità totale dovuta alla formazione di porosità chiuse all'interno della struttura durante il trattamento termico.

Tipo di campione	Geometria	ρ_{GEOM} [g/cm ³]	ρ_{APP} [g/cm ³]	ρ_{VERA} [g/cm ³]	P_A [%]	P_{TOT} [%]
BR1	GZ90	0,99 ± 0,25	2,33 ± 0,02	2,95 ± 0,06	57 ± 10,8	66 ± 8,6
BR2	GZ90	1,07 ± 0,13	2,44 ± 0,06	2,95 ± 0,04	56 ± 5,4	64 ± 4,4

Tabella 9.6 Valori di densità geometrica, densità apparente, densità vera, porosità aperta e porosità totale ottenuti per i provini stampati con miscele BR1 e BR2 dopo il trattamento termico.

I valori di porosità totale, tuttavia, non risultano soddisfacenti: essendo minori del 70%, questi scaffold non soddisfano i requisiti di porosità ideale per la loro applicazione nell'ambito dell'ingegneria tissutale dell'osso.

Se si confrontano i valori di ritiro, si nota come siano sempre i provini stampati con miscela BR2 quelli caratterizzati da un ritiro volumetrico maggiore, anche se la differenza risulta di qualche punto percentuale.

Tipo di campione	Geometria	Ritiro volumetrico [%]
BR1	GZ90	49
BR2	GZ90	55

Tabella 9.7 Valori di ritiro volumetrico ottenuti per i provini stampati con miscele BR1 e BR2 dopo il trattamento termico.

Si prosegue ora con l'analisi delle immagini ottenute mediante microscopio elettronico.

Le immagini SEM confermano quanto affermato riguardo il mantenimento della topologia e riguardo le dimensioni dei cristalli di wollastonite e di diopside: non si hanno grandi differenze nell'ingrossamento della struttura durante il trattamento termico e i provini caratterizzati da miscela BR2 presentano dei grani cristallini di minori dimensioni, che tendono ad aumentare in corrispondenza dei pori presenti all'interno della struttura.

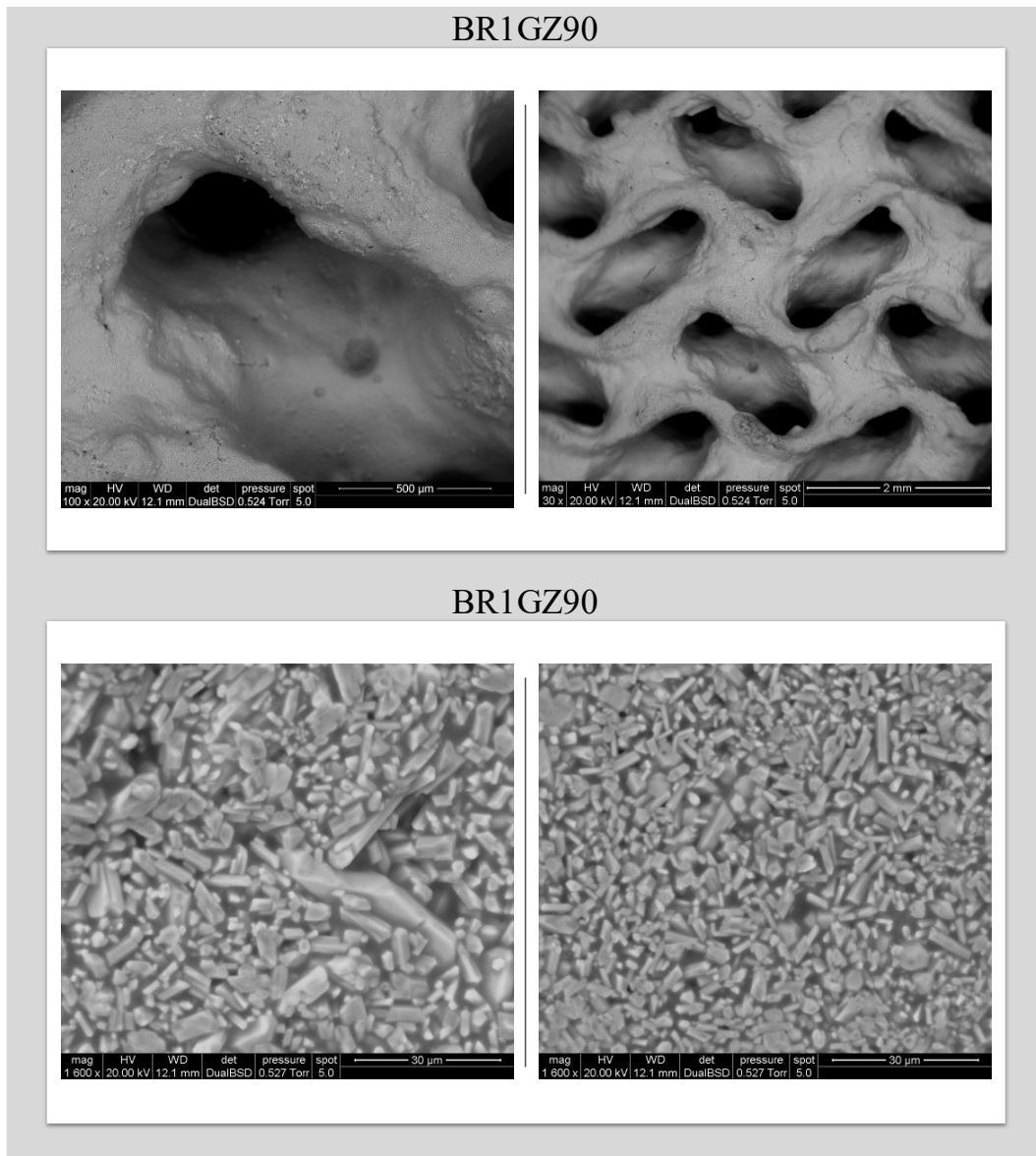


Figura 9.7 Immagini SEM relative ai provini stampati con miscela BR1.

Si noti, tuttavia, come nel caso dei provini stampati con miscela BR1, che la dimensione dei cristalli non risulta omogenea in tutte le zone analizzate: in alcuni punti si osservano dei grani di wollastonite caratterizzati da dimensioni molto maggiori rispetto alla matrice cristallina, mentre in altri i grani possiedono dimensioni maggiormente omogenee.

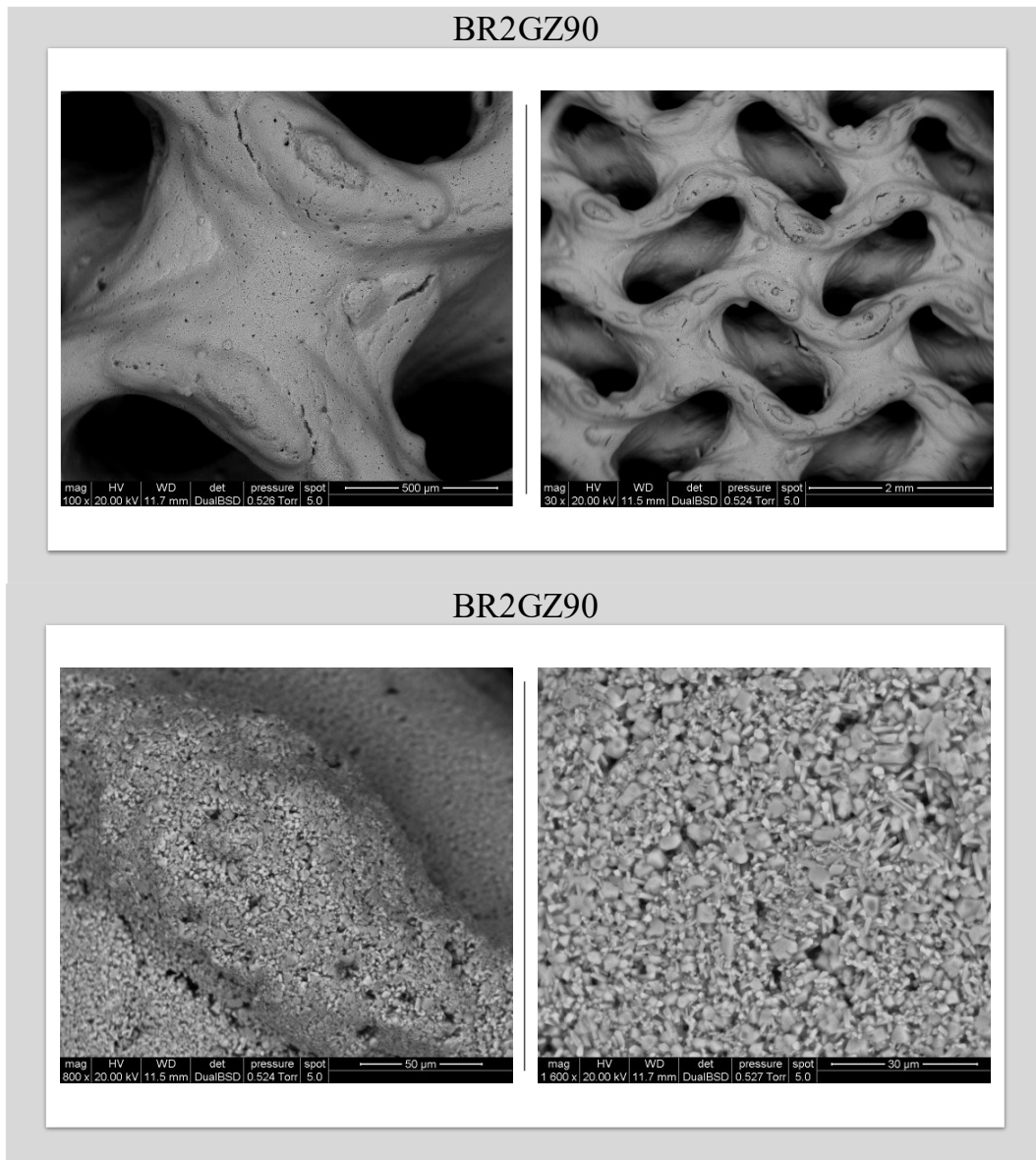


Figura 9.8 Immagini SEM relative ai provini stampati con miscela BR2.

Le analisi di spettroscopia non rivelano cambiamenti rispetto a quanto affermato in precedenza per i provini stampati con modello GM. Si può affermare quindi che la diversa topologia non ha causato variazioni nella sinterizzazione delle polveri vetrose e nella loro interazione con la silice proveniente dal polimero preceramico. Si osserva la presenza delle fasi di wollastonite e di diopside insieme alla formazione di un'ulteriore fase cristallina di combeite che, come affermato precedentemente, non rappresenta un problema per quanto concerne la bioattività del materiale.

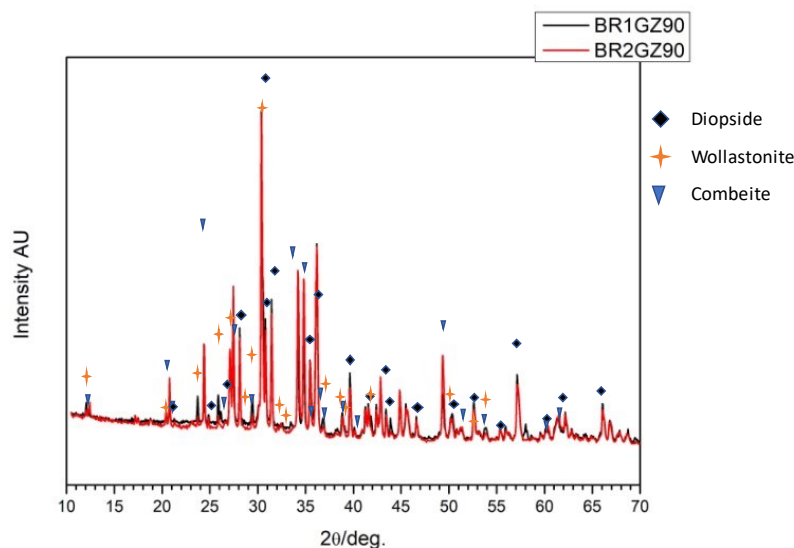


Figura 9.9 Grafico rappresentate gli spettri ottenuti dall'analisi XRD dei provini stampati con miscele BR1 e BR2.

Per quanto concerne le prove a compressione eseguite sui provini con modello GZ, si osservano dei valori di resistenza a compressione decisamente più elevati rispetto a quelli osservati con i provini con modello GM.

Tipo di campione	Geometria	P_{TOT} [%]	σ_c [MPa]	σ_f della fase solida [MPa]
BR1	GZ90	$66 \pm 8,6$	$15,37 \pm 4,86$	-
BR2	GZ90	$64 \pm 4,4$	$17,27 \pm 2,49$	-

Tabella 9.9 Valori di resistenza a compressione e di resistenza a flessione della fase solida, affiancati dai valori di porosità totale ottenuti per i provini stampati con miscele BR1 e BR2.

La ragione può essere cercata nella maggiore densità del provino e nelle minori dimensioni volumetriche del modello applicato per la stampa. Non risulta possibile una valutazione della resistenza a flessione della fase solida dello scaffold a causa dei valori di porosità degli stessi, che sono minori del 70%, limite inferiore per l'applicazione del modello di Gibson-Ashby. Si può affermare, quindi, che per quanto concerne i provini con geometria GZ, i risultati ottenuti non hanno soddisfatto completamente le aspettative, in particolar modo i dati di porosità dei

provini risultano piuttosto bassi se si considerano le applicazioni intese per questo tipo di scaffold e le proprietà che questi ultimi devono possedere.

9.3 Miscele BR1 e BR2 stampate con modello GA90

Si passa ora al confronto tra i provini con modello GA.

Come si evince dalle immagini ricavate dal microscopio ottico (vedi **Figure 9.31, 9.32**), la differenza nel mantenimento della struttura topologica di modello in questo caso risulta decisamente evidente.

I provini stampati con miscela BR1 mostrano un migliore mantenimento della struttura e della topologia originale, sia dopo la stampa che dopo il trattamento termico, mentre i provini caratterizzati da miscela BR2 mostrano un notevole ingrossamento della struttura dopo la stampa e dopo il trattamento termico. La ragione di ciò è da ricercare nello scattering provocato dalle polveri in fase di stampa 3D dei provini. Il trattamento termico, infatti, non sembra provocare un ulteriore ingrossamento della struttura.

Tipo di campione	Geometria	ρ_{GEOM} [g/cm ³]	ρ_{APP} [g/cm ³]	P_A [%]
BR1	GA90	$1,07 \pm 0,17$	$1,88 \pm 0,05$	$43 \pm 9,4$
BR2	GA90	$1,20 \pm 0,09$	$1,81 \pm 0,04$	$33 \pm 5,0$

Tabella 9.10 Valori di densità geometrica, densità apparente e porosità aperta dei provini stampati con miscele BR1 e BR2 prima del trattamento termico.

I dati di porosità misurati dopo la stampa confermano quanto affermato riguardo al notevole ingrossamento della struttura topologica e mostrano una diminuzione notevole della porosità rispetto a quella di progetto: si ha una diminuzione del 47% nel caso dei provini stampati con miscela BR1, mentre per i provini stampati con miscela BR2, la diminuzione raggiunge valori del 57%. Si può affermare quindi che all'aumentare della complessità del modello e al diminuire delle dimensioni dello stesso, si osserva una maggiore difficoltà nel mantenimento della struttura topologica originale.

Tipo di campione	Geometria	Ritiro volumetrico [%]
BR1	GA90	44
BR2	GA90	50

Tabella 9.11 Valori di ritiro volumetrico ottenuti per i provini stampati con miscele BR1 e BR2 dopo il trattamento termico.

Per quanto concerne i valori di ritiro volumetrico dei provini, si osserva anche in questo caso, un valore maggiore per i provini stampati con miscela BR2, rispetto al valore che caratterizza i provini stampati con miscela BR1.

I dati di porosità aperta e totale misurati sui provini sottoposti a trattamento termico indicano un aumento della porosità aperta per i campioni stampati con miscela BR1, mentre una diminuzione della porosità aperta per quanto concerne i provini stampati con miscela BR2. La diminuzione potrebbe tuttavia essere ‘fittizia’, in quanto è probabile che il mantenimento della geometria sia differente tra provini differenti. I valori di porosità totale misurata sui provini sono maggiori rispetto alla porosità aperta. Ciò indica, come già affermato in precedenza, la formazione di pori chiusi all’interno della fase solida dei provini analizzati. I valori della porosità totale, tuttavia non risultano soddisfacenti, in quanto si ha una elevata diminuzione rispetto alla porosità del modello, che è pari al 90%.

Tipo di campione	Geometria	ρ_{GEOM} [g/cm ³]	ρ_{APP} [g/cm ³]	ρ_{VERA} [g/cm ³]	P_A [%]	P_{TOT} [%]
BR1	GA90	1,30 ± 0,24	2,48 ± 0,05	2,94 ± 0,05	48 ± 9,8	56 ± 8,3
BR2	GA90	1,85 ± 0,15	2,38 ± 0,03	2,99 ± 0,05	22 ± 6,5	38 ± 5,2

Tabella 9.12 Valori di densità geometrica, densità apparente, densità vera, porosità aperta e porosità totale ottenuti per i provini stampati con miscele BR1 e BR2 dopo il trattamento termico.

Dalle immagini SEM è possibile avere un’ulteriore conferma del migliore mantenimento della struttura originale dato dalla miscela BR1 rispetto ai risultati forniti dalla miscela BR2.

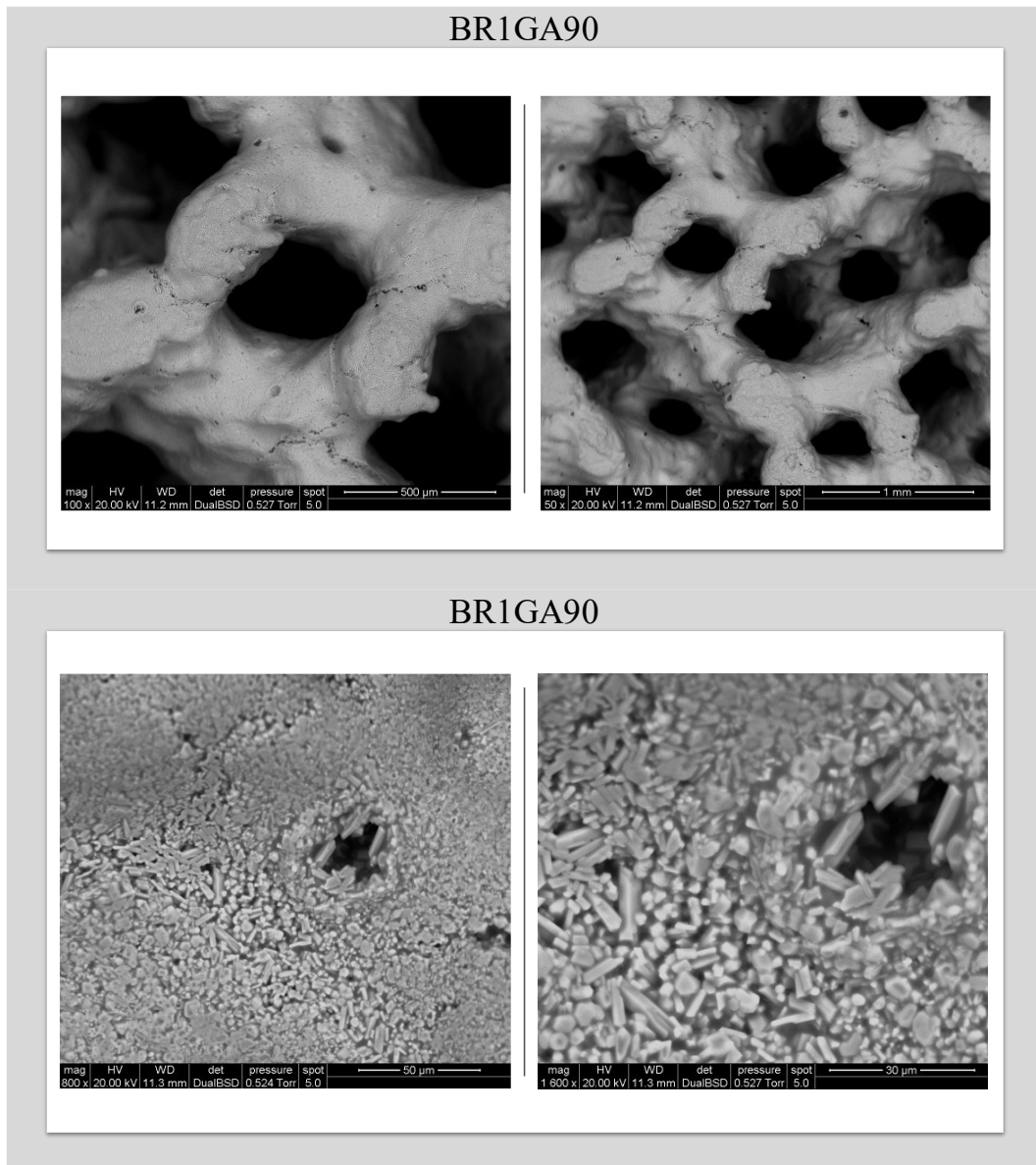


Figura 9.10 Immagini SEM relative ai provini stampati con miscela BR1.

Osservando invece le caratteristiche delle fasi cristalline ottenute, anche in questo caso i provini stampati con miscele BR1 presentano dei grani cristallini piuttosto fini, che aumentano le loro dimensioni in prossimità dei pori formati durante il trattamento termico. Questi ultimi, come affermato in precedenza, offrono lo spazio necessario per permettere la crescita dei grani cristallini. Si possono notare le diverse forme dei cristalli di wollastonite, di forma aciculare, dispersi all'interno di una matrice di grani di diopside con una forma più poligonale e di minori dimensioni.

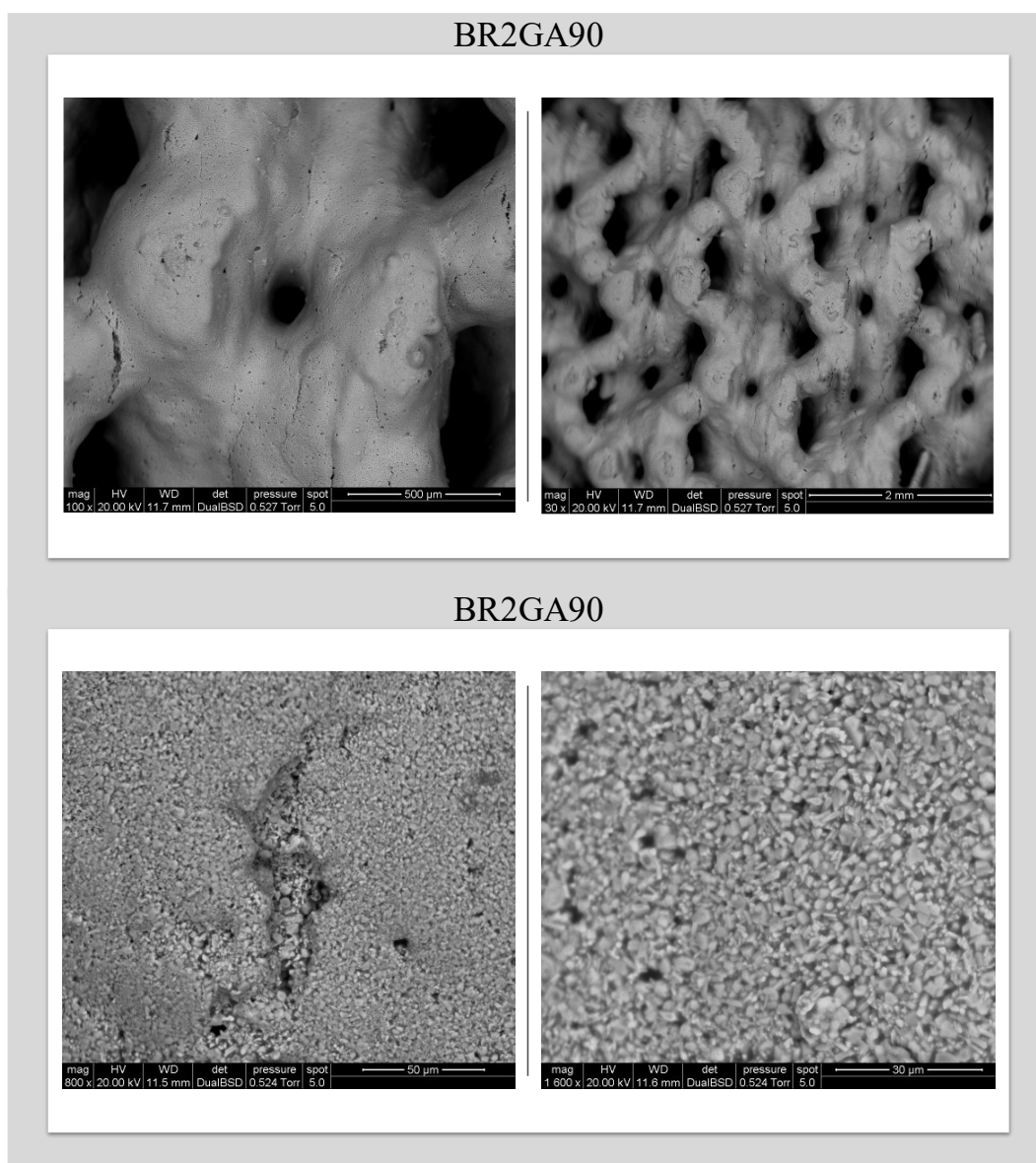


Figura 9.11 Immagini SEM relative ai provini stampati con miscela BR2.

Per quanto concerne i provini stampati con miscele BR2, si osservano dei grani cristallini di minori dimensioni rispetto ai provini stampati con miscela BR1. I grani di wollastonite presentano le medesime dimensioni dei grani di diopside e possiedono una forma aciculare, mentre i grani di diopside possiedono una forma poligonale. Le dimensioni dei grani, anche in questo caso, aumentano in prossimità delle porosità interne alla struttura.

Si passa ora all'osservazione degli spettri ottenuti dall'analisi XRD. Anche in quest'ultimo caso l'analisi spettroscopica ha mostrato la formazione delle due fasi

cristalline desiderate, insieme ad una terza fase cristallina data da combeite e dovuta all'interazione tra la silice formata a partire dal polimero preceramico e le polveri vetrose durante il trattamento termico.

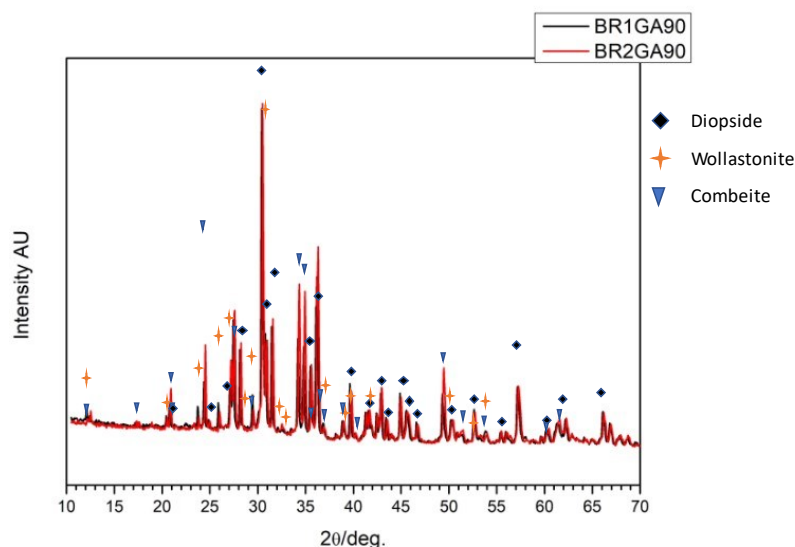


Figura 9.12 Grafico rappresentate gli spettri ottenuti dall'analisi XRD dei provini stampati con miscele BR1 e BR2.

Per quanto concerne le prove a compressione eseguite, si mostra un evidente aumento della resistenza meccanica dei provini, se confrontata con i dati di resistenza a compressione ottenuti con i provini BRGM90, BR1GM90 e BR2GM90, soprattutto nel caso degli scaffold stampati con miscela BR2.

Tipo di campione	Geometria	P _{TOT} [%]	σ _c [MPa]	σ _f della fase solida [MPa]
BR1	GA90	56 ± 8,3	30,62 ± 15,36	-
BR2	GA90	38 ± 5,2	40,18 ± 10,02	-

Tabella 9.13 Valori di resistenza a compressione e di resistenza a flessione della fase solida, affiancati dai valori di porosità totale ottenuti per i provini stampati con miscele BR1 e BR2.

Si ricorda però che il dato a compressione deve essere elaborato, considerando anche i valori di porosità delle strutture, che come affermato prima, sono molto minori rispetto a quelli ottenuti con altri tipi di modello. Anche in questo caso, non

risulta possibile l'applicazione del modello di Gibson-Ashby, in quanto i valori di porosità sono minori del 70%.

Si può affermare, quindi, che anche con i provini caratterizzati da modello GA, i risultati ottenuti dalle analisi non hanno soddisfatto le aspettative. La porosità degli scaffold è eccessivamente bassa per poter applicare queste strutture nell'ingegneria tissutale dell'osso.

9.4 Emulsione SNa2 stampata con modello DC

Si passa ora alla presentazione e alla discussione dei risultati ottenuti dalla stampa delle emulsioni SNa2. Si considerano per primi i provini caratterizzati da geometria DC.

La stampa di questi provini risulta legata strettamente alla viscosità dell'emulsione da stampare. Si è infatti riscontrato un ingrossamento della struttura con la progressione della stampa (vedi **Figura 9.33**): le trabecole stampate per ultime presentano maggiori dimensioni rispetto a quelle stampate per prime. Si ipotizza, come affermato in precedenza, che l'ingrossamento riscontrato sia dovuto alla viscosità dell'emulsione. Quest'ultima risulterebbe eccessiva per permettere l'adeguato flusso di emulsione al di fuori della struttura in formazione durante lo spostamento della piattaforma. L'emulsione, a causa della sua viscosità rimarrebbe incastrata all'interno della struttura e verrebbe quindi sottoposta indirettamente all'irradiazione UV, che la indurisce sempre di più strato per strato. L'indurimento risulterebbe quindi nell'ingrossamento della struttura e nell'accumulo di emulsione all'interno della struttura stessa, diminuendo i valori di porosità dei provini stampati. Il problema della viscosità dell'emulsione potrebbe essere risolto variando i rapporti tra resina fotosensibile ed il contenuto di polimero preceramico e sali precursori.

Per quanto concerne la porosità dei provini con geometria DC, questi presentano una diminuzione della porosità di circa il 15%. La diminuzione della porosità in fase di stampa non risulta elevata come nel caso delle miscele BR, BR1 e BR2 e ciò rappresenta un vantaggio rispetto a queste ultime.

Tipo di campione	Geometria	ρ_{GEOM} [g/cm ³]	ρ_{APP} [g/cm ³]	P_A [%]
SNa2	DC	$0,26 \pm 0,01$	$1,19 \pm 0,06$	$71 \pm 1,4$

Tabella 9.14 Valori di densità geometrica, densità apparente e porosità aperta dei provini stampati con emulsione SNa2 prima del trattamento termico.

Dato che l'emulsione è ottenuta senza l'utilizzo di polveri si è in grado di evitare fenomeni come lo scattering, che, come affermato in precedenza, causano l'ingrossamento della struttura ed una conseguente diminuzione della porosità. Si pensa che ottimizzando la viscosità dell'emulsione, si possano ottenere valori ancora più soddisfacenti da questo punto di vista.

Tipo di campione	Geometria	Ritiro volumetrico [%]
SNa2	DC	63

Tabella 9.15 Valori di ritiro volumetrico ottenuti per i provini stampati con emulsione SNa2 dopo il trattamento termico.

Durante il trattamento termico dei provini con emulsione SNa2 si ottiene un ritiro maggiore rispetto a quello ottenuto con i provini stampati con miscele BR, BR1 e BR2 di circa il 20%. Il maggior ritiro è dovuto al fatto che la silice presente all'interno del materiale viene ottenuta completamente dal polimero preceramico e non da polveri vetrose. Il polimero preceramico, come ci si aspetta, porta ad un maggiore ritiro del provino durante la sua trasformazione in silice e la reazione con i sali precursori.

La diminuzione della porosità in fase di stampa sembra essere completamente recuperata durante il trattamento termico, arrivando a valori pari a circa il 90%, che superano addirittura i valori di modello.

Questi valori indicano la formazione di porosità interne alla struttura.

Tipo di campione	Geometria	ρ_{GEOM} [g/cm ³]	ρ_{APP} [g/cm ³]	ρ_{VERA} [g/cm ³]	P _A [%]	P _{TOT} [%]
SNa2	DC	0,26 ± 0,05	2,68 ± 0,06	2,83 ± 0,07	90 ± 1,9	91 ± 1,8

Tabella 9.16 Valori di densità geometrica, densità apparente, densità vera, porosità aperta e porosità totale ottenuti per i provini stampati con emulsione SNa2 dopo il trattamento termico.

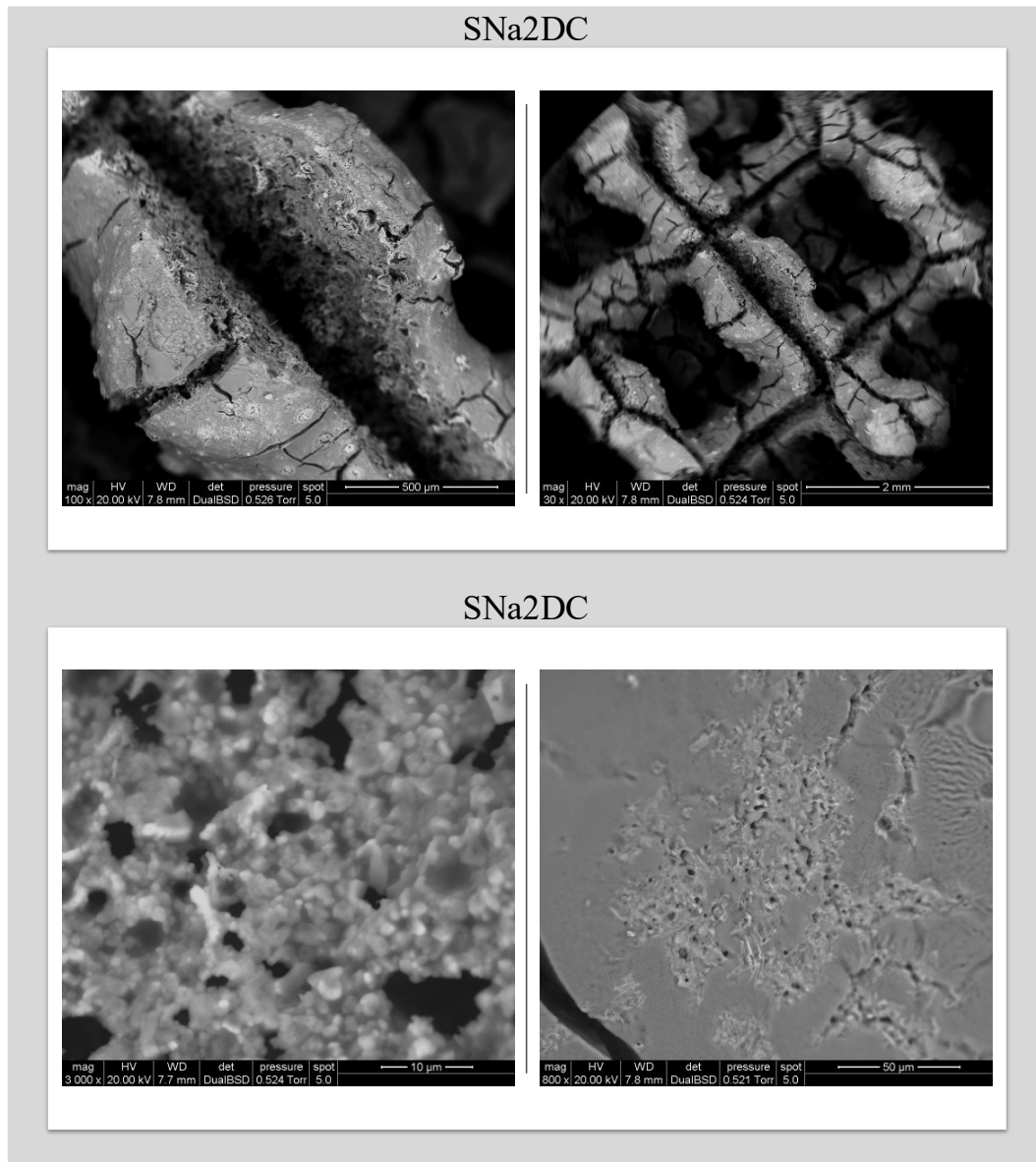


Figura 9.13 Immagini SEM relative ai provini stampati con emulsione SNa2.

Le immagini SEM danno ragione di questo. Osservandole, infatti, si può notare come la struttura interna del materiale sia così porosa da risultare schiumata. Possiamo parlare di porosità gerarchica: si ha la porosità aperta, data dal modello stampato e la porosità interna alla struttura, che tuttavia sembra collegata con l'esterno in quanto la superficie delle trabecole è altamente criccata.

Un' ulteriore caratteristica che emerge dalle immagini SEM risulta la formazione di uno strato di silice vetrosa sulla superficie del provino proveniente dalla trasformazione del polimero preceramico in silice, che avviene prima della reazione di quest'ultima con i filler aggiunti per la formazione delle due fasi vetro-ceramiche desiderate. Quest'ultima reazione porta all'espulsione dei sottoprodotti gassosi, accumulati all'interno della struttura durante la formazione del materiale finale. L'espulsione dei sottoprodotti gassosi è la causa della cricatura della superficie delle trabecole, che causa la formazione di 'isole' di fase vetrosa superficiale. Le cricche permettono un'analisi della struttura interna, dove si osserva, oltre al carattere schiumoso, la formazione di cristalli di materiale ceramico. Se si confrontano le dimensioni di questi ultimi con quelle che caratterizzano i provini stampati con miscele BR, si osserva una notevole differenza: i cristalli dei provini stampati con emulsione risultano notevolmente più piccoli.

È possibile affermare, dai dati di porosità e dalle caratteristiche strutturali dei provini, che questi presentano buone possibilità di interagire nella maniera corretta con i fluidi e le cellule del tessuto osseo. La porosità gerarchica permette una buona permeabilità della struttura e l'elevata porosità consente alle cellule la facile colonizzazione dello scaffold.

Si passa ora all'analisi degli spettri XRD. Si presenta per primo un confronto degli spettri dati da tre diverse emulsioni, chiamate S, SNa e SNa₂. L'emulsione chiamata S contiene, oltre alla resina e al polimero preceramico, solo sali precursori di calcio e di magnesio, l'emulsione SNa, invece, contiene anche sali di sodio, ma in quantità ridotta rispetto a quella contenuta all'interno della miscela SNa₂, ovvero quella utilizzata per la stampa dei provini.

Si può osservare, per prima cosa, che le emulsioni S e SNa portano alla formazione di sola wollastonite, ma non di diopside, mentre dall'emulsione SNa₂ si ottengono entrambe le fasi cristalline desiderate. Oltre alla wollastonite e la diopside, gli

spettri mostrano la presenza di una fase composta da silice cristallina, in forma di cristobalite e di tridmite (nelle figure si riportano solo i picchi corrispondenti alla cristobalite). Questa ulteriore fase cristallina, sebbene non rappresenti un problema per la biocompatibilità del biomateriale, è problematica per le sue prestazioni meccaniche. La tridmite e la cristobalite sono causa di fragilità e diminuiscono perciò la resistenza a compressione del materiale. Si ipotizza che la formazione della fase di silice cristallina sia dovuta ad una maggiore resa ceramica del polimero preceramico rispetto a quella teorica calcolata. La silice in eccesso, sebbene non reagisca con gli altri componenti dell'emulsione a dare fasi cristalline diverse da quelle progettate, cristallizza portando alla formazione, come affermato in precedenza, di tridmite e cristobalite. Si noti inoltre che l'emulsione SNa2 porta alla formazione di una maggiore quantità di wollastonite e di diopside rispetto alle altre emulsioni confrontate e ad una minore quantità di silice cristallina rispetto alle altre emulsioni.

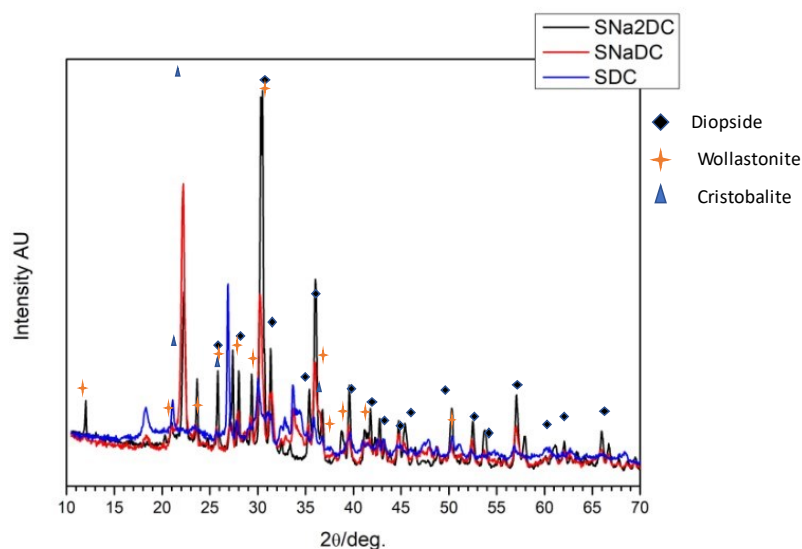


Figura 9.14 Grafico rappresentate gli spettri ottenuti dall'analisi XRD dei provini stampati con emulsioni S, SNa e SNa2.

Viene ora presentato un grafico contenente gli spettri ottenuti con la miscela BR1 e l'emulsione SNa2. Si può osservare che la larghezza dei picchi corrispondenti alle fasi cristalline di wollastonite e di diopside è maggiore rispetto alla larghezza degli stessi negli spettri dati dalle miscele BR, BR1 e BR2. Questo indica che le fasi

cristalline che si formano presentano dei cristalli di minori dimensioni rispetto a quelli prodotti dalle miscele BR, BR1 e BR2. Le immagini SEM confermano la precedente affermazione.

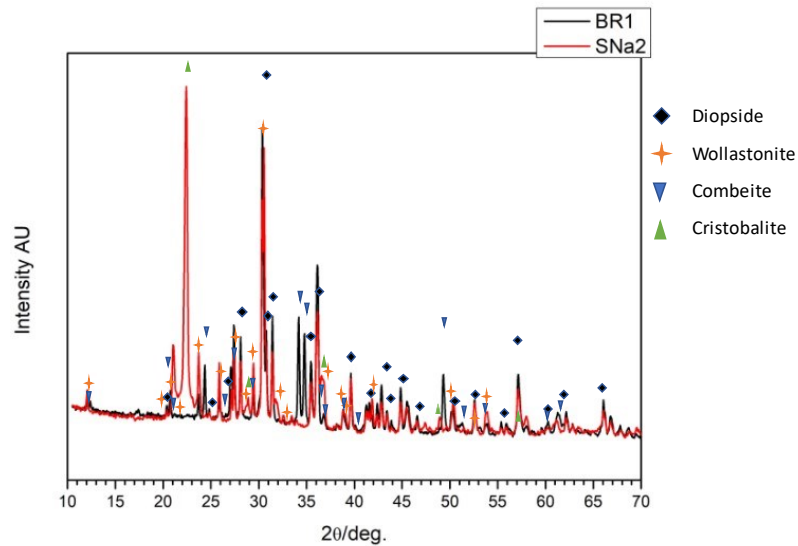


Figura 9.15 Grafico rappresentate gli spettri ottenuti dall'analisi XRD dei provini stampati con miscela BR1 ed emulsione SNa2.

Tipo di campione	Geometria	P _{TOT} [%]	σ _c [MPa]	σ _f della fase solida [MPa]
SNa2	DC	91 ± 1,8	0,3 ± 0,09	55,6

Tabella 9.17 Valori di resistenza a compressione e di resistenza a flessione della fase solida, affiancati dai valori di porosità totale ottenuti per i provini stampati con emulsione SNa2.

Le prove meccaniche eseguite sui provini a geometria DC e stampati con emulsione SNa2 mostrano una bassa resistenza a compressione. Il dato, tuttavia, non sorprende se si considera la porosità totale dei provini, che è pari appunto al 91%, e la struttura altamente criccata delle trabecole che formano la fase solida del provino.

9.5 Emulsioni SNa2 e SNa2RED stampate con modello GM90

Per poter ottenere una struttura meno criccata e quindi dei valori di resistenza a compressione maggiori rispetto a quelli ottenuti con i provini SNa2DC, sono stati prodotti dei provini con geometria differente, ovvero la geometria GM, la medesima utilizzata anche con le miscele BR, BR1 e BR2. La differente geometria permette una migliore espulsione dei sottoprodotti gassosi dati dalla trasformazione del polimero preceramico e dalla reazione dello stesso con gli altri componenti dell'emulsione. La stampa dei provini GM con emulsione SNa2 si è dimostrata difficoltosa, soprattutto nella fase di pulizia dei provini per due ragioni principali: la prima è rappresentata dall'accumulo di emulsione in parte polimerizzata all'interno della struttura a causa, come spiegato in precedenza, della viscosità dell'emulsione stessa (vedi **Figura 9.34**). La seconda è data dalla fragilità dei provini stampati, dovuta principalmente al tipo di resina, che non è in grado di assorbire sufficienti radiazioni UV da risultare sufficientemente rigida. Per superare quest'ultimo problema si è deciso di utilizzare una resina in grado di assorbire una maggiore quantità di raggi UV, che ha permesso di ottenere provini maggiormente rigidi. La stampa ha richiesto un tempo maggiore ed i provini ottenuti con la nuova miscela SNa2RED presentano in ogni caso un accumulo di emulsione al loro interno (vedi **Figura 9.35**). Si sottolinea inoltre che l'utilizzo di una resina diversa porta ad una minore resa ceramica del polimero preceramico stesso, che spiega la diversa percentuale di polimero e di filler utilizzata per la creazione dell'emulsione.

Tipo di campione	Geometria	ρ_{GEOM} [g/cm ³]	ρ_{APP} [g/cm ³]	P_A [%]
SNa2	GM90	$0,60 \pm 0,08$	$1,36 \pm 0,05$	$56 \pm 5,7$
SNa2RED	GM90	$0,68 \pm 0,09$	$1,96 \pm 0,04$	$65 \pm 4,8$

Tabella 9.17 Valori di densità geometrica, densità apparente e porosità aperta dei provini stampati con emulsioni SNa2 e SNa2RED prima del trattamento termico.

Come si può immaginare, la difficoltà nell'ottenimento di provini senza la presenza di resina in eccesso al loro interno, ha portato ad una importante diminuzione della

porosità rispetto a quella di progetto, che è pari al 90%. Si noti che l'emulsione SNa2 è quella che ha riportato una differenza maggiore tra la porosità di progetto e quella effettivamente ottenuta.

Tipo di campione	Geometria	Ritiro volumetrico [%]
SNa2	GM90	66
SNa2RED	GM90	70

Tabella 9.18 Valori di ritiro volumetrico ottenuti per i provini stampati con emulsioni SNa2 e Sna2RED dopo il trattamento termico.

Per quanto concerne il ritiro volumetrico dovuto al trattamento termico, si riporta che i provini stampati con emulsione SNa2RED presentano il valore maggiore di ritiro. Si noti, in ogni caso, che la differenza nei valori tra i provini stampati con i due tipi di emulsione è solo di qualche punto percentuale.

Il trattamento termico ha portato ad un aumento della porosità di circa il 30% per i provini stampati con emulsione SNa2 e di circa il 20% per i provini stampati con emulsione SNa2RED. Si ottiene quindi una porosità totale pari a circa l'85%, che rappresenta un ottimo valore per applicazioni del materiale nel campo dell'ingegneria tissutale dell'osso.

Tipo di campione	Geometria	ρ_{GEOM} [g/cm ³]	ρ_{APP} [g/cm ³]	ρ_{VERA} [g/cm ³]	PA [%]	PTOT [%]
SNa2	GM90	0,41 ± 0,06	2,87 ± 0,11	2,72 ± 0,07	86 ± 2,3	85 ± 2,4
SNa2RED	GM90	0,45 ± 0,03	2,86 ± 0,11	2,83 ± 0,04	84 ± 1,1	84 ± 1,0

Tabella 9.19 Valori di densità geometrica, densità apparente, densità vera, porosità aperta e porosità totale ottenuti per i provini stampati con emulsioni SNa2 e SNa2RED dopo il trattamento termico.

Le immagini ottenute con SEM mostrano un miglioramento nell'espulsione dei sottoprodotti gassosi: la struttura risulta infatti meno criccata rispetto ai provini stampati con geometria DC. Si nota anche in questo caso la formazione della superficie vetrosa data dalla trasformazione del polimero preceramico, che viene

criccata a causa dell'espulsione dei gas, portando alla formazione di 'isole vetrose' superficiali. La struttura interna della fase solida risulta anche in questo caso porosa.

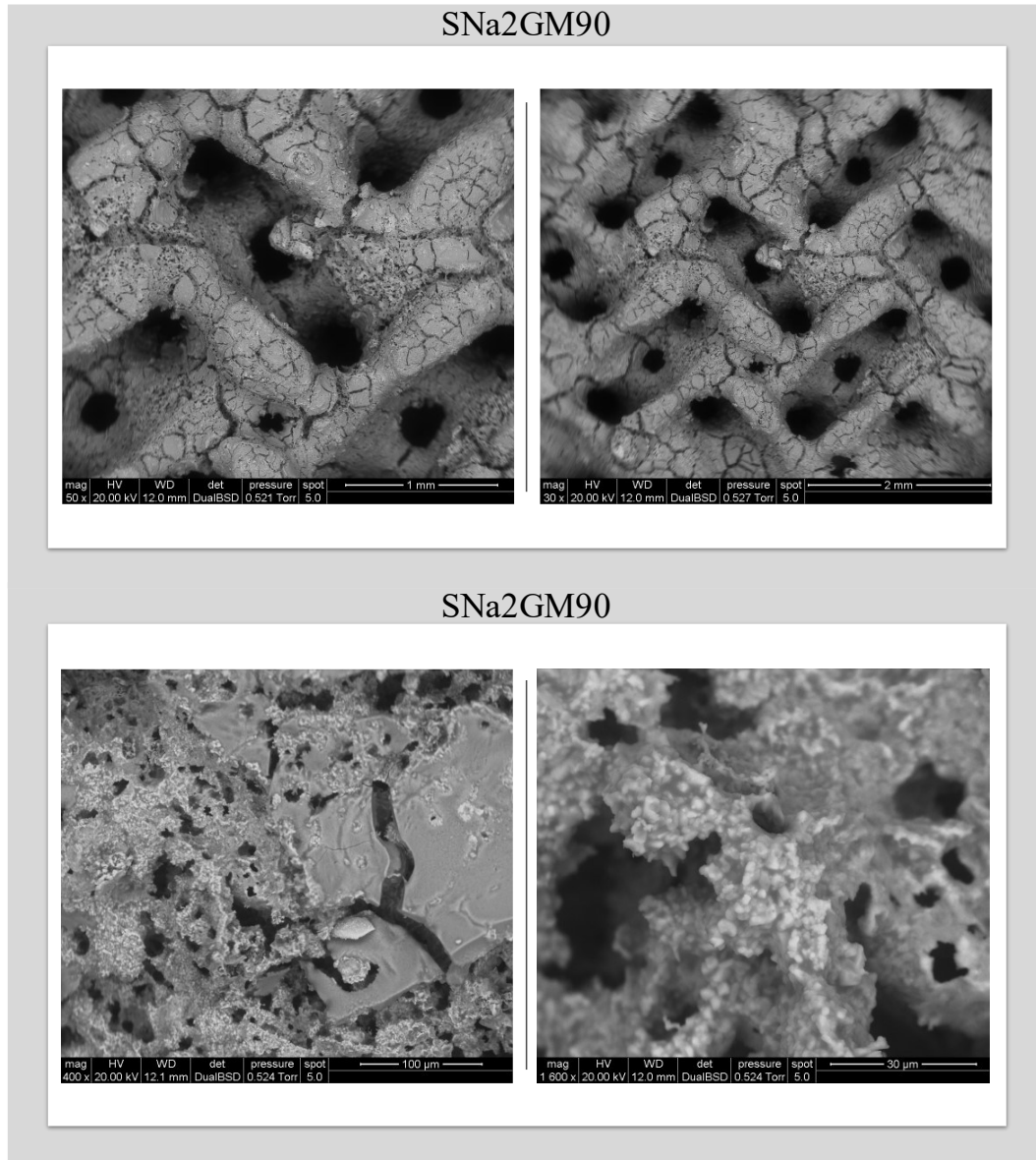


Figura 9.16 Immagini SEM relative ai provini stampati con emulsione SNa2.

Si può quindi affermare che anche i provini SNa2GM90 e SNa2REDGM90 presentano una porosità gerarchica, con pori interconnessi tra di loro, che è una caratteristica ottimale per l'interazione con cellule e fluidi corporei. Si noti inoltre che le cricche presenti sulla superficie della fase solida dei provini stampati con emulsione SNa2RED presentano dimensioni minori rispetto ai provini stampati con

emulsione SNa2. Si noti inoltre, che anche in questo caso le dimensioni dei cristalli sono minori rispetto a quelle che caratterizzano i cristalli dei provini stampati con miscele BR, BR1 e BR2.

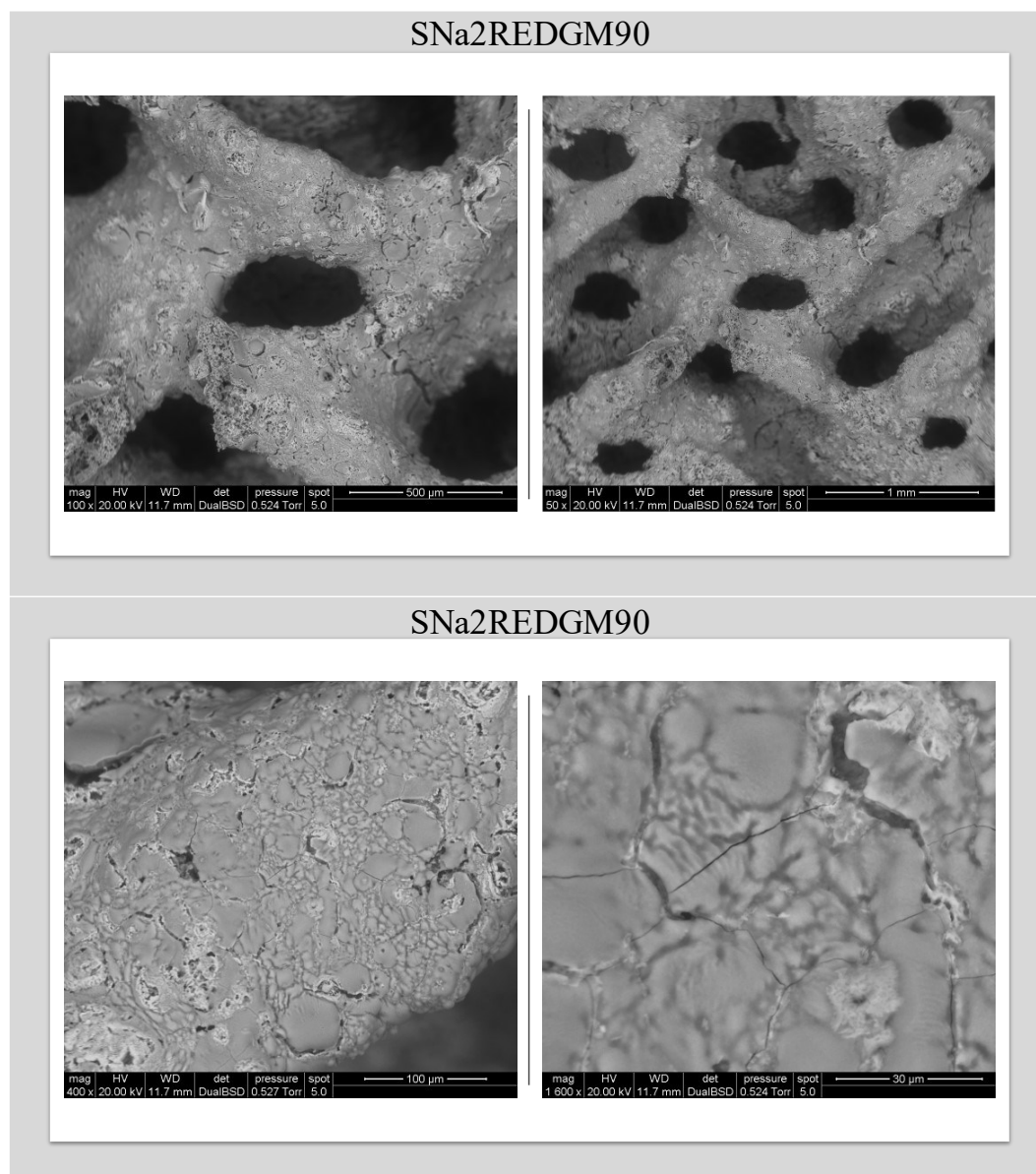


Figura 9.17 Immagini SEM relative ai provini stampati con emulsione SNa2RED.

L'analisi degli spettri XRD dei provini stampati con emulsioni SNa2 e SNa2RED e geometria GM90 mostra la formazione di wollastonite e di diopside, oltre ad una fase di silice cristallina, esattamente come nel caso dei provini stampati con emulsione SNa2 e geometria DC.

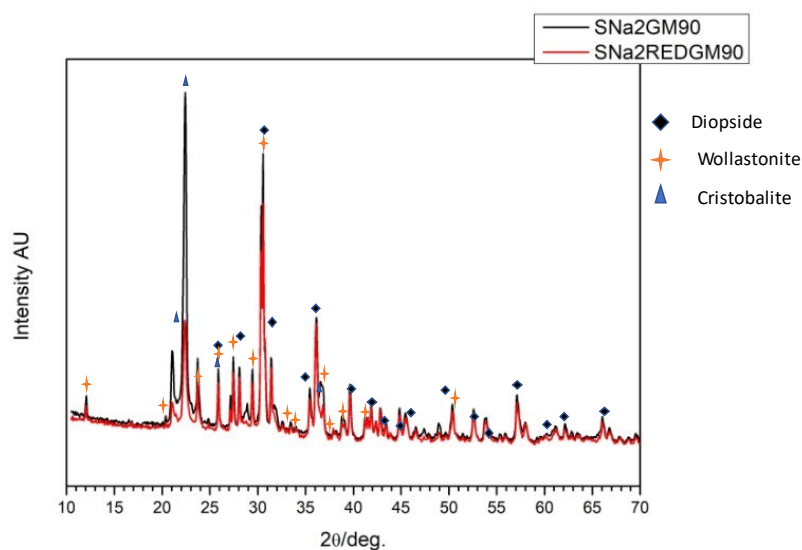


Figura 9.18 Grafico rappresentate gli spettri ottenuti dall'analisi XRD dei provini stampati con emulsioni SNa2 e SNa2RED.

Si noti in ogni caso che la quantità di silice cristallina è minore per l'emulsione SNa2RED, mentre la quantità di wollastonite e di diopside è maggiore per l'emulsione SNa2. Anche in questo caso si ha una larghezza dei picchi maggiore rispetto alla larghezza dei picchi che caratterizza gli spettri delle miscele BR, BR1 e BR2, che suggerisce una dimensione dei cristalli minore, ancora una volta confermata dalle immagini SEM.

Tipo di campione	Geometria	P _{TOT} [%]	σ _c [MPa]	σ _f della fase solida [MPa]
SNa2	GM90	85 ± 2,4	0,89 ± 0,3	76,6
SNa2RED	GM90	84 ± 1,0	1,32 ± 0,17	103,13

Tabella 9.21 Valori di resistenza a compressione e di resistenza a flessione della fase solida, affiancati dai valori di porosità totale ottenuti per i provini stampati con emulsioni SNa2 e SNa2RED.

Le prove meccaniche eseguite sui provini stampati con emulsioni SNa2 e SNa2RED e geometria GM90, mostrano delle proprietà meccaniche migliori rispetto ai provini stampati con geometria DC, dovute principalmente alla minore cricatura dei provini durante il trattamento termico.

Se si confrontano i risultati delle due emulsioni, si osserva come i provini stampati con emulsione SNa2RED presentino una resistenza a compressione maggiore, a parità di porosità totale. Il valore maggiore è dovuto principalmente alla minore quantità di silice cristallina formatasi durante il trattamento termico nei provini stampati con emulsione SNa2RED, come testimoniano anche gli spettri ottenuti dall'analisi XRD.

9.6 Emulsione SNa2RED stampata con modello MAX

Per permettere un migliore flusso dell'emulsione durante la stampa dei provini, è stato utilizzato un modello GM90 di maggiori dimensioni, con il quale sono stati stampati dei provini con emulsione SNa2RED. Le maggiori dimensioni, tuttavia, non hanno sortito l'effetto desiderato.

Oltre a rendere la stampa maggiormente difficoltosa e a richiedere un maggiore tempo di stampa per permettere la più alta polimerizzazione della resina possibile, non è stato risolto il problema dell'accumulo di resina all'interno del provino (vedi **Figura 9.36**), come dimostrano anche i dati di porosità dei provini stampati.

Tipo di campione	Geometria	ρ_{GEOM} [g/cm ³]	ρ_{APP} [g/cm ³]	P_A [%]
SNa2RED	MAX	$0,89 \pm 0,14$	$1,36 \pm 0,03$	$34 \pm 10,3$

Tabella 9.22 Valori di densità geometrica, densità apparente e porosità aperta dei provini stampati con emulsione SNa2RED prima del trattamento termico.

Tipo di campione	Geometria	ρ_{GEOM} [g/cm ³]	ρ_{APP} [g/cm ³]	ρ_{VERA} [g/cm ³]	P_A [%]	P_{TOT} [%]
SNa2RED	MAX	$0,44 \pm 0,07$	$2,69 \pm 0,08$	$2,90 \pm 0,07$	$84 \pm 2,8$	$85 \pm 2,6$

Tabella 9.23 Valori di densità geometrica, densità apparente, densità vera, porosità aperta e porosità totale ottenuti per i provini stampati con emulsione SNa2RED dopo il trattamento termico.

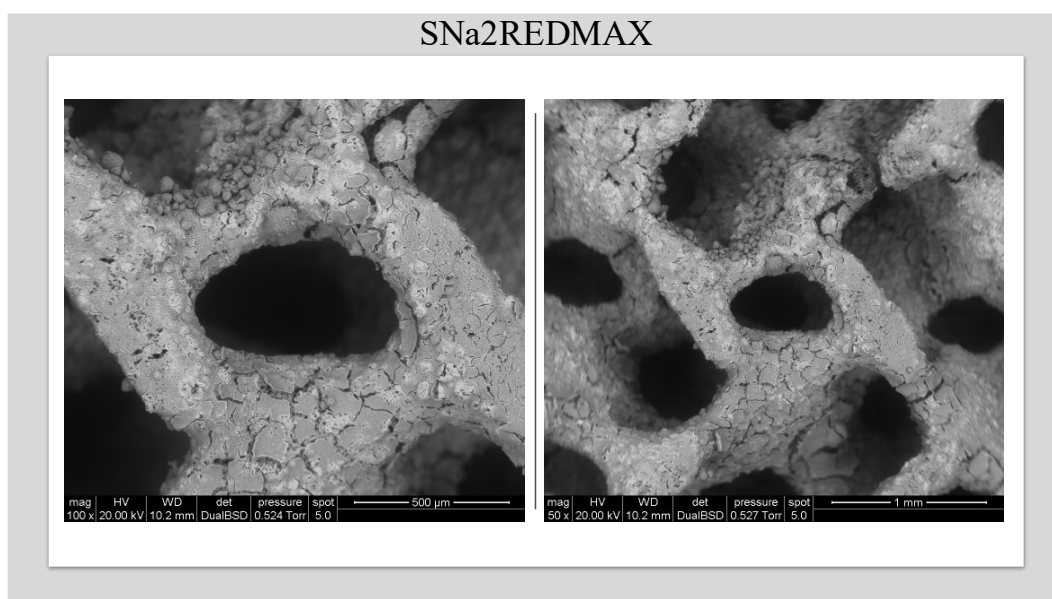
Il trattamento termico, tuttavia, ha permesso di ottenere porosità interne alla struttura, che hanno consentito alla porosità totale di raggiungere valori pari all'85%.

Per quanto concerne il ritiro volumetrico dato dal trattamento termico, il valore ottenuto risulta essere all'interno dell'intervallo del 60-70%, come tutti i provini stampati con emulsioni e trattati in aria che sono stati analizzati.

Tipo di campione	Geometria	Ritiro volumetrico [%]
SNa2RED	MAX	61

Tabella 9.24 Valori di ritiro volumetrico ottenuti per i provini stampati con emulsione SNa2RED dopo il trattamento termico.

Come già analizzato per tutti i provini stampati con emulsioni, le immagini ottenute dal microscopio elettronico mostrano anche in questi ultimi provini stampati (SNa2REDMAX) la formazione di uno strato vetroso sulla superficie della fase solida, che viene criccato dalla fuoriuscita dei sottoprodotti gassosi dati dalla trasformazione del polimero preceramico in silice e dalle successive reazioni tra silice e sali precursori.



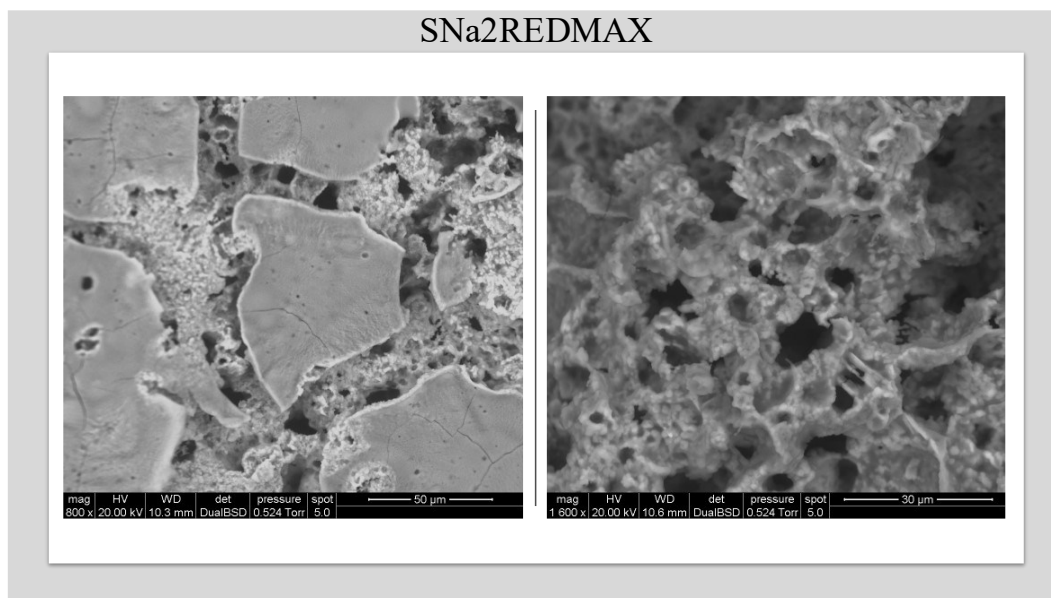


Figura 9.19 Immagini SEM relative ai provini stampati con emulsione SNa2RED.

Anche in questo caso è stata ottenuta una porosità gerarchica interconnessa: sono presenti macro-pori dati dalla porosità della geometria selezionata e poi dei pori di minori dimensioni interconnessi tra di loro e facenti parte della porosità aperta grazie alle cricche superficiali, che connettono la struttura porosa della fase solida con l'esterno. Si osserva infine la formazione di cristalli al di sotto della superficie vetrosa della fase solida e, come per tutti i provini stampati con le emulsioni, le loro dimensioni sono minori rispetto alle dimensioni dei cristalli che caratterizzano i provini stampati con miscele BR, BR1 e BR2.

L'analisi XRD mostra anche in questo caso la formazione delle due fasi cristalline di wollastonite e diopside desiderate, oltre alla formazione di una fase di silice cristallina, in forma di cristobalite. Si sottolinea che nella **Figura 9.20** viene riportato il confronto tra gli spettri provenienti da provini stampati con la medesima emulsione, ovvero SNa2RED ma con modello differente: uno spettro corrisponde al modello MAX, mentre l'altro al modello GM90.

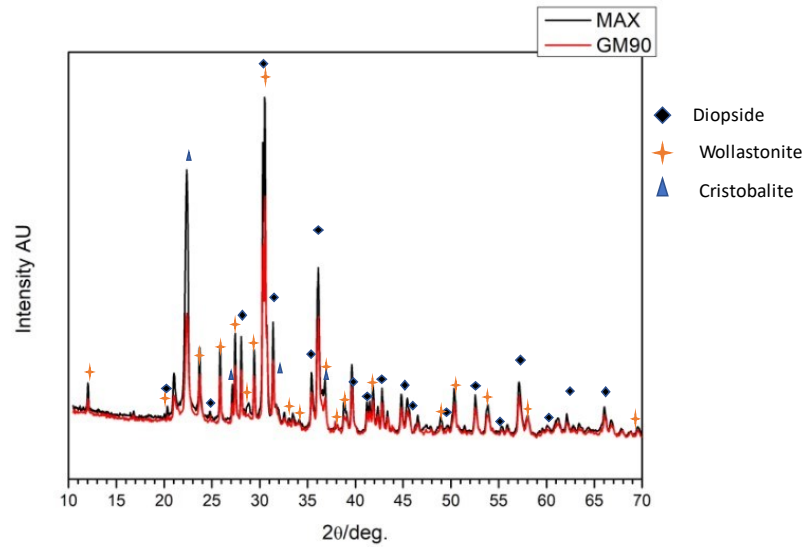


Figura 9.20 Grafico rappresentate gli spettri ottenuti dall'analisi XRD dei provini stampati con emulsione SNa2RED e modelli MAX e GM90.

I dati forniti dalle prove meccaniche a compressione mostrano che i provini SNa2RED con geometria MAX possiedono la maggiore resistenza meccanica, a parità di porosità totale della struttura. La porosità risulta sufficiente per l'applicazione del modello di Gibson-Ashby e la valutazione della resistenza a flessione del materiale.

Tipo di campione	Geometria	P _{TOT} [%]	σ _c [MPa]	σ _f della fase solida [MPa]
SNa2RED	MAX	85 ± 2,6	2,4 ± 0,47	206,56

Tabella 9.25 Valori di resistenza a compressione e di resistenza a flessione della fase solida, affiancati dai valori di porosità totale ottenuti per i provini stampati con emulsione SNa2RED.

I dati risultano piuttosto soddisfacenti; questi ultimi infatti possono essere confrontati con i valori ottenuti dai provini stampati con miscele BR, BR1 e BR2 e sono i valori maggiori ottenuti da provini stampati con emulsione e trattati in aria. Se si considera invece la bioattività dei sistemi, i provini stampati con emulsioni, grazie al valore maggiore di porosità e alla formazione di una porosità gerarchica durante il trattamento termico, possiedono le migliori caratteristiche per

un'interazione ottimale con i fluidi corporei e le cellule del tessuto osseo rispetto ai provini stampati con miscele BR, BR1 e BR2.

9.7 Emulsione SNa2 stampata con modello DC e trattata in azoto

I provini caratterizzati da geometria DC e stampati con emulsione SNa2 hanno subito anche un trattamento in azoto, con l'obiettivo di eliminare la formazione delle cricche superficiali che si formano, come è stato già spiegato, durante il trattamento in aria. Il suddetto trattamento termico sembra aver sortito gli effetti desiderati, in quanto già solo analizzando i provini mediante stereomicroscopio ottico, è possibile osservare che la struttura presenta meno cricature. Si osserva inoltre che anche la geometria originale è stata mantenuta. Il colore nero degli stessi a seguito del trattamento termico è dovuto alla presenza di una piccola percentuale di carbonio al loro interno, proveniente dalla resina fotosensibile che non viene degradata al 100% se trattata in azoto, al contrario di quello che avviene in aria (**Figura 9.37**).

Si è osservato un maggiore ritiro volumetrico dei provini rispetto alle controparti trattate in aria: la differenza dei valori di ritiro è pari a circa il 10%.

Tipo di campione	Geometria	Ritiro volumetrico [%]
SNa2 AZOTO	MAX	73

Tabella 9.26 Valori di ritiro volumetrico ottenuti per i provini stampati con emulsione SNa2 dopo il trattamento termico in azoto.

Anche i valori di porosità dei provini trattati sono differenti, a testimonianza della minore formazione di cricche superficiali. Si osservano dei valori di porosità aperta di circa il 62%, con una differenza di circa il 30% rispetto ai provini trattati in aria. Con questi ultimi si aveva una porosità aperta così alta a causa della formazione delle cricche sulla superficie, le quali univano i pori all'interno della fase solida con le celle porose date dalla struttura. Nel caso dei provini trattati in azoto, non avendo la presenza di cricche superficiali, questo fenomeno non avviene, e le celle date

dalla struttura rimangono separate dai pori interni che si formano durante il processo termico. Anche il valore della porosità totale è minore rispetto al valore dei provini trattati in aria: il valore raggiunto nel caso del trattamento in azoto è infatti del 70%. Una minore porosità potrebbe portare ad una minore capacità di interazione cellulare del provino rispetto ai provini trattati in aria, ma significa anche delle proprietà meccaniche migliori, ed è proprio ciò che è accaduto.

Tipo di campione	Geometria	ρ_{GEOM} [g/cm ³]	ρ_{APP} [g/cm ³]	ρ_{VERA} [g/cm ³]	P_A [%]	P_{TOT} [%]
SNa2 AZOTO	DC	0,72 ± 0,16	1,89 ± 0,05	2,37 ± 0,06	62 ± 8,5	70 ± 6,8

Tabella 9.27 Valori di densità geometrica, densità apparente, densità vera, porosità aperta e porosità totale ottenuti per i provini stampati con emulsione SNa2 dopo il trattamento termico in azoto.

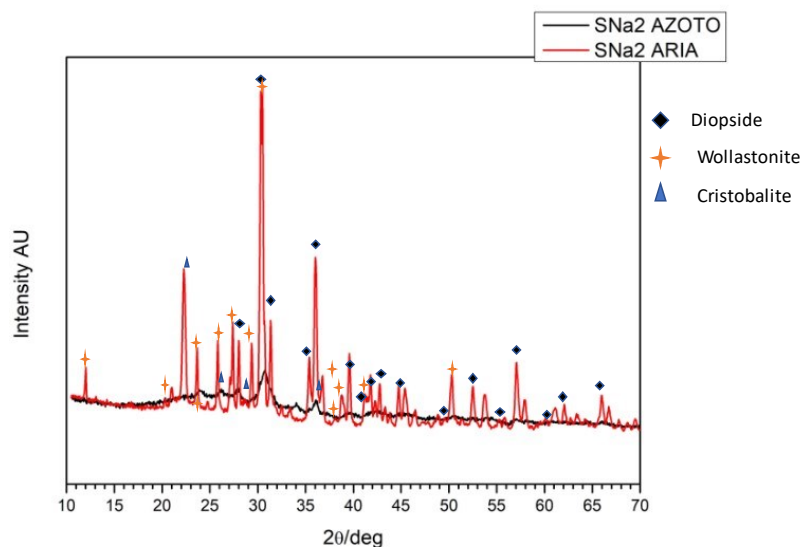


Figura 9.21 Grafico rappresentate gli spettri ottenuti dall'analisi XRD dei provini stampati con emulsione SNa2 e trattati in azoto e in aria.

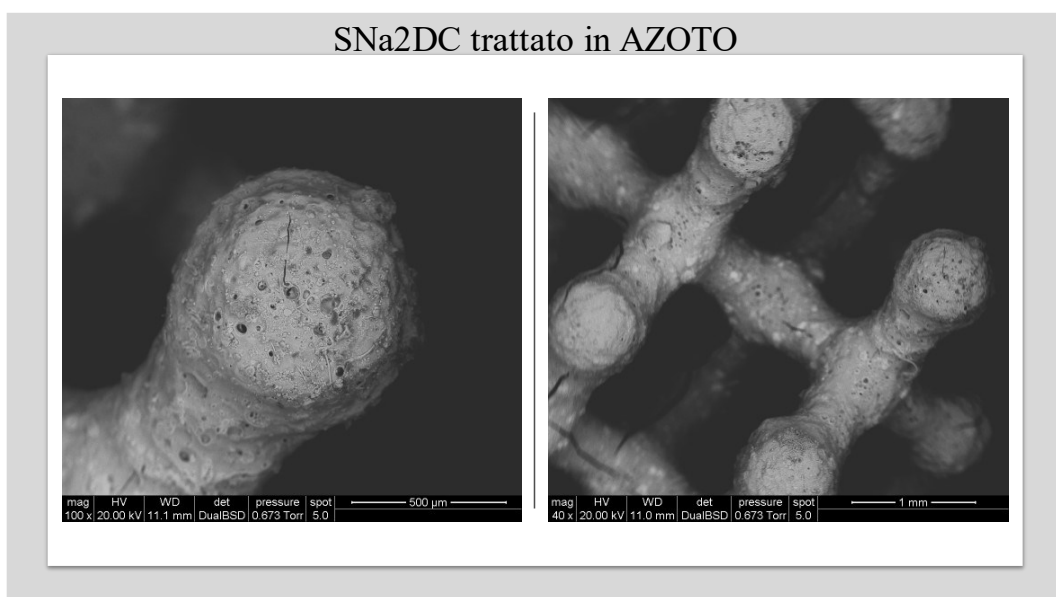
Per quanto concerne l'analisi XRD, si osserva la presenza sia di wollastonite che di diopside. Come accadeva anche per il trattamento in aria, si ha anche in questo caso la formazione di silice cristallina inerte, che quindi non porta ad una diminuzione della biocompatibilità del materiale stesso. A differenza dei provini trattati in aria,

la fase amorfa è in quantità maggiore: a testimoniarlo è la minore intensità del segnale in corrispondenza dei picchi che caratterizzano lo spettro dato dai provini trattati in aria. Si ricorda in ogni caso che la resa ceramica del polimero preceramico utilizzato durante il trattamento in azoto è differente rispetto alla resa che si ottiene quando il polimero è trattato in aria. Ciò potrebbe spiegare la formazione di silice cristallina e la presenza di un'abbondante fase amorfa. Dal confronto degli spettri XRD si nota anche la maggiore larghezza dei picchi dello spettro che caratterizza i provini trattati in azoto rispetto a quelli trattati in aria.

Come confermano le immagini SEM, ciò è dovuto alla minore dimensione dei cristalli di wollastonite e di diopside che si sono formati durante il processo termico. Dalle stesse è inoltre possibile osservare che la superficie della struttura non è stata criccata come era avvenuto nel trattamento in aria.

Come suggerivano anche i dati di porosità, si ha una porosità aperta data dalla topologia della struttura ed una porosità chiusa, presente all'interno della fase solida dello scaffold. I due tipi di porosità non sono interconnessi.

Si noti inoltre che la quantità di pori e le loro dimensioni sono molto minori rispetto a quelle osservate con i provini trattati in aria; questo significa che il trattamento in azoto permette una migliore fuoriuscita dei sottoprodotti gassosi, che permette di ottenere una struttura meno criccata e con una fase solida più densa, caratteristiche molto vantaggiose se si considerano le proprietà meccaniche degli scaffold stessi.



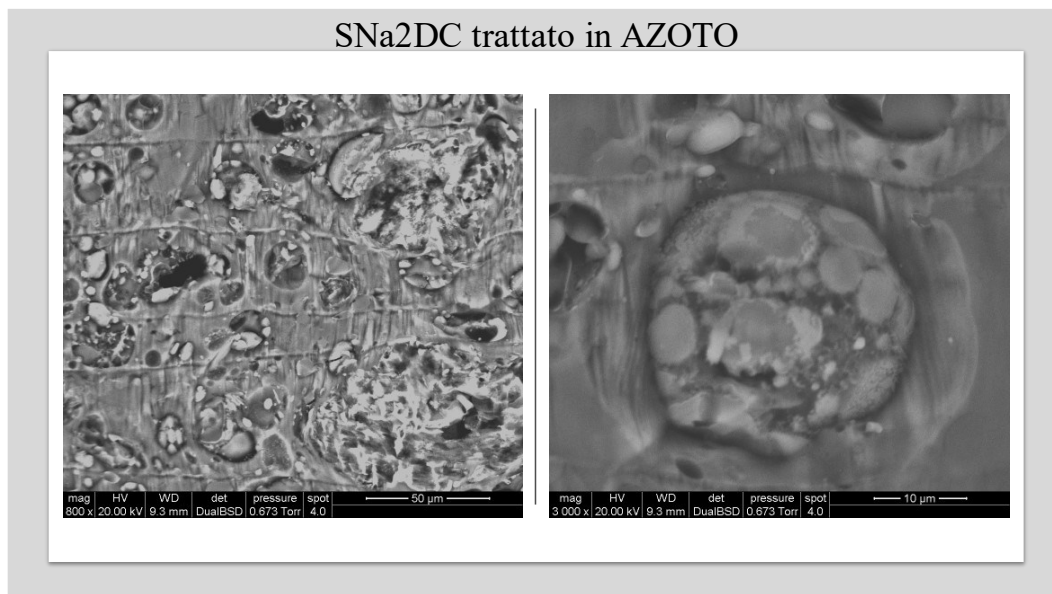


Figura 9.22 Immagini SEM relative ai provini stampati con emulsione SNa2 e trattati in azoto.

Una caratteristica peculiare è la presenza all'interno della fase solida delle strutture di striature. Si ipotizza che la presenza di queste striature sia dovuta alla stampa dei provini stessi e perciò alla deposizione del materiale in diversi strati. La presenza delle striature è prova di un ottimo mantenimento della struttura originale dato dall'emulsione. Se si osservano bene le striature si nota che esse non sono perfettamente orizzontali, soprattutto nei punti in cui sono presenti i pori o degli agglomerati di nanocristalli che si sono formati durante il trattamento termico.

Tipo di campione	Geometria	P _{TOT} [%]	σ_c [MPa]	σ_f della fase solida [MPa]
SNa2 AZOTO	DC	70 ± 6,8	4,2 ± 1,73	127,8

Tabella 9.28 Valori di resistenza a compressione e di resistenza a flessione della fase solida, affiancati dai valori di porosità totale ottenuti per i provini stampati con emulsione SNa2 e trattati in azoto.

Per quanto concerne i valori di resistenza a compressione dei provini trattati in azoto, essi sono nettamente migliori rispetto a quelli ottenuti dai provini trattati in aria e possono addirittura essere comparati ai valori ottenuti dai provini stampati con miscele BR, BR1 e BR2 e con geometria GM90. Anche il valore di resistenza

a flessione della fase solida, calcolato utilizzando il modello di Gibson-Ashby è il valore maggiore per i provini stampati con emulsione.

9.8 Emulsione SNa2 stampata con modello MAX e trattata in azoto

L'emulsione SNa2 è stata utilizzata per la stampa di provini caratterizzati da geometria MAX e poi trattati in azoto, con l'obiettivo di facilitare il rilascio dei sottoprodotti gassosi che si formano durante il trattamento termico per via della trasformazione del polimero preceramico in materiale ceramico.

Come nel caso dei provini stampati con resina SNa2RED, la stampa è risultata difficoltosa in quanto le strutture ottenute risultavano dense di resina in parte polimerizzata che, nonostante il lavaggio al quale sono sottoposti tutti i provini, non è stato possibile rimuovere del tutto (vedi **Figura 9.38**). A testimoniarlo sono i dati di porosità dei provini stampati: nonostante il modello presenti un valore di porosità pari al 90%, il valore che si ottiene effettivamente è differente e pari a circa il 35%.

Tipo di campione	Geometria	ρ_{GEOM} [g/cm ³]	ρ_{APP} [g/cm ³]	P_A [%]
SNa2 AZOTO	MAX	$0,87 \pm 0,13$	$1,35 \pm 0,02$	$35 \pm 9,6$

Tabella 9.29 Valori di densità geometrica, densità apparente e porosità aperta dei provini stampati con emulsione SNa2 prima del trattamento termico in azoto.

Dalle immagini ottenute mediante stereomicroscopio è possibile osservare che nelle zone dove la stampa è avvenuta senza densificazione si ha un buon mantenimento della struttura in fase di stampa, qualitativamente migliore rispetto al risultato ottenuto con le miscele contenenti polveri di vetro.

Il trattamento termico non ha causato il collasso della struttura: come è possibile osservare dalle immagini provenienti dallo stereomicroscopio e anche dal microscopio elettronico, la geometria è stata mantenuta bene ed i provini non presentano le cricche superficiali che invece caratterizzano i provini trattati in aria con la medesima geometria o stampati con la medesima emulsione. I valori di ritiro

volumetrico dovuto al trattamento termico risultano leggermente maggiori rispetto ai valori di ritiro che caratterizzano in provini trattati in aria. Si sottolinea che in ogni caso la differenza è rappresentata da qualche punto percentuale.

Tipo di campione	Geometria	Ritiro volumetrico [%]
SNa2 AZOTO	MAX	73

Tabella 9.30 Valori di ritiro volumetrico ottenuti per i provini stampati con emulsione SNa2 dopo il trattamento termico eseguito in azoto.

Per quanto concerne i valori di porosità ottenuti dopo il trattamento termico, si ha un leggero aumento della porosità dei provini, dovuto alla formazione di sottoprodotti gassosi e alla loro espulsione durante il trattamento termico.

Tipo di campione	Geometria	ρ_{GEOM} [g/cm ³]	ρ_{APP} [g/cm ³]	ρ_{VERA} [g/cm ³]	P_A [%]	P_{TOT} [%]
SNa2 AZOTO	MAX	1,07 ± 0,16	1,91 ± 0,03	2,26 ± 0,05	44 ± 8,4	53 ± 7,1

Tabella 9.31 Valori di densità geometrica, densità apparente, densità vera, porosità aperta e porosità totale ottenuti per i provini stampati con emulsione SNa2 dopo il trattamento termico in azoto.

Si noti che anche in questo caso è presente una differenza di valori tra la porosità aperta, fornita dalla topologia dei provini stessi e la porosità chiusa, che invece caratterizza la fase solida degli scaffold. Anche in questo caso, quindi, i due tipi di porosità non sono interconnessi tra di loro e ciò è dato dalla mancanza di cricche superficiali, che invece sono presenti quando si considerano i provini trattati in aria. Le immagini ottenute dal microscopio elettronico confermano quanto affermato fino a qui. Da esse si nota il buon mantenimento topologico, l'assenza di cricche superficiali e la presenza di piccole porosità all'interno della fase solida come anche sulla superficie. Dalle immagini risulta inoltre la presenza di una fase vetrosa amorfa insieme alla presenza di cristalli di dimensioni nanometriche.

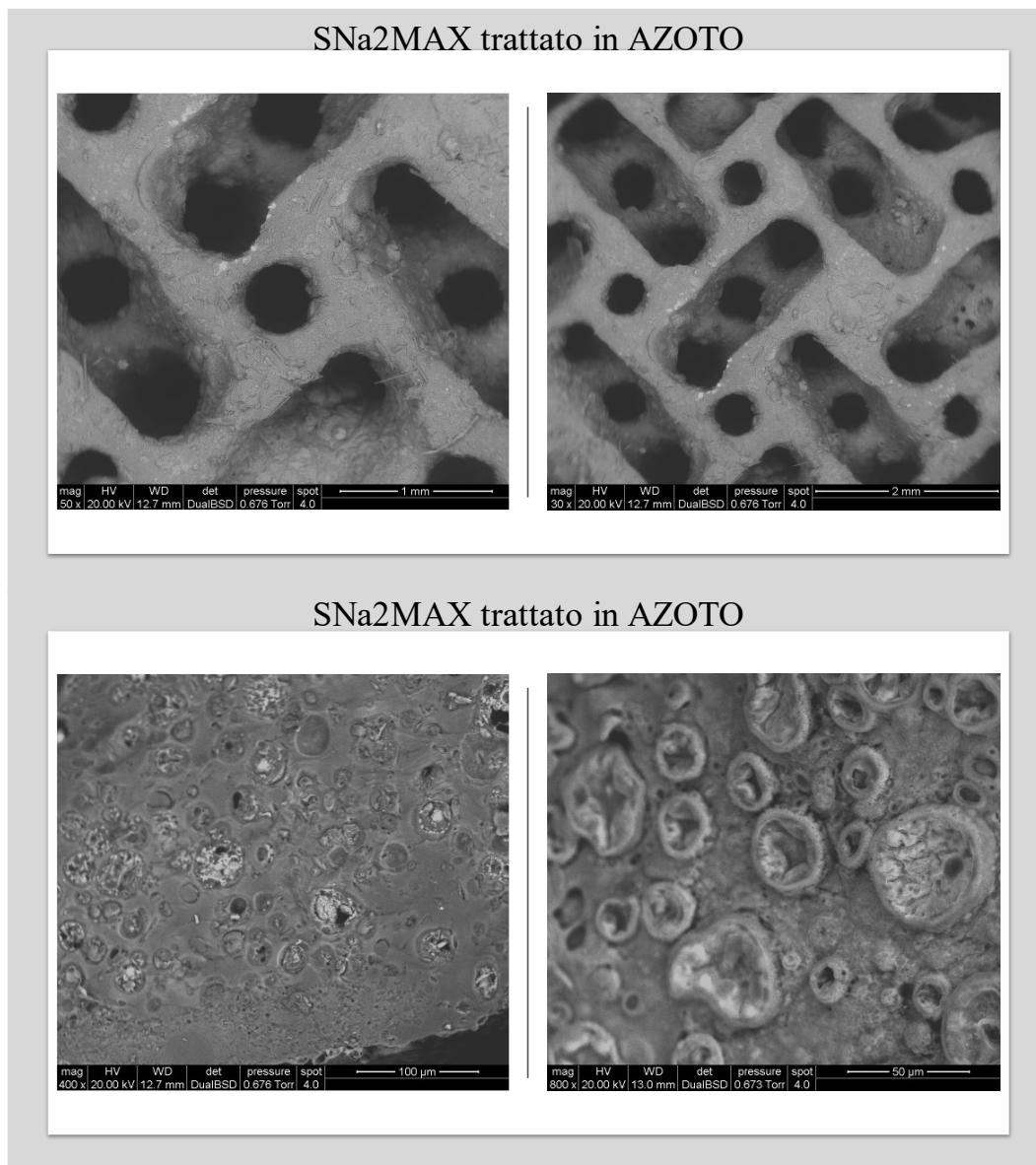


Figura 9.24 Immagini SEM relative ai provini stampati con emulsione SNa2 e trattati in azoto.

Le immagini mostrano inoltre che la formazione dei pori è avvenuta dopo la formazione della fase vetrosa principale: sembra che, come nel caso del trattamento in aria, prima sia avvenuta la formazione della fase vetrosa e poi sia avvenuta la reazione con gli altri elementi presenti nell'emulsione. La trasformazione del polimero precursore in materiale ceramico, come già ribadito più volte, ha portato alla formazione di sottoprodotti gassosi, che per fuoriuscire, hanno dovuto rompere la superficie vetrosa formatasi in precedenza. La differenza con il trattamento in aria è che questa volta, invece di criccare completamente la superficie, si assiste

alla formazione di piccole bolle che, ad un certo punto, sono scoppiate e hanno lasciato fuoriuscire i prodotti gassosi formatisi.

Per quanto concerne l'analisi XRD, si nota anche in questo caso la presenza di una abbondante fase vetrosa amorfa e la formazione di cristalli di wollastonite e di diopside. Si noti che, come nel caso dei provini SNa2DC trattati in azoto, l'altezza dei picchi corrispondenti a wollastonite e diopside è molto minore rispetto a quella che caratterizza le strutture trattate in aria. L'ampiezza dei picchi delle strutture trattate in azoto è invece maggiore rispetto all'ampiezza che caratterizza i provini trattati in aria: questo è dato dalle minori dimensioni dei cristalli di materiali silicatici che si sono formati durante il trattamento termico, come confermano anche le immagini ottenute al SEM.

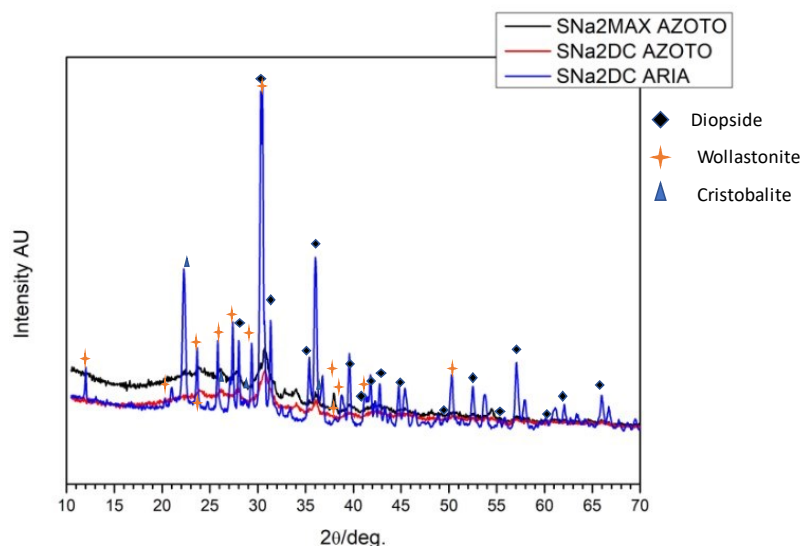


Figura 9.25 Grafico rappresentate gli spettri ottenuti dall'analisi XRD dei provini stampati con emulsione SNa₂, geometria MAX e DC e trattati in azoto e in aria.

Si noti inoltre che i provini caratterizzati da geometria MAX trattati in azoto presentano una maggiore quantità di fase vetrosa rispetto ai provini caratterizzati da geometria DC e trattati in azoto. Risulta importante sottolineare, inoltre, che la formulazione SNa₂ stampata con modello MAX ha portato, durante il trattamento termico, alla formazione anche di CaO, ovvero ossido di calcio. Questa sostanza, una volta messa a contatto con i fluidi corporei, tende a reagire con essi, formando Ca(OH)₂, ovvero idrossido di calcio. L'idrossido di calcio è una base forte e

dunque, se presente nei dintorni dello scaffold impiantato all'interno dell'organismo, forma un ambiente dal pH alterato che è nocivo per le cellule del tessuto circostante e non favorisce la migrazione e la proliferazione cellulare come invece si desidera.

Dal punto di vista della biocompatibilità, quindi, si può affermare che questi provini presenterebbero la minore biocompatibilità tra tutti i tipi di strutture qui analizzate. Per averne la certezza sarebbe necessario eseguire delle prove di biocompatibilità in vitro, come per esempio delle prove di adesione cellulare oppure delle prove di degradazione in SBF in modo tale da quantificare la variazione di pH riportata dal Simulated Body Fluid e verificare la minore propensione cellulare ad aderire alla superficie degli scaffold con geometria MAX e stampati con emulsione SNa2.

Si sottolinea che, nel caso dei provini caratterizzati da modello DC e stampati con emulsione SNa2, non era stata riscontrata la presenza di CaO.

Tipo di campione	Geometria	P_{TOT} [%]	σ_c [MPa]	σ_f della fase solida [MPa]
SNa2 AZOTO	MAX	53 ± 7,1	11,72 ± 3,37	-

Tabella 9.32 Valori di resistenza a compressione e di resistenza a flessione della fase solida, affiancati dai valori di porosità totale ottenuti per i provini stampati con emulsione SNa2, modello MAX e trattati in azoto.

I dati di resistenza a compressione sono anche in quest'ultimo caso migliori rispetto ai valori ottenuti per i provini trattati in aria. Ciò è dato dall'assenza di cricche sulla superficie e all'interno della fase solida dei provini. In questo caso però, i valori di porosità ottenuti dopo il trattamento termico risultano troppo bassi per l'applicazione del modello di Gibson-Ashby ed il calcolo della resistenza a flessione della fase solida. Questo è dato dalla difficoltà nell'ottenimento in fase di stampa, di scaffold privi di resina in parte polimerizzata all'interno della struttura stessa.

Per ottenere un miglioramento nei risultati dei provini SNa2MAX risulta necessario prendere i seguenti provvedimenti: migliorare la viscosità dell'emulsione per permettere una stampa migliore e l'ottenimento di provini caratterizzati da una porosità aperta più vicina a quella di modello. In secondo luogo, risulta necessario

il miglioramento dei rapporti delle componenti dell'emulsione da stampare, tenendo conto della minore resa ceramica del polimero precursore in azoto rispetto all'aria, in modo tale da ottenere una maggiore quantità di fasi cristalline corrispondenti a wollastonite e diopside invece che fasi vetrose amorfe o la presenza di ossidi la cui interazione con i tessuti biologici ha conseguenze negative per la performance dello scaffold una volta impiantato.

Si riporta, alla pagina successiva, una tabella riassuntiva contenente i valori di densità, porosità e resistenza di tutti i provini analizzati, in modo tale che il lettore sia facilitato nel confronto diretto tra le diverse miscele e le diverse geometrie.

Tipo di campione	Geometria	ρ_{GEOM} [g/cm³]	ρ_{APP} [g/cm³]	ρ_{VERA} [g/cm³]	P_A [%]	P_{TOT} [%]	σ_C [MPa]	σ_F della fase solida [MPa]
BR	GM90	0,69 ± 0,07	2,26 ± 0,04	3,07 ± 0,07	69 ± 3,3	77 ± 2,5	6 ± 2,7	271,98
BR1	GM90	0,75 ± 0,10	2,38 ± 0,05	2,92 ± 0,07	68 ± 4,3	74 ± 3,5	5,34 ± 1,2	219,35
BR2	GM90	0,84 ± 0,19	2,45 ± 0,05	2,98 ± 0,04	66 ± 7,8	72 ± 6,4	6,5 ± 2,81	201,4
BR1	GZ90	0,99 ± 0,25	2,33 ± 0,02	2,95 ± 0,06	57 ± 10,8	66 ± 8,6	15,37 ± 4,86	-
BR2	GZ90	1,07 ± 0,13	2,44 ± 0,06	2,95 ± 0,04	56 ± 5,4	64 ± 4,4	17,27 ± 2,49	-
BR1	GA90	1,30 ± 0,24	2,48 ± 0,05	2,94 ± 0,05	48 ± 9,8	56 ± 8,3	30,62 ± 15,36	-
BR2	GA90	1,85 ± 0,15	2,38 ± 0,03	2,99 ± 0,05	22 ± 6,5	38 ± 5,2	40,18 ± 10,02	-
SNa2	DC	0,26 ± 0,05	2,68 ± 0,06	2,83 ± 0,07	90 ± 1,9	91 ± 1,8	0,3 ± 0,09	55,6
SNa2	GM90	0,41 ± 0,06	2,87 ± 0,11	2,72 ± 0,07	86 ± 2,3	85 ± 2,4	0,89 ± 0,3	76,6
SNa2RED	GM90	0,45 ± 0,03	2,86 ± 0,11	2,83 ± 0,04	84 ± 1,1	84 ± 1,0	1,32 ± 0,17	103,13
SNa2RED	MAX	0,44 ± 0,07	2,69 ± 0,08	2,90 ± 0,07	84 ± 2,8	85 ± 2,6	2,4 ± 0,47	206,56
SNa2 AZOTO	DC	0,72 ± 0,16	1,89 ± 0,05	2,37 ± 0,06	62 ± 8,5	70 ± 6,8	4,2 ± 1,73	127,8
SNa2 AZOTO	MAX	1,07 ± 0,16	1,91 ± 0,03	2,26 ± 0,05	44 ± 8,4	53 ± 7,1	11,72 ± 3,37	-

Tabella 9.33 Tabella riassuntiva contenente i valori di densità, porosità, resistenza a compressione e a flessione della fase solida di tutti i tipi di provini analizzati in questo elaborato.

BRGM90

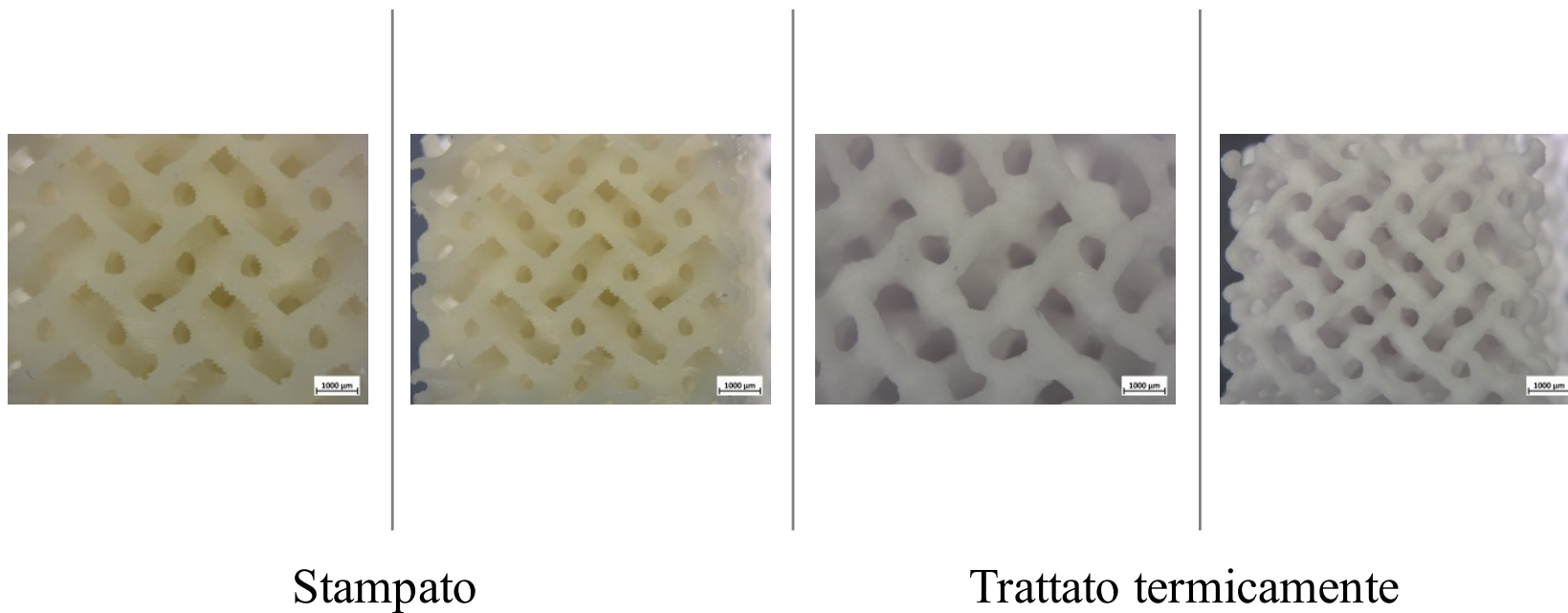


Figura 9.26 Immagini ottenute mediante stereomicroscopio dei provini stampati con miscela BR e geometri GM90 prima e dopo il trattamento termico.

BR1GM90

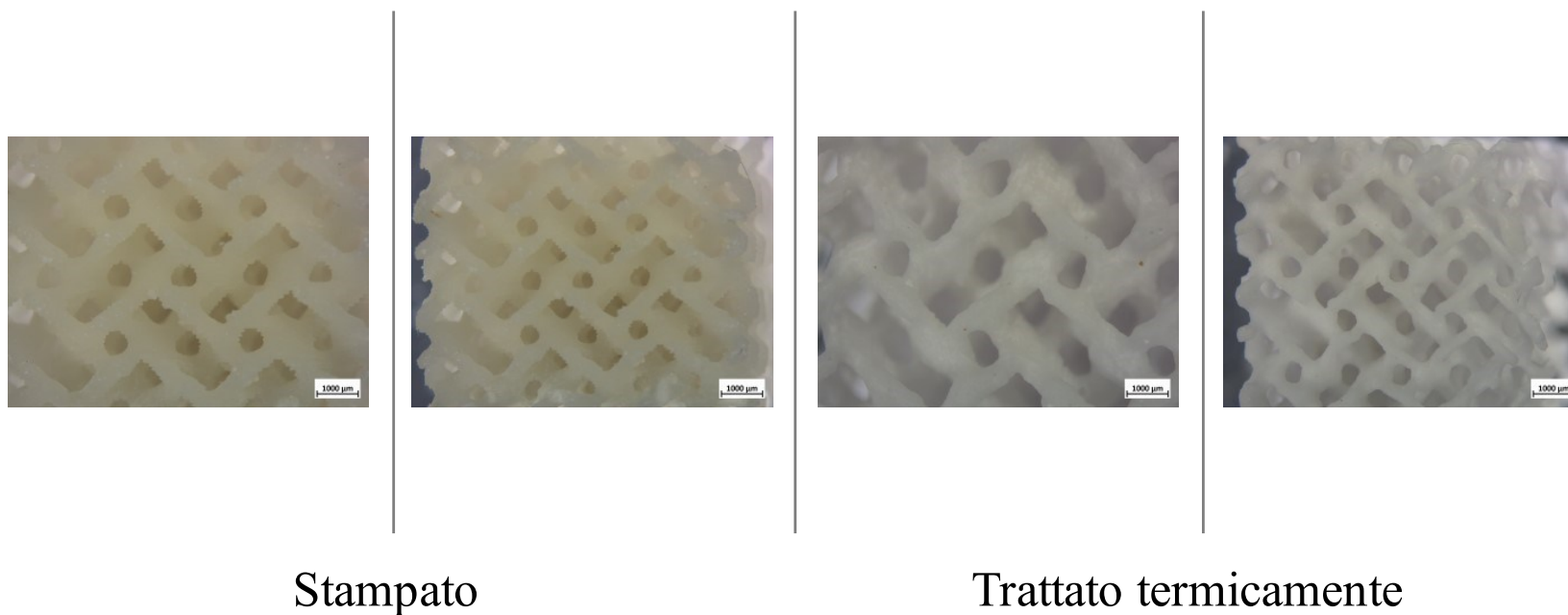


Figura 9.27 Immagini ottenute mediante stereomicroscopio dei provini stampati con miscela BR1 e geometria GM90 prima e dopo il trattamento termico.

BR2GM90

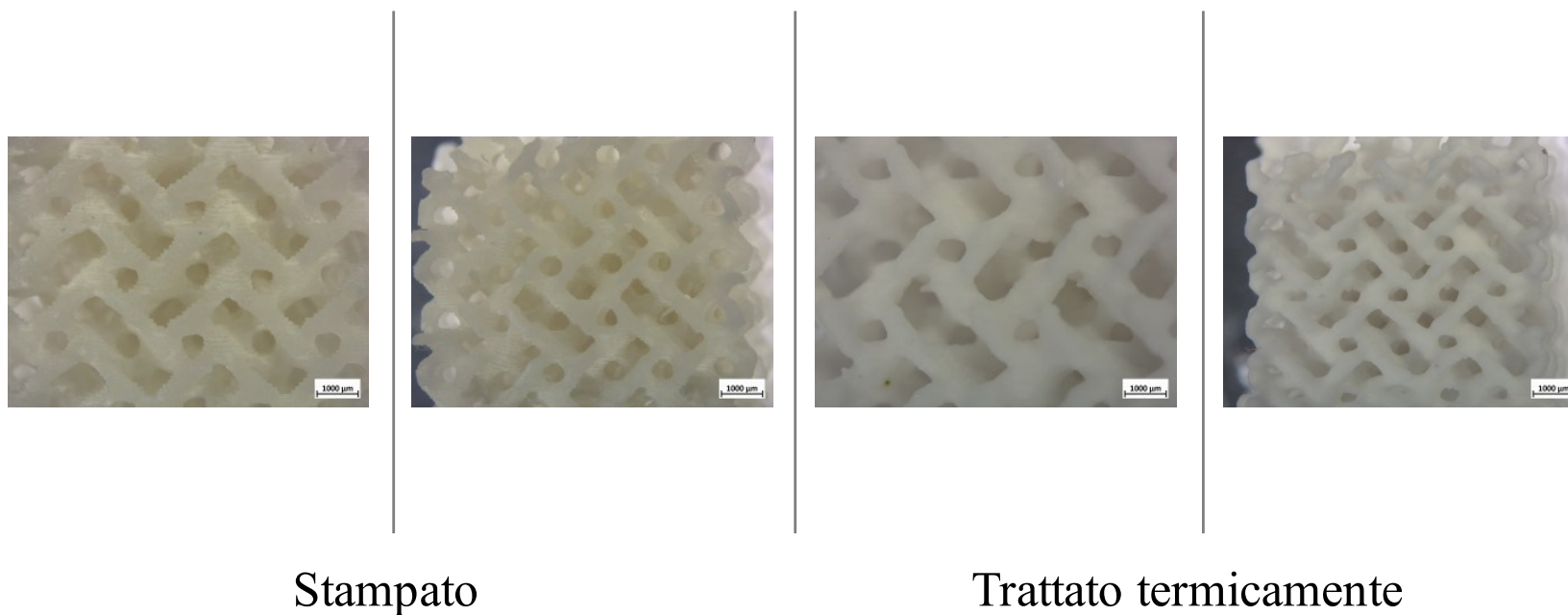


Figura 9.28 Immagini ottenute mediante stereomicroscopio dei provini stampati con miscela BR2 e geometria GM90 prima e dopo il trattamento termico.

BR1GZ90

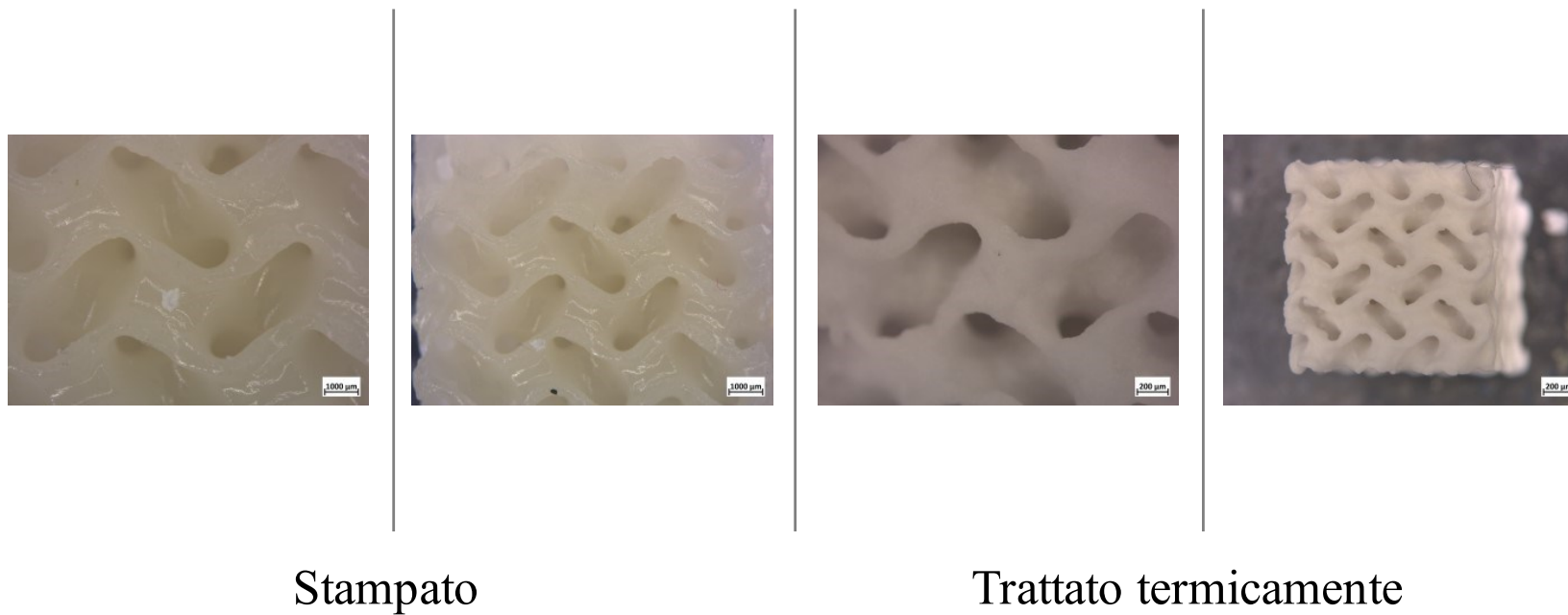


Figura 9.29 Immagini ottenute mediante stereomicroscopio dei provini stampati con miscela BR1 e geometria GZ prima e dopo il trattamento termico.

BR2GZ90

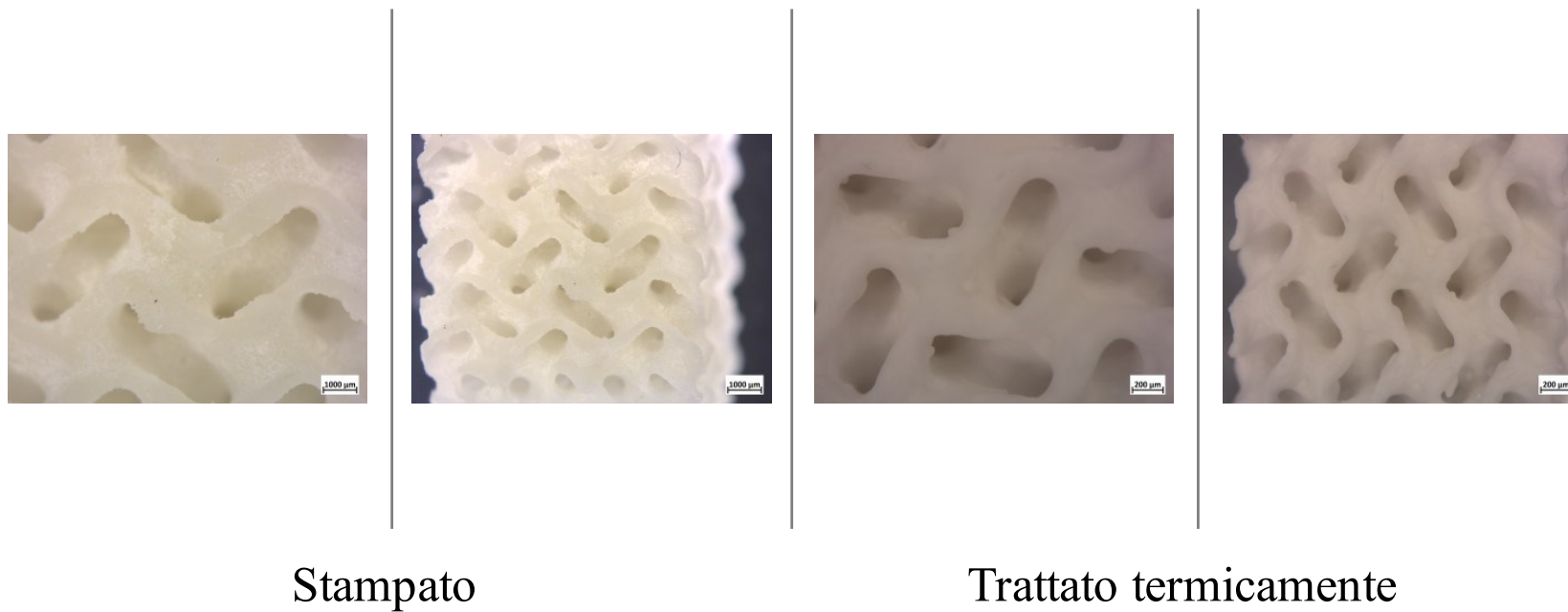


Figura 9.30 Immagini ottenute mediante stereomicroscopio dei provini stampati con miscela BR2 e geometria GZ90 prima e dopo il trattamento termico.

BR1GA90

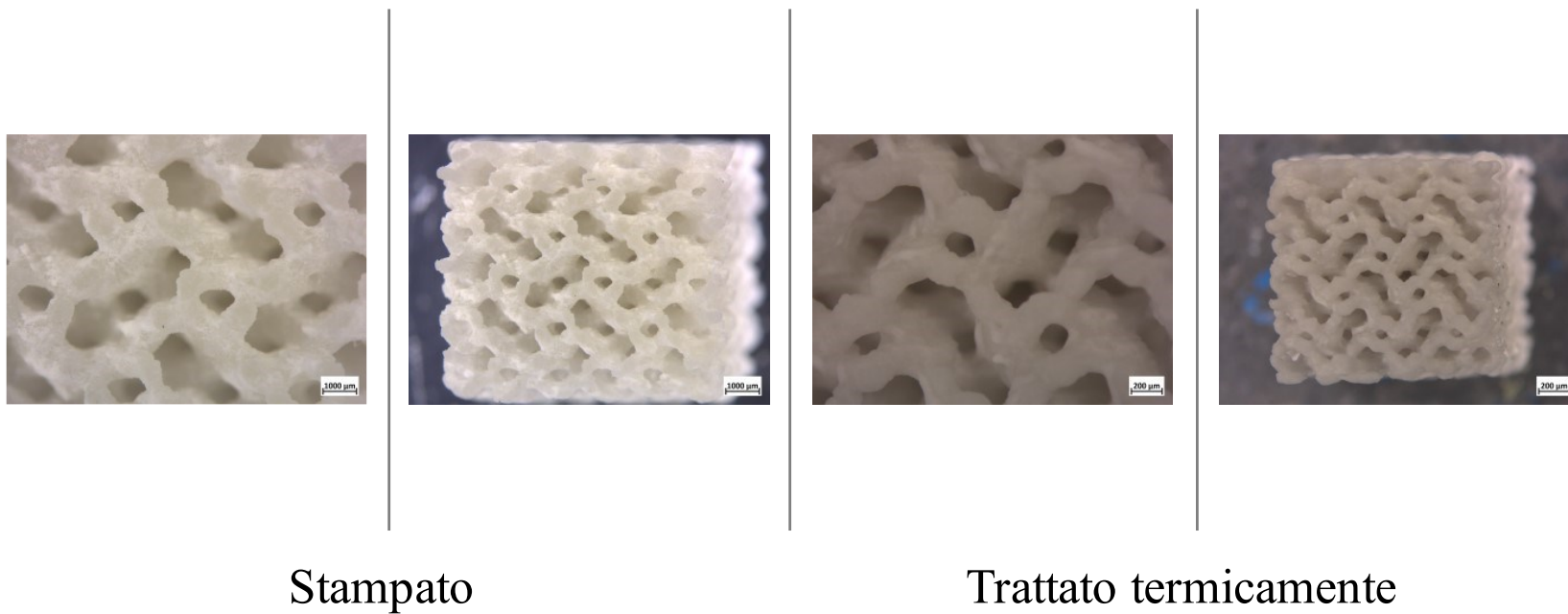


Figura 9.31 Immagini ottenute mediante stereomicroscopio dei provini stampati con miscela BR1 e geometria GA90 prima e dopo il trattamento termico.

BR2GA90

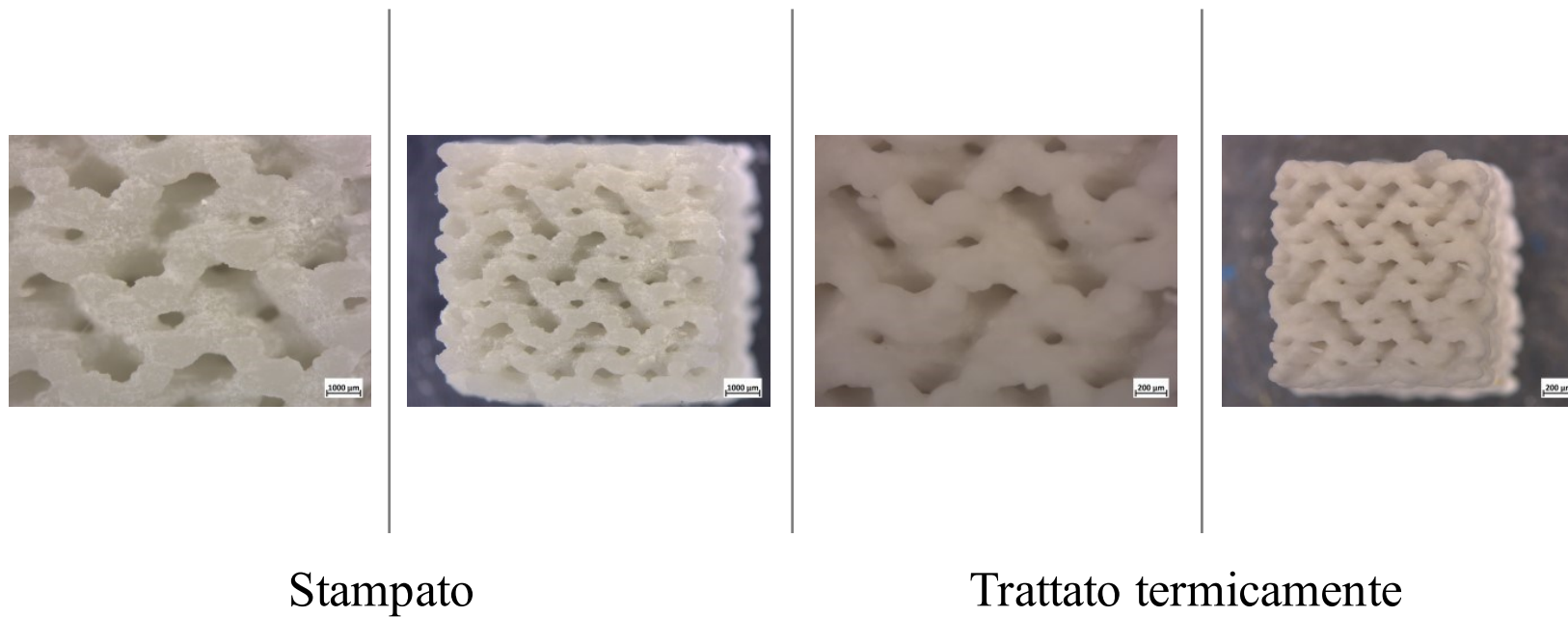


Figura 9.32 Immagini ottenute mediante stereomicroscopio dei provini stampati con miscela BR2 e geometria GA90 prima e dopo il trattamento termico.

SNa2DC

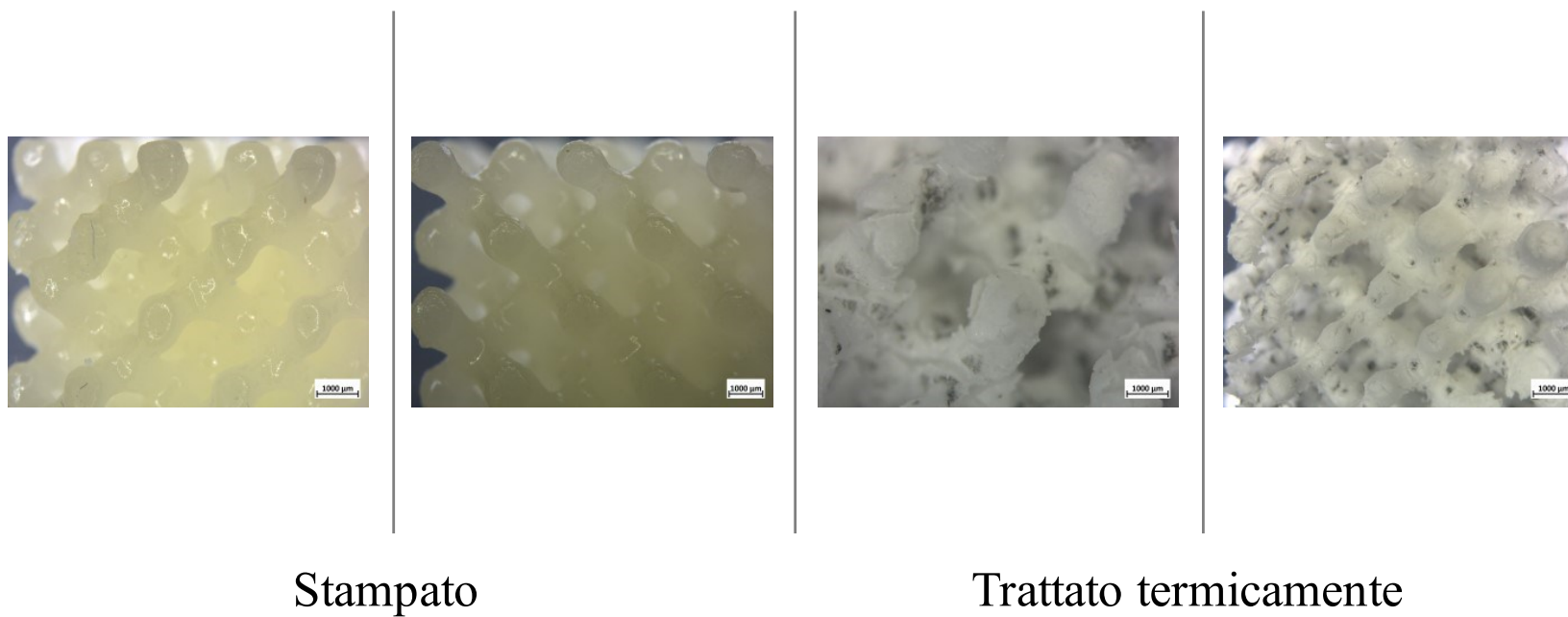


Figura 9.33 Immagini ottenute mediante stereomicroscopio dei provini stampati con emulsione SNa2 e geometria DC prima e dopo il trattamento termico.

SNa2GM90

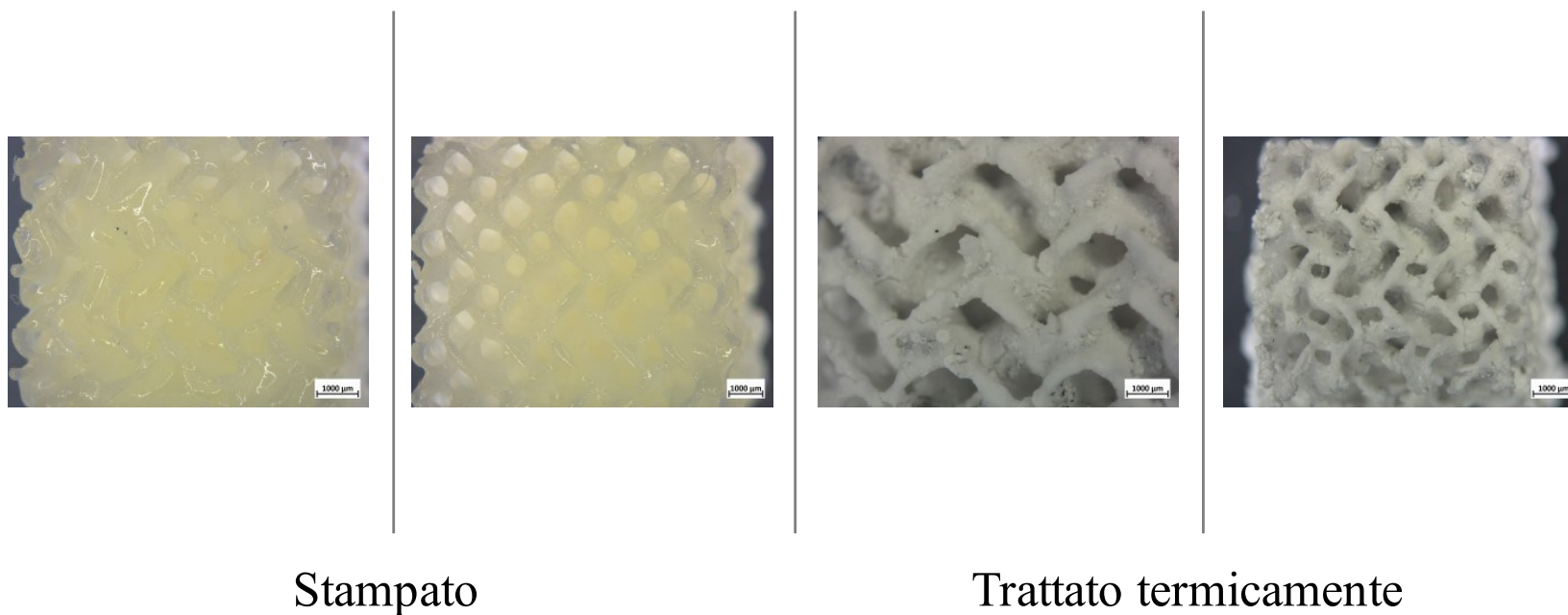


Figura 9.34 Immagini ottenute mediante stereomicroscopio dei provini stampati emulsione SNa2 e geometria GM90 prima e dopo il trattamento termico.

SNa2REDGM90

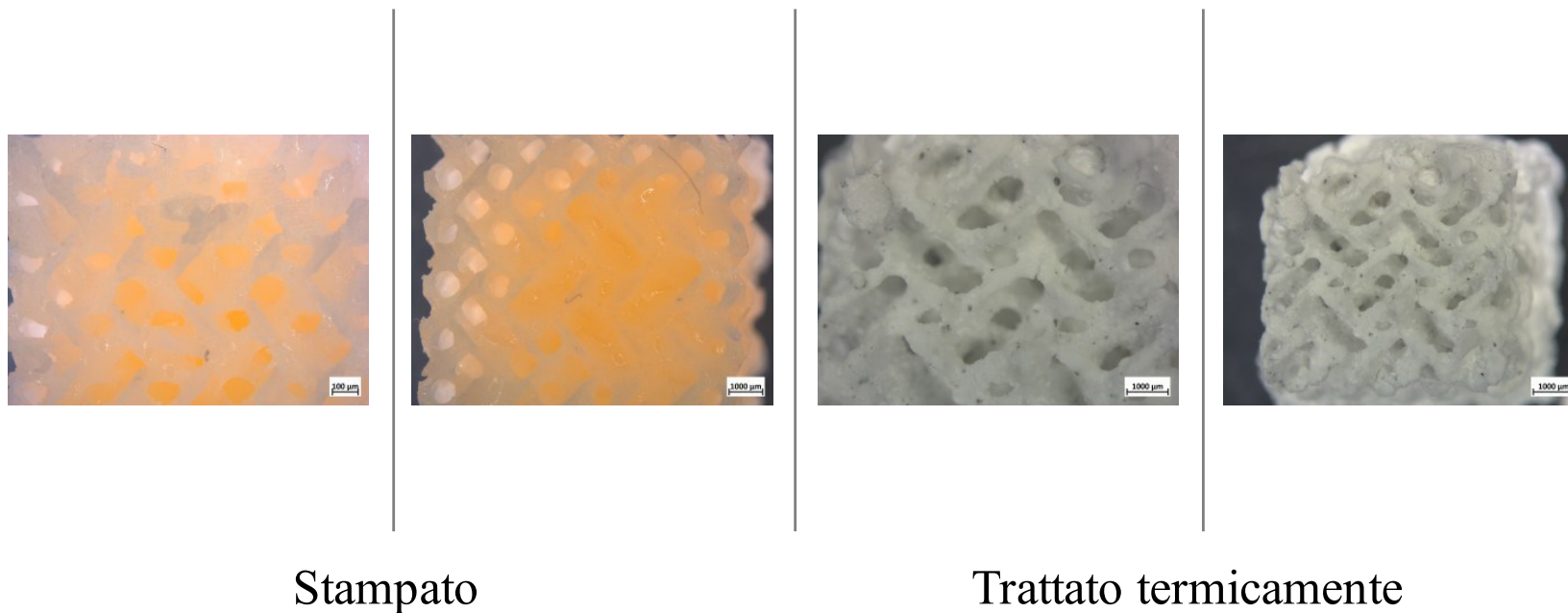


Figura 9.35 Immagini ottenute mediante stereomicroscopio dei provini stampati con emulsione SNa2RED e geometria GM90 prima e dopo il trattamento termico.

SNa2REDMAX

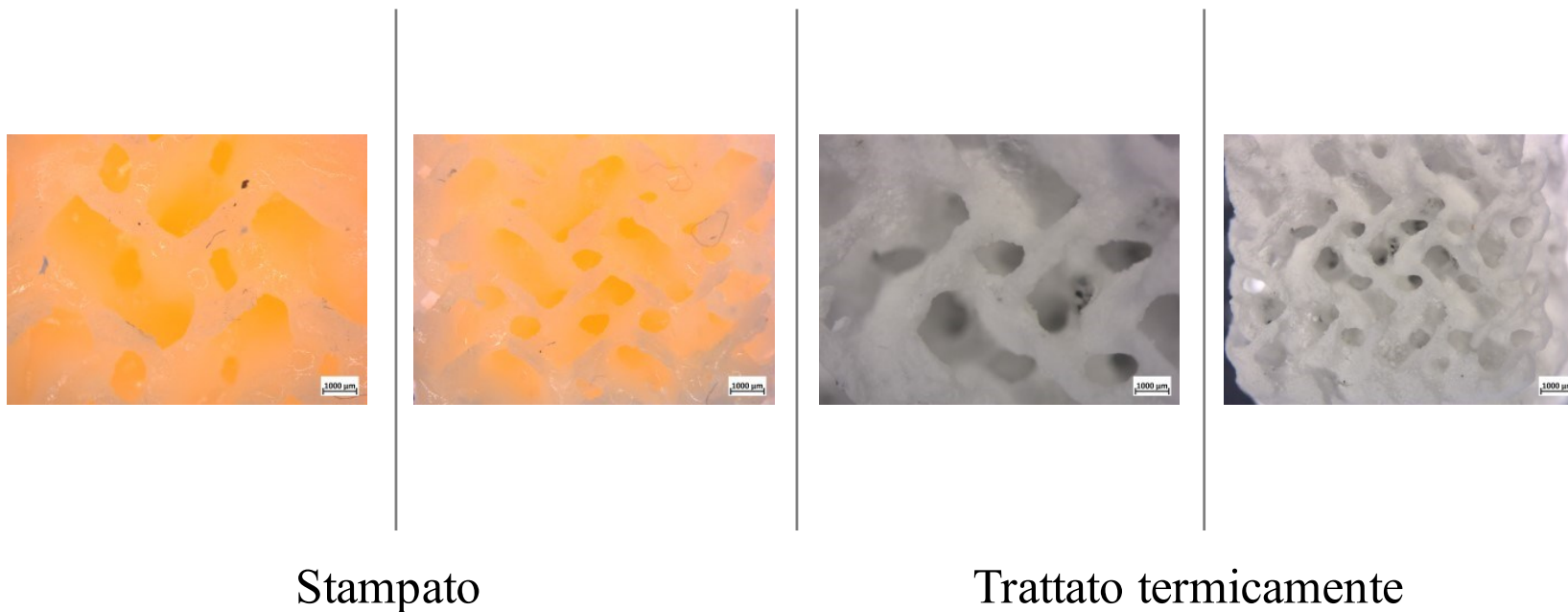


Figura 9.36 Immagini ottenute mediante stereomicroscopio dei provini stampati con emulsione SNa2RED e geometria MAX prima e dopo il trattamento termico.

SNa2DC in AZOTO

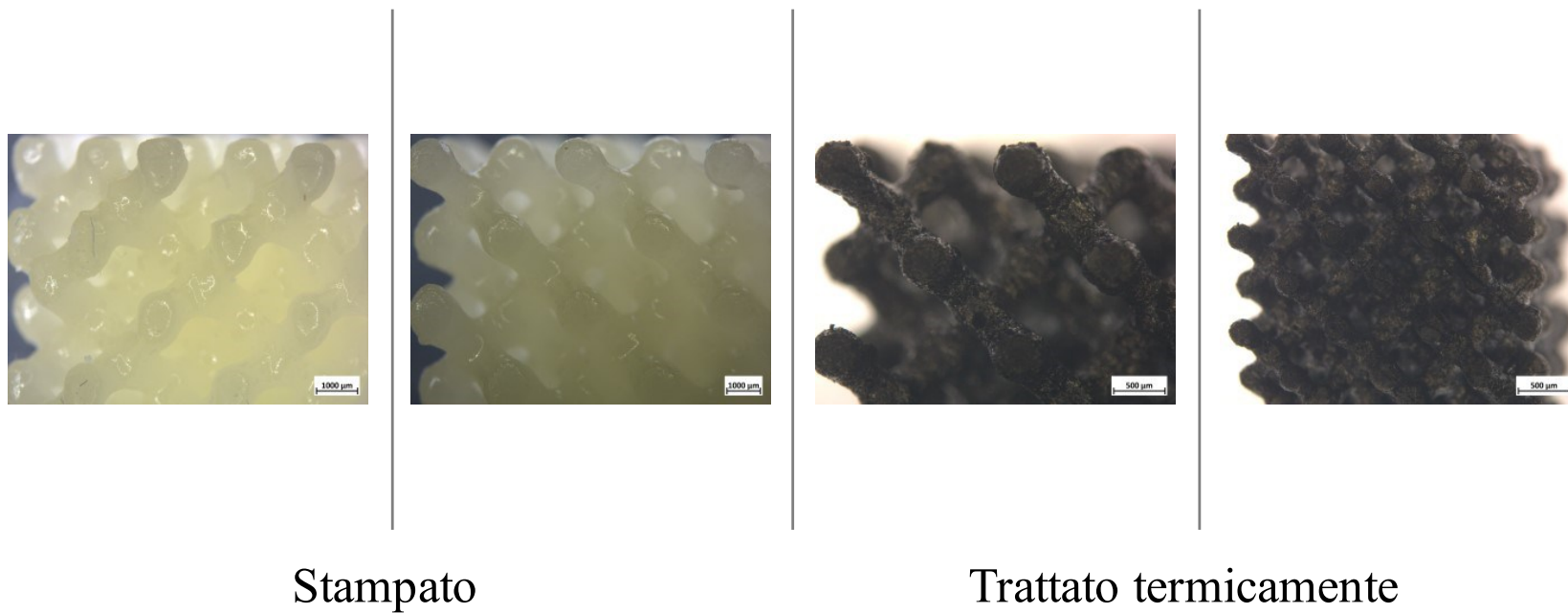


Figura 9.37 Immagini ottenute mediante stereomicroscopio dei provini stampati con emulsione SNa2 e geometria DC prima e dopo il trattamento termico in azoto.

SNa2MAX in AZOTO

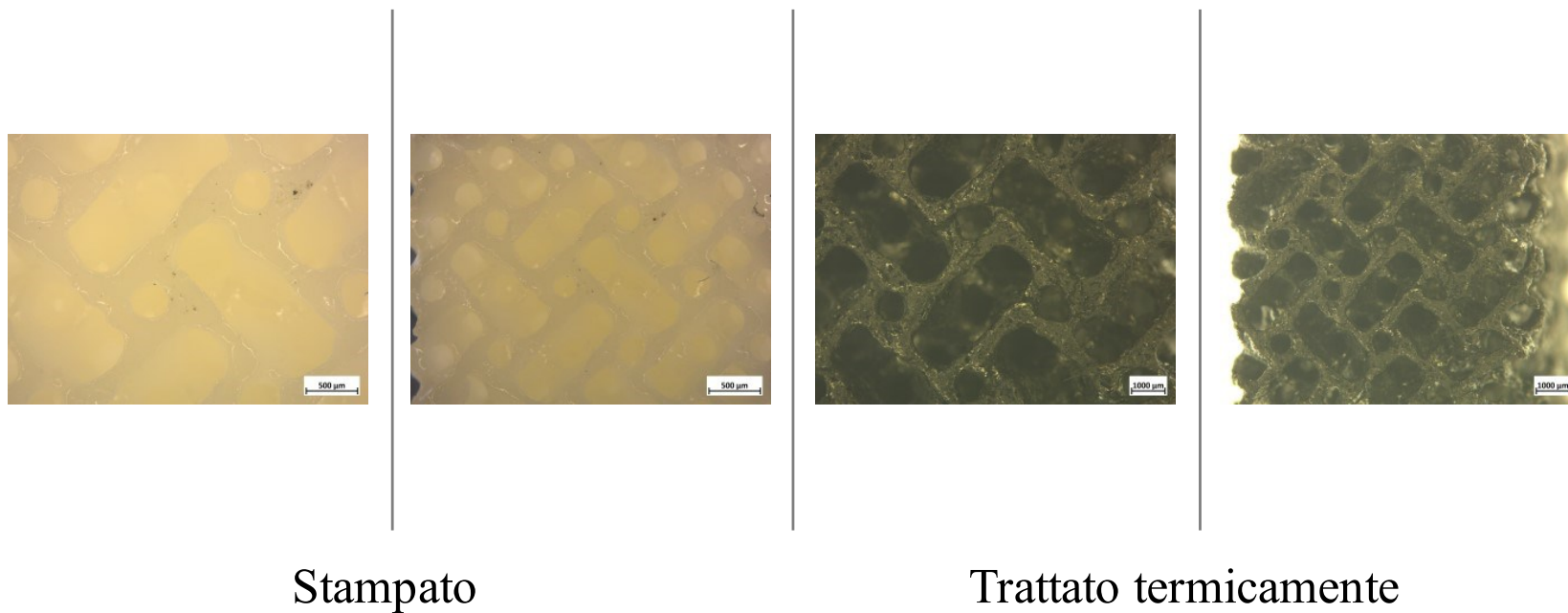


Figura 9.38 Immagini ottenute mediante stereomicroscopio dei provini stampati con emulsione SNa2 e geometria MAX prima e dopo il trattamento termico in azoto.

Conclusioni

In questo elaborato sono stati utilizzati due metodi differenti per l'ottenimento del materiale vetro-ceramico wollastonite -diopside. I metodi si basano sulla stereolitografia di miscele preceramiche avanzate. Il primo metodo consisteva nell'utilizzo di una miscela composta da resina, polveri vetrose e diverse quantità di polimero preceramico. Le miscele BR, BR1 e BR2 ottenute sono state utilizzate per la stampa di differenti geometrie, quali GZ, GA e GM, tutte caratterizzate da una porosità di modello pari al 90%. Le immagini ricavate dallo stereomicroscopio prima e dopo il trattamento termico e i dati di porosità dimostrano per tutti i provini e tutte le geometrie, un ingrossamento della struttura in fase di stampa, dovuto allo scattering generato dalle polveri presenti all'interno della miscela preceramica. Nel caso dei provini stampati con miscela BR (non contenente polimero preceramico), si è avuto un maggiore ingrossamento della struttura a causa del processo di sinterizzazione in fase solida che avviene durante il trattamento termico. I provini stampati con miscele BR1 e BR2 (contenenti il polimero preceramico H44) sono caratterizzati invece da un migliore mantenimento della struttura sia in fase di stampa che durante il trattamento termico. Si sottolinea che tuttavia, quando si sono utilizzati provini dalle minori dimensioni e dalle geometrie più complesse, quali la geometria GA, anche le miscele BR1 e BR2 hanno riportato delle difficoltà nel mantenimento della struttura, con dei valori di porosità di molto minori rispetto alla porosità di modello. I dati XRD mostrano l'ottenimento di wollastonite-diopside in tutti i casi analizzati e per le miscele BR1 e BR2 la presenza di un'ulteriore fase cristallina data da combeite, che non mina alla bioattività degli scaffold in quanto materiale biocompatibile. Sono necessarie delle prove di bioattività per verificare quest'ultima affermazione. Le immagini SEM mostrano che nel caso delle miscele BR1 e BR2, i cristalli ottenuti sono caratterizzati da minori dimensioni rispetto a quelli ottenuti con miscela BR. I dati di resistenza meccanica a compressione ed i valori di resistenza a flessione della fase solida calcolati laddove i valori di porosità della struttura

raggiungevano almeno il 70%, sono risultati soddisfacenti e hanno confermato la possibilità di utilizzo dei provini per applicazioni strutturali di ingegneria tissutale dell'osso. Il metodo presentato fin qui è caratterizzato da due difetti: lo scattering dato dalle polveri vetrose in fase di stampa, che impone un limite inferiore sulla dimensione dei provini e non permette la stampa di qualsiasi tipo di geometria e la non convenienza in termini di costi di produzione del materiale, in quanto non è necessario il solo trattamento termico dei provini stampati con le miscele, ma un trattamento termico precedente, caratterizzato da temperature molto elevate, per l'ottenimento delle polveri vetrose contenute all'interno della miscela utilizzata. Per ovviare a questi problemi viene applicato per la prima volta un metodo differente, che non implica l'utilizzo di polveri vetrose, ma di solo polimero preceramico H44 e filler attivi rappresentati da sali di Na, Ca e Mg. Si evita quindi la necessità di un doppio trattamento termico per l'ottenimento del materiale finale e una migliore qualità di stampa grazie all'assenza di polveri e alla completa dissoluzione dei sali all'interno dell'emulsione, due possibili cause di scattering e quindi di ingrossamento della struttura. I provini sono creati utilizzando due tipi di emulsione differente, caratterizzati da diverse resine fotosensibili (SNa2 e SNa2RED) e applicando due tipi di trattamenti termici: in aria e in azoto

Il secondo metodo ha portato all'ottenimento di provini dalla migliore risoluzione di stampa, ma caratterizzati dall'accumulo di emulsione al loro interno a causa dell'elevata viscosità di quest'ultima. Il trattamento termico eseguito in aria non ha causato un ingrossamento della struttura, ma la grande quantità di sottoprodotti gassosi fuoriusciti dalla struttura ha portato alla cricatura della superficie della fase solida. Le cricche superficiali si sono rivelate utili, in quanto hanno permesso l'ottenimento di elevati valori di porosità, maggiori rispetto a quelli ottenuti con miscele BR, BR1 e BR2. La porosità interna risulta inoltre interconnessa con quella aperta data dalla struttura; ciò può rivelarsi benefico se si considerano le caratteristiche di biocompatibilità del materiale, in quanto si permette una migliore permeabilità del materiale nei confronti di cellule e fluidi corporei. Le cricche superficiali sono tuttavia un difetto, in quanto hanno diminuito fortemente i valori di resistenza meccanica a compressione e a flessione dei provini. I dati XRD confermano l'ottenimento di wollastonite-diopside insieme alla formazione di una fase cristallina data da tridomite e cristobalite, dei materiali che infragiliscono la

struttura e collaborano a diminuire le caratteristiche meccaniche dei provini analizzati. L'analisi SEM ha infine mostrato che le dimensioni dei cristalli di wollastonite e di diopside ottenuti presentano minori dimensioni rispetto a quelle dei cristalli ottenuti con miscele BR, BR1 e BR2.

Il trattamento termico eseguito in azoto ha permesso il migliore controllo dei sottoprodotti gassosi, portando a strutture meno criccate. La minore quantità di cricche superficiali ha causato un aumento nelle proprietà meccaniche dei provini, confrontabili con le proprietà meccaniche degli scaffold ottenuti con miscele BR, BR1 e BR2, ma anche una diminuzione della porosità totale e l'assenza di interconnessione tra la porosità aperta e la porosità chiusa che caratterizza la fase solida. Le analisi SEM hanno mostrato che i cristalli di wollastonite e di diopside ottenuti presentano minori dimensioni rispetto a quelli ottenuti con il trattamento in aria. L'analisi XRD ha mostrato l'ottenimento di wollastonite-diopside anche nel caso del trattamento termico in azoto, con una elevata quantità di fase vetrosa amorfa e la presenza, nel caso dei provini SNa2MAX di piccole quantità di CaO. L'ossido in questione risulta nocivo per l'organismo in quanto tende a reagire con i fluidi corporei e a rendere l'ambiente circostante fortemente basico.

Nonostante sia stato il primo tentativo nell'utilizzo di emulsioni contenenti il polimero preceramico H44 e sali precursori per l'ottenimento di wollastonite-diopside e siano sicuramente necessarie alcune modifiche per il miglioramento dei risultati ottenuti, si può affermare che ci si ritiene soddisfatti di ciò che è stato ottenuto in questo elaborato. I miglioramenti apportabili al metodo sono i seguenti:

- Ricercare il giusto rapporto tra resina fotosensibile e polimero preceramico e sali precursori, in modo che la viscosità dell'emulsione risulti ottimale e permetta la migliore stampa dei provini senza alcun accumulo di emulsione all'interno della struttura in fase di stampa;
- Adattare la quantità di polimero preceramico e sali precursori per far sì che non si abbia la presenza di silice cristallina come fase aggiuntiva e migliorare così le proprietà meccaniche del materiale finale;
- Adattare l'emulsione al trattamento in azoto, tenendo conto della minore resa ceramica del polimero preceramico in questo particolare tipo di atmosfera,

così da ottenere una maggiore quantità di fasi cristalline desiderate e la minore quantità possibile di fase amorfa e di fasi composte da ossidi non desiderate;

- Eseguire delle prove di biocompatibilità in vitro, in modo tale da osservare l'effettivo comportamento cellulare nei confronti del materiale creato attraverso l'impiego delle miscele e delle emulsioni, in modo tale da comprendere se le ipotesi avanzate finora sul comportamento degli osteoblasti trovano conferma anche nella realtà.

Bibliografia

- [1]: Barroso G, Li Q, Bordia R K, Motz G. *Polymeric and ceramic silicon-based coatings – a review*. Journal of Materials Chemistry A (2019) 7(5): 2050-7488. <https://doi.org/10.1039/c8ta09054h>
- [2]: Bernardo E, Fiocco L, Parciannello G, Storti E, Colombo P. *Advanced Ceramics from Pre-ceramic Polymers Modified at the Nano-Scale: A Review*. Materials (Basel) (March 2014) 7(3):1927-1956. <https://doi.org/10.3390/ma7031927>
- [3]: Bernardo E. *Lezioni di tecnologia dei biomateriali- Biomateriali ceramici*. Università degli Studi di Padova, A.A. 2021-2022
- [4]: Boccaccini A R, Deisinger U, Detsch B, Gmeiner R, Lechner B, Schönherr J, Stampfl J. *Additive Manufacturing of Bioactive Glasses and Silicate Bioceramics*. Journal of Ceramic Science and Technology (June 2015) 6(2): 75-86. <http://dx.doi.org/10.4416/JCST2015-00001>
- [5]: Boccacini A R, Felzmann R, Gruber S, Liska R, Stampfl J, Tesavibul P, Thompson I. *Processing of 45S5 Bioglass® by lithography-based additive manufacturing*. Materials Letters (May 2012) 74: 81-84. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.019>
- [6]: Brinker Jeffrey C. *Sol-Gel Processing of Silica*. The Colloid Chemistry of Silica, Chapter 18, pp 361-401 (May 5, 1994) <https://doi.org/10.1021/ba-1994-0234.ch018>
- [7]: Carniel E L, Fontanella C G. *Lezioni di meccanica dei tessuti biologici*. Università degli Studi di Padova, A. A. 2020-2021.
- [8]: Collins M N, Ren G, Young K, Pina S, Reis R L, Oliveira M. *Scaffold Fabrication Technologies and Structure/Function Properties in Bone Tissue Engineering*. Advanced Functional Materials (2021) 31(21). <https://doi.org/10.1002/adfm.202010609>
- [9]: Colombo P, Mera G, Riedel R, Sorarù G D. *Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society (2010) 93: 1805-1837. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x>

- [10]: Dettin M. *Lezioni di materiali bioattivi e biomimetici*. Università Degli Studi di Padova. A.A. 2021-2022
- [11]: Di Bello C, Bagno A. *Biomateriali, dalla scienza dei materiali alle applicazioni cliniche*. Collana di ingegneria biomedica, volume 9, Pàtron Editore (2016).
- [12]: Elsayed H, Colombo P, Bernardo E. *Direct ink writing of wollastonite-diopside glass-ceramic scaffold from a silicon resin and engineered fillers*. Journal of the European Ceramic Society (2017) 37(13): 4187-4195. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.021>
- [13]: Elsayed H, Picicco M, Dasan A, Kraxner J, Galusek D, Bernardo E. *Glass powders and reactive silicone binder: Application to digital light processing of bioactive glass-ceramic scaffolds*. Ceramics International (2020) 46(16A): 25299-25305. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.323>.
- [14]: Elsayed H, Schmidt J, Bernardo E, Colombo P. *Comparative analysis of wollastonite-diopside glass-ceramic structures fabricated via stereo-lithography*. Advanced Engineering Materials (2019) 21(6): 1801160. <http://dx.doi.org/10.1002/adem.201801160>
- [15]: Elsayed H, Zocca A, Bernardo E, Gomes C M, Günster J, Colombo P. *Development of bioactive silicate-based glass-ceramics from preceramic polymer and fillers*. Journal of the European Ceramic Society (2015) 35(2): 731-739. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.020>
- [16]: Gerhardt L-C, Boccaccini A L. *Bioactive Glass and Glass-Ceramic Scaffolds for Bone Tissue Engineering*. Materials (2010) 3: 3867-3910. <https://doi.org/10.3990/ma3073867>
- [17]: Hench L L. *An Introduction to Bioceramics*. World Scientific (2013) <https://doi.org/10.1142/p884>
- [18]: Huang J. *Design and Development of Ceramics and Glasses*. Biology and Engineering of Stem Cell Niches (2017), pages: 315-329. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802734-9.00020-2>
- [19]: Iwata N Y, Lee G-H, Tsukanawa S, Tokouka Y, Kawashima N. *Preparation of diopside with apatite-forming ability by sol-gel process using metal alkoxide and metal*

- salts*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces (2004) 33(1): 1-6.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2003.07.004>
- [20]: Kamboj N, Aghayan M, Rodrigo-Vasquez C S, Rodríguez M A, Hussainova I. *Novel silicon-wollastonite based scaffolds for bone tissue engineering produces by selective laser melting*. Ceramics International (2019) 45(18A): 24691-24701
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.208>
- [21]: Kuang X, Carotenuto G, Nicolais L. *A review of ceramic sintering and suggestions on reducing sintering temperatures*. Advanced Performance Materials 4 (1997) 257-274
<https://doi.org/10.1023/A:1008621020555>
- [22]: *Masked Stereolithography 3D Printing*. Diyode.
https://diyodemag.com/education/exploring_3d_masked_stereolithography_3d_printing
- [23]: Navarro M, Serra T. *Biomimetic mineralization of ceramics and glasses*. Biomaterialization and Biomaterials, Fundamentals and Applications (2016), pages: 315-338. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-338-6.00011-9>
- [24]: *Ossso spugnoso, ossso compatto, lamelle ossee*. Mypersonaltrainer. 27/09/2019.
<https://www.my-personaltrainer.it/fisiologia/osso-spugnoso-osso-compatto.html>
- [25]: Ozóg P, Elsayed H, Grigolato L, Savio G, Kraxner J, Galusek D, Bernardo E. *Engineering of silicone-based blends for the masked stereolithography of biosilicate/carbon composite scaffolds*. Journal of the European Ceramic Society (2022) 42(13): 6192-6198. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.057>.
- [26]: Padmanabhan S K, Gervaso F, Carrozzo M, Scalera F, Sannino A, Licciulli A. *Wollastonite/hydroxyapatite scaffold with improved mechanical, bioactive and biodegradable properties for bone tissue engineering*. Ceramics International (2013) 39(1): 619-627. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.073>
- [27]: Rahaman M N, Xiao W, Huang W. *Bioactive glass composites for bone and musculoskeletal tissue engineering*. Bioactive Glasses (Second Edition), Materials Properties and Applications, Woodhead Publishing Series in Biomaterials (2016), pages: 285-336. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100936-9.00013-7>
- [28]: Sakka S. *Sol-Gel Process and Applications*. Handbook of Advanced Ceramics, Chapter 11.1.2, pp 889-910 (2013) <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00048-4>

- [29]: Sinico M. *Porous bioceramics with melilite crystal structure from preceramic polymers and fillers*. Thesis for Master in Materials Engineering (April 2016). <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.11582.18244>
- [30]: *SLA ed DLP: Tecnologie di stampa 3D basate su resina a confronto (guida 2020)*. Formlabs. <https://formlabs.com/it/blog/confronto-tecnologie-stampa-3d-sla-dlp/>
- [31]: Solórzano W, Ojeda C, Diaz Lantada A. *Biomechanical Study of Proximal Femur for Desingin Stems for Total Hip Replacement*. Applied Sciences (2020) 10(4208):1-17. <http://dx.doi.org/10.3390/app10124208>
- [32]: *Tessuto connettivo specializzato*. UniGe, Atlante di istologia. <https://istologia.unige.it>
- [33]: Todros S, Todesco M, Bagno A. *Biomaterials and Their Biomedical Applications: From Replacement to Regeneration*. Processes (2021) 9(11). <https://doi.org/10.3390/pr9111949>
- [34]: Wu C, Chang J. *A review of bioactive silicate ceramics*. Biomedical Materials (2013) 8: 032001. <https://doi.org/10.1088/1748-6041/8/3/032001>
- [35]: Wu C, Ramaswamy Y, Zreiqat H. *Porous diopside (CaMgSi₂O₆) scaffold: a promising bioactive material for bone tissue engineering*. Acta Biomaterialia (2010) 6(6): 2237-2245. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.12.022>