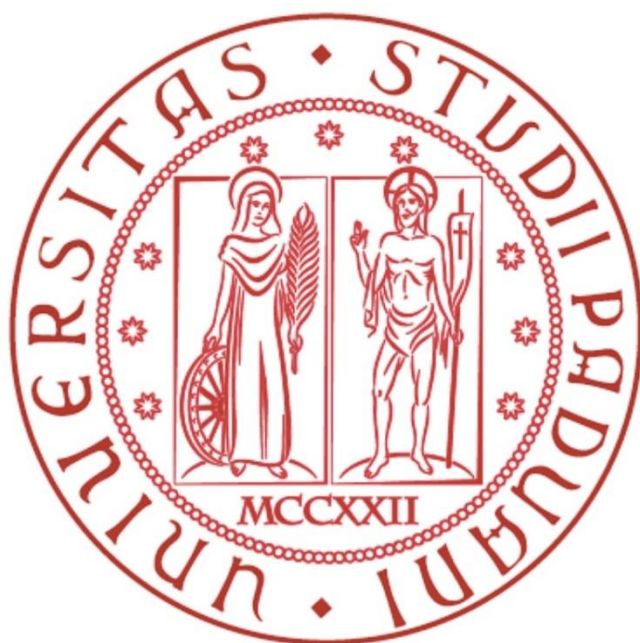


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE
IN INGEGNERIA DEI MATERIALI**

MANIFATTURA ADDITIVA DI BIOVETROCERAMICI



Laureando: Carlo Castegini

Relatore: Prof. Paolo Colombo

Correlatori: Prof. Enrico Bernardo

Dott. Hamada Elsayed

Dott.ssa Johanna Schmidt

Anno Accademico 2015-2016

Alla Mia Famiglia e

A Roberta

Riassunto

La tesi si occupa di studiare il processo di manifattura additiva attuata con tecniche di deposizione diretta (Robocasting) e di manifattura indiretta (Stereolitografia) di strutture reticolari polimeriche arricchite di polvere vetrosa. Lo studio prosegue con l'ottimizzazione di trattamenti termici dei componenti stampati per quattro polveri vetrose per ottenere scaffolds biovetroceramici in grado di stimolare la proliferazione di cellule ossee. Lo scopo della tesi è stato quello di ottenere un prodotto finito che dimostrasse conservazione delle caratteristiche geometriche senza perdere la forma sotto il proprio peso o dopo eccessivo ritiro volumetrico.

Per la stampa a deposizione diretta si è presa in considerazione la produzione dell'inchiostro di deposizione mentre per la stereolitografia oltre alla produzione della miscela di fotopolimero si è valutata l'influenza dei principali parametri di stampa tridimensionale come il tempo di esposizione, la risoluzione, la forma del componente stampato.

Si sono quindi prodotti campioni stampati che, successivamente al trattamento termico, hanno subito rimozione del legante, sono sinterizzati e cristallizzati fino a dare il componente vetroceramico. I campioni sono stati caratterizzati mediante analisi allo stereomicroscopio e al SEM, sono stati sottoposti a fluorescenza e diffrattometria ai raggi X, si è studiato il ritiro, la densità e la porosità e si è proceduto a testare meccanicamente i campioni a compressione.

Successivi sviluppi avrà l'estensione delle forme prodotte a realizzazioni geometriche più complesse e il confronto approfondito tra diverse tecniche di manifattura additiva.

Indice

Introduzione.....	1
Capitolo 1 - Bioceramici.....	3
1.1 Biomateriali	3
1.2 Biovetri e osteorigenerazione	4
1.3 Ingegneria tessutale ossea e requisiti ideali di uno scaffold	6
1.4 Scaffolds ceramici	8
1.4.1 Ceramici Bioinerti	8
1.4.2 Ceramici Bioattivi	9
1.4.3 Ceramici biorassorbibili	10
1.5 Meccanismo di formazione del legame tra biovetro e tessuto osseo.....	11
1.6 Vetroceramica e biovetroceramica	13
1.7 Wollastonite.....	15
1.8 Diopside.....	15
Capitolo 2 - Stampa 3D di materiali ceramici.....	17
2.1 Strutture porose e Scaffolds.....	18
2.2 Tecnologie dirette e indirette	18
2.3 Robocasting	19
2.3.1 Controllo della reologia.....	20
2.3.2 Applicazioni bioceramiche del Robocasting	21
2.3.3 Confronto con le tecnologie powder-based.....	22
2.4 Stereolitografia (SL)	22
2.4.1 Fotopolimerizzazione	25
2.4.2 Fotoiniziatori	26
2.4.3 Coloranti e Assorbitori	28

2.4.4	Requisiti reologici della miscela liquida	28
2.4.5	Applicazioni ceramiche porose della Stereolitografia	29
Capitolo 3 - Materiali impiegati		31
3.1	Robocasting	32
3.2	Stereolitografia	33
3.2.1	Stampante 3DL Printer-HD 2.0.....	33
3.2.1.1	Vaschetta.....	35
3.2.1.2	Base di costruzione	37
3.2.1.3	Proiettore.....	38
3.2.2	Resina Verde	38
3.2.3	Bagno a ultrasuoni.....	39
3.2.4	Fornetto UV.....	39
3.3	Forno per Trattamento termico.....	39
Capitolo 4 - Analisi, Metodologie di stampa e Trattamenti termici.....		41
4.1	Analisi delle polveri di vetro	41
4.1.1	Analisi di fluorescenza(XRF).....	41
4.1.2	Analisi termica differenziale (DTA)	42
4.1.3	Analisi Diffrattometrica ai raggi X	45
4.1.4	Analisi Dilatometrica	48
4.2	Ottenimento dell'inchiostro per Robocasting.....	50
4.3	Ottenimento della miscela Stereolitografica.....	51
4.4	Operazioni preliminari alla Stampa stereolitografica	53
4.4.1	Software di Gestione	54
4.5	Stampa	55
4.6	Tempo di Esposizione	56
4.7	Luminosità e contrasto.....	56
4.8	Sintercristallizzazione.....	58
4.9	Trattamenti termici in forno	60

Capitolo 5 - Risultati.....	63
5.1 Prove di Stampa e trattamenti termici Robocasting	64
5.2 Prove di Stampa Stereolitografica	65
5.2.1 Stampa di resina verde	65
5.2.1.1 Luminosità e contrasto diminuiti	66
5.2.1.2 Influenza del filtro.....	67
5.2.1.3 Altre forme ottenute	68
5.2.2 Drop Test.....	68
5.2.3 Prime prove di stampa resina/vetro	69
5.3 Risultati di trattamenti termici di campioni di stereolitografia.....	71
5.3.1 Trattamento termico per ottenere Strutture Ceramiche.....	71
5.3.2 Influenza della velocità di riscaldamento.....	72
5.3.3 Influenza della temperatura di riscaldamento	74
5.3.4 Trattamento termico per ottenere Strutture vetrose.....	75
5.3.5 Trattamento termico a 1100°C	77
5.3.6 Influenza della forma	79
5.3.7 Influenza dell'umidità ambientale nella polvere con flussante nota	80
5.4 Ritiro Volumetrico.....	82
Capitolo 6 - Analisi sui campioni ottenuti e Prove meccaniche.....	83
6.1 Analisi al Microscopio Elettronico(SEM).....	83
6.2 Analisi di densità	87
6.3 Analisi di Porosità	88
6.4 Prove Meccaniche.....	89
Conclusioni	91
Bibliografia.....	93

Introduzione

La presente tesi si occupa di illustrare i risultati ottenuti nella realizzazione e nell'ottimizzazione sperimentale del processo produttivo di scaffolds in materiale vetroceramico a scopo osteorigenerativo. Si tratta di supporti all'interno dei quali nuovo materiale osseo può generarsi e crescere per sostituire o riparare parti lesionate. I componenti sono stati realizzati con due differenti tecniche della stampa tridimensionale: il Robocasting o Direct Ink Writing (DIW) e la Stereolitografia (SL). Queste tecnologie si qualificano infatti per risultare le più valide nella produzione di componenti porosi e reticolari adatti a essere inseriti nel corpo umano e a costituire impalcature di supporto e di crescita di materia cellulare ossea. Nell'ambito dell'ingegneria tessutale infatti la grande importanza rivestita dallo sviluppo di nuovi biomateriali compatibili, riassorbibili dall'organismo e in grado di sostituire le strutture organiche esistenti ha un consistente riverbero sulla messa in opera e sul perfezionamento di nuovi processi produttivi in grado di sfruttare appieno le loro potenzialità e che si rivelino realizzatori di strutture funzionali senza risultare d'impaccio introducendo limitazioni tecniche. La realizzazione di forme complesse, l'applicazione di modelli grafici avanzati e la possibilità di ottenere strutture multimateriale sono quindi i principali indicatori della qualità di un sistema di additive manufacturing. Ma è l'ottenimento di un corretto set di proprietà meccaniche nella struttura finale a costituire il vero risultato dell'ottimizzazione del processo produttivo e in particolare la costanza delle proprietà suddette accompagnata dal mantenimento della forma del manufatto nel tempo. L'obiettivo è quindi realizzare una struttura che non perda le caratteristiche di forma e che principalmente non collassi sotto l'azione esercitata dal proprio peso. A questo riguardo è bene ricordare che una struttura ad elevate proprietà meccaniche non è sufficiente per garantire la buona funzionalità dello scaffold, ma deve contemporaneamente ottemperare alle richieste biomediche: la progettazione non potrà quindi fare a meno di considerare la degradazione che il componente dovrà seguire per lasciare spazio al nuovo materiale osseo, il tempo necessario perché questa avvenga e le caratteristiche morfologiche superficiali per favorire l'integrazione cellulare.

Nel Capitolo 1 ci si propone di fornire una panoramica sui biomateriali per ingegneria tessutale osteorigenerativa focalizzandosi sul biovetro e la bioceramica e come questi componenti possano convivere nella biovetroceramica. Il capitolo 2 si occuperà invece di descrivere le tecniche di manifattura additiva usate nella Tesi cioè la Direct Ink Writing (DIW o Robocasting) e la Stereolitografia (SL) e le loro principali applicazioni nella produzione di materiali ceramici osteorigenerativi. Nel capitolo 3 si descriveranno dettagliatamente tutti i materiali usati nella Tesi cioè le polveri vetrose, le stampanti e i loro inchiostri e gli accessori dei trattamenti termici.

La descrizione della parte sperimentale continuerà poi nel Capitolo 4 dove saranno elencate le procedure adottate per analizzare le polveri tramite raggi X (fluorescenza e diffrazione), analisi termiche e dilatometriche effettuate. Si procederà ad elencare i metodi di ottenimento per gli inchiostri e le operazioni preliminari alla stampa 3D. Infine si descriverà il processo di sintercristallizzazione e la gamma di trattamenti termici effettuati per i campioni stampati. Il Capitolo 5 si propone di mostrare i Risultati ottenuti sia nella stampa tridimensionale che nei trattamenti termici dando un resoconto delle influenze della velocità e della temperatura di trattamento e delle ottimizzazioni degli stessi, della presenza di umidità e della forma impartita ai campioni. Seguirà un riepilogo dei ritiri volumetrici riscontrati nei campioni. Il capitolo 6 vedrà invece una parte di caratterizzazione mediante analisi al SEM e darà conto delle analisi di Densità e Porosità effettuate concludendo con i risultati rilevati dalle prove meccaniche di compressione monoassiale.

Capitolo 1

Bioceramici

1.1 Biomateriali

I biomateriali sono una classe di materiali che può essere utilizzata in contatto con i tessuti biologici, senza provocare reazioni avverse nell'organismo ospite. Grazie a questa loro capacità vengono utilizzati per la costruzione di dispositivi medici destinati a svolgere diverse funzioni. In particolare possono essere applicati in strutture permanenti come protesi e organi artificiali oppure in dispositivi che rimangono in contatto con il corpo umano per un periodo di tempo limitato come le suture o gli scaffolds. All'interno della categoria rientrano diversi tipi di materiali come polimeri, metalli, vetri e ceramici, purché soddisfino requisiti di:

1. **Biofunzionalità:** capacità di un materiale di riprodurre una determinata funzione fisica e meccanica
2. **Sterizzabilità:** capacità del materiale di mantenere inalterate le proprie caratteristiche biofunzionali in seguito al processo di sterilizzazione
3. **Biocompatibilità:** capacità del materiale di determinare da parte dell'organismo ospite una reazione favorevole alla sua presenza

Una distinzione fondamentale nell'ambito dei biomateriali consiste nella stabilità che questi dimostrano nella loro reazione con l'organismo: possono essere **biostabili** se non subiscono sostanziali trasformazioni chimiche o fisiche in seguito all'innesto oppure **biodegradabili** se vengono degradati dal corpo umano fino a essere completamente eliminati: di quest'ultima classe fanno parte gli scaffolds prodotti in materiale vetroceramico. Un'ulteriore distinzione applicata ai biomateriali valuta le reazioni con l'organismo, concentrando l'attenzione sugli effetti sui tessuti stessi; si possono così evidenziare materiali **bioinerti**, **bioriassorbibili** e **bioattivi**. I primi sono stabili sia chimicamente che fisicamente e presentano interazioni minime con l'organismo e i tessuti circostanti, il che consente loro di essere utilizzati evitando lo sviluppo di reazioni avverse. Alcuni esempi sono riscontrabili nell'allumina, nella zirconia e nell'ossido di Titanio (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2) e va osservato che in mancanza di un legame chimico stabilito tra impianto e tessuto vengono usati nella giunzione leganti appositi cementanti. I materiali bioriassorbibili sono costituiti da sostanze che vengono metabolizzate dall'organismo fino ad essere dissolte ed espulse in maniera tale che alla fine del processo di riassorbimento gli impianti innestati risultino completamente rimpiazzati dal tessuto biologico. Sono bioriassorbibili ceramici come il fosfato di calcio e i biovetri e materiali polimerici come l'acido Polilattico (PLA) e Poliglicolico (PGA). Infine i materiali bioattivi favoriscono la crescita del nuovo tessuto sulla loro stessa superficie mediante reazioni

biochimiche che coinvolgono l'organismo ospite. Questi sono riassorbibili e contemporaneamente aderiscono saldamente ai tessuti ospiti mediante l'instaurazione di legami chimici. Un esempio è costituito dal biovetro usato per realizzazione di impianti ossei e dalla biovetroceramica.

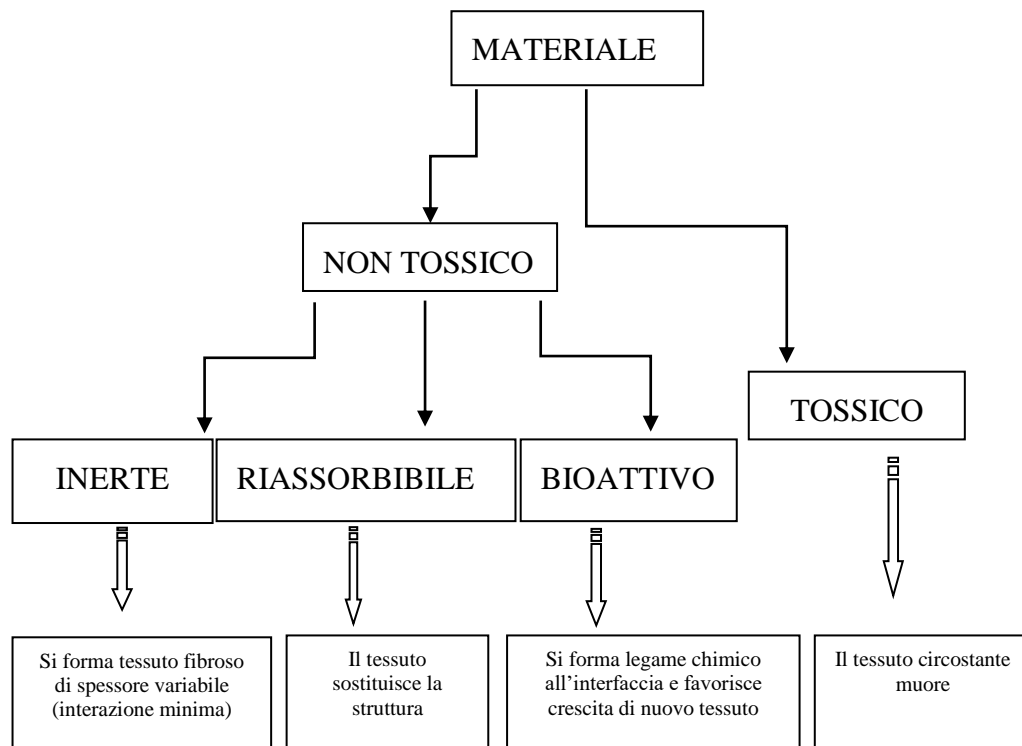


Figura 1: Riassunto delle interazioni dei biomateriali con l'organismo

1.2 Biovetri e osteorigenerazione

Fino dagli anni '70 il vetro bioattivo o biovetro è stato utilizzato per stimolare la crescita ossea. Si deve infatti a Larry Hench nel 1969 la scoperta di questo innovativo materiale in grado di legarsi con il tessuto osseo senza formare tessuti cicatriziali o sviluppare fenomeni di rigetto da parte del corpo umano. In quegli anni segnati dalla guerra del Vietnam le amputazioni causate da fenomeni di rigetto dovuti a innesti in metallo o plastica all'interno del corpo umano, unici materiali a disposizione dei chirurghi, costituivano una piaga dalle notevoli implicazioni. Si poneva la necessità di avere a disposizione un materiale da innesti necessariamente compatibile con le ossa e quindi formato dagli stessi componenti di questo tessuto. Sulla base di questa idea, Hench cercò di realizzare un materiale in grado di produrre uno strato di Idrossiapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), la principale sostanza presente nelle ossa e lo sviluppo del biovetro fu l'esito finale di questa ricerca. La composizione del primo biovetro creato, denominato 45S5 Bioglass[®] era data in peso dal 45% di SiO_2 , dal 24,5% di Na_2O , dal

24.5% di CaO e dal 6% di P_2O_5 . Le quantità relative differiscono dal tradizionale vetro soda-lime per il minore contenuto di silice, l'alta quantità di sodio e calcio e l'elevato rapporto calcio/fosforo. Questa composizione portava ad avere P_2O_5 e una grande quantità di CaO all'interno di una matrice costituita da Na_2O e SiO_2 e fu scelta da Hench perché era molto prossima all'eutettico ternario in modo tale che i reagenti risultassero fusibili alla minima temperatura possibile, $1370^\circ C$. Piccoli campioni di 45S5 furono impiantati da Hench e collaboratori in femori di cavie da laboratorio per essere testati e dopo sei settimane le analisi dimostrarono il saldo legame impostato dal vetro sull'osso. Anche i test *in vitro* confermarono gli esiti positivi degli innesti di biovetro: al contatto con soluzioni simulanti i fluidi corporei, il biovetro era in grado di sviluppare uno strato di idrossiapatite (legato saldamente all'osso attraverso fibrille di collagene) esattamente come affermato dai test *in vivo*. Questi risultati spinsero l'utilizzo del biovetro in campo biomedicale e stimolarono successive ricerche. Infatti nel 1981 June Wilson dimostrò la capacità dei biovetri di legarsi a tessuti molli (gengiva, cartilagine) oltre che a quelli ossei e la scoperta pose le basi per l'utilizzo del Bioglass® nella sostituzione degli ossicini dell'orecchio e nelle applicazioni periodontiche. Ulteriori ricerche da parte di Wilson e Nolletti consentirono di stabilire la connessione presente tra la composizione dei biovetri e la loro capacità di legarsi ai tessuti molli: solo delle composizioni che stabilissero un'elevata velocità di reazione nella formazione dello strato erano in grado di formare questi legami. I vetri con questa caratteristica appartenevano alla regione S del diagramma di Figura 2:

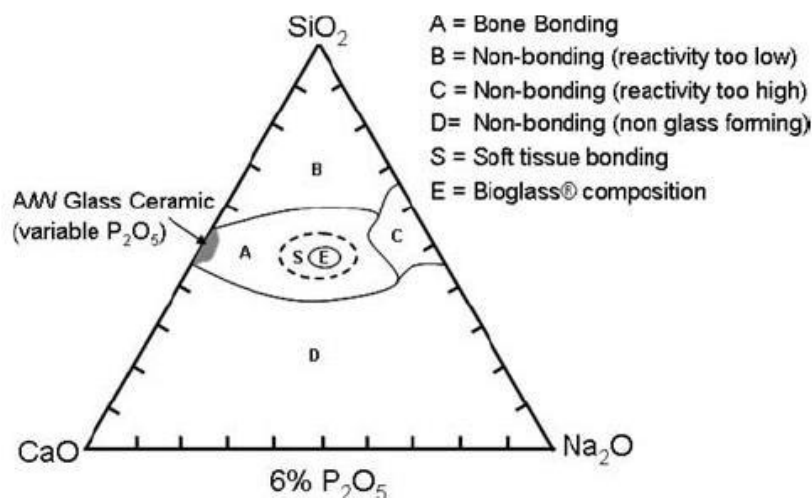


Figura 1: Diagramma di Fase ternario Calce, Soda, Silice valido per 6% di P_2O_5 in peso¹

Si osservi che il Bioglass® si colloca proprio all'interno di questa regione oltre a risultare un vetro capace di sviluppare un legame con l'osso (regione A). Spingendosi poi a tenori di SiO_2 superiori al 60% il vetro non forma legame con l'osso ed è bioinerte (regione B) mentre nella regione C dove possiede maggiori quantità di Na_2O e minori di CaO, il vetro è bioassorbibile. Nella regione D invece la composizione non è in grado di vetrificare. Il diagramma ternario studiato da Hench e collaboratori dimostrò che variazioni relativamente

piccole nella composizione della miscela di ossidi del biovetro condizionavano il legame del biovetro con il tessuto osseo (Hench,1991).

Oltre al legame che il Bioglass® può formare con i tessuti viventi, anche le proprietà di osteoproduzione manifestate da questo materiale sono state studiate. Infatti i biovetri possono influenzare positivamente gli osteoblasti, stimolandoli a produrre tessuto osseo a velocità superiori rispetto a quelle impostate da altri biomateriali sintetici. Xynos scoprì che sono i prodotti di dissoluzione ionica rilasciati dal biovetro a contatto con i fluidi biologici a influenzare e controllare il ciclo cellulare degli osteoblasti, regolandone la differenziazione e la proliferazione. In particolare, risultò fondamentale la concentrazione di ioni Ca e Si: gli ioni Si devono essere nel range di 15-30 ppm e i Ca nel range di 60-90 ppm: la scoperta spiegò così la maggior velocità di formazione di tessuto osseo sviluppata dal biovetro rispetto ad altri bioceramici come l'idrossiapatite. Infine ulteriori ricerche provarono che i prodotti di dissoluzione ionica sono in grado di attivare sette famiglie di geni nelle cellule osteogeniche e quindi stimolano effettivamente la produzione di nuovo materiale osseo. A questo riguardo il biovetro è ritenuto un valido candidato non solo per stimolare la produzione di nuovo materiale osseo nei siti danneggiati ma anche per mantenere in buone condizioni le ossa durante l'invecchiamento attuando un trattamento preventivo contro l'osteoporosi.

1.3 Ingegneria tessutale ossea e requisiti ideali di uno scaffold

Il trapianto di tessuto osseo è quello più comunemente effettuato nell'uomo, secondo solo al trasferimento di sangue. Tutti gli organi viventi, incluse le ossa, sono esposti a patologie e a degenerazioni dovute all'invecchiamento cellulare. Inoltre la guarigione da difetti ossei legati a traumi, malattie, infezioni o malformazioni dalla nascita può essere problematica e richiedere spesso un innesto osseo per il processo di ricostruzione. In questo senso, alternativamente all'innesto tradizionale lo scaffold è diventato un componente essenziale nell'ingegneria tessutale: si tratta di strutture che consentono di coltivare le cellule viventi al fine di generare nuovi tessuti; offrono una matrice porosa tridimensionale temporanea per la proliferazione cellulare iniziale, la differenziazione e la produzione di matrice extracellulare e in aggiunta impostano un reticolo che stimola la rigenerazione di nuovo tessuto, accumulando componenti essenziali per la crescita tessutale come acqua, sostanze nutrienti, citochine e ormoni della crescita. Sia il materiale di cui è costituito lo scaffold che la sua struttura (dimensioni dei pori, porosità e interconnettività dei vuoti) giocano un ruolo significativo nel guidare la rigenerazione del tessuto e definire la forma finale del nuovo tessuto cresciuto. In uno scaffold poroso soddisfacente la funzionalità meccanica dovrebbe bilanciare tanto la progettazione strutturale del componente quanto le proprietà del biomateriale, cioè deve realizzarsi un compromesso tra una struttura completamente piena dalle migliori qualità meccaniche e una struttura più porosa che offra un migliore controllo delle proprietà biomedicali



Figura 2: Scaffold di Bioglass poroso²

Lo scaffold ideale deve possedere determinate caratteristiche per garantire la formazione di nuovo tessuto osseo:

- deve fornire una struttura 3D temporanea che mimi le funzioni fisiologiche della nuova matrice extracellulare (ECM) e stimoli crescita e rigenerazione delle cellule
- deve dimostrare biocompatibilità con alta affinità per l'attacco, la proliferazione e la differenziazione cellulare senza dare effetti tossici
- deve legarsi al tessuto ospite senza generare tessuto cicatriziale
- deve degradarsi alla stessa velocità della formazione della matrice cellulare, senza generare prodotti di degradazione tossici e a una velocità massima da non pregiudicare la stabilità meccanica strutturale
- deve dimostrare elevata porosità interna con struttura totalmente interconnessa che consenta la migrazione cellulare e faciliti la crescita di tessuto, la vascolarizzazione e l'approvvigionamento di nutrienti internamente allo scaffold
- deve possedere proprietà meccaniche che corrispondano a quelle dell'osso, permettendogli di supportare il carico fisiologico del corpo

E' intuibile la varietà delle qualità richieste per un efficace materiale per uno scaffold: fino ad oggi un materiale singolo non soddisfa tutti i precedenti requisiti. I biomateriali da scaffold possono essere naturali, sintetici, semisintetici e ibridi. I materiali naturali includono le proteine come il collagene e la fibrina, polisaccaridi come gli alginati e materiali naturali inorganici o modificati come l'idrossiapatite corallina. Nonostante i materiali naturali possano avere molti vantaggi dal punto di vista della compatibilità strutturale e meccanica con il tessuto, i materiali sintetici sono stati sfruttati in maniera più estesa perché consentono una produzione più facile con un migliore controllo della forma e dell'architettura interna.

Ovviamente la risposta del tessuto è la principale variabile da considerare nella scelta del biomateriale: a seconda del differente risultato impostato sul tessuto si evidenziano le differenze tra un materiale osteoinduttivo e uno osteoconduttivo e si definisce la buona interazione con il tessuto osseo come osteointegrazione.

TERMINE	DEFINIZIONE
OSTEOINDUTTIVO	Materiale capace di promuovere la differenziazione delle celle progenitrici dal tessuto circostante e di stimolare il processo di osteogenesi
OSTEOCONDUTTIVO	Materiale che consenta alle cellule l'adesione, la proliferazione, la formazione di matrice extracellulare sulla sua superficie o all'interno dei suoi pori
OSTEOINTEGRAZIONE	Interazione di legame del materiale con il tessuto osseo circostante senza formazione di tessuto fibroso all'interfaccia

Tabella 1: Principali definizioni del comportamento di uno scaffold nei confronti dell'osso umano

1.4 Scaffolds ceramici

I materiali bioceramici sono ampiamente usati come biomateriali inorganici nell'ingegneria tessutale ossea a causa della loro elevata biocompatibilità; sono inoltre considerati i materiali più simili alla componente minerale dell'osso. In generale i bioceramici sono in grado di sviluppare strati simili all'apatite ossea o comunque idrossiapatite carbonatata sulla loro superficie e non esibiscono citotossicità. I principali svantaggi legati al loro utilizzo restano però le basse velocità di degradazione e la fragilità. A seconda della loro interazione con i tessuti si dividono in bioinerti, biorassorbibili e bioattivi.

1.4.1 Ceramiche Bioinerti

I ceramici bioinerti non dimostrano interazioni chimiche con i sistemi biologici. I fibroblasti formano capsule di tessuto fibroso molto sottile, di spessore variabile e non aderente attorno al materiale perché il corpo tenta di isolarsi dall'impianto estraneo (Nicolodi et al., 2004; Hench et al., 1993). L'allumina e la zirconia furono i primi ceramici sfruttati con successo in applicazioni mediche: esibiscono stabilità a contatto con i fluidi corporei e sono usate per riparare tessuto duro in forma non porosa. Solamente l'allumina è stata usata in forma porosa per riparare tessuto osseo. Deve avere alta purezza (99.5%), alta densità (≥ 3 g/cm³) ed essere a grana fine (dimensioni dei grani < 7 μ m) per dimostrare buona resistenza a flessione e alta resistenza a compressione. I ceramici a base di zirconia hanno una tenacità a frattura più alta ma l'applicazione in campo ortopedico rimane problematica (Wang, 2007).

1.4.2 Ceramici Bioattivi

I ceramici bioattivi racchiudono i biovetri, le vetroceramiche e l'idrossiapatite e manifestano una reazione positiva all'interfaccia con il tessuto ospite.

Hench introdusse un indice per misurare il livello di bioattività, cioè la velocità di sviluppo di legame tra l'impianto e il tessuto circostante. Corrisponde a:

$$\text{Bioactivity Index (IB)} = \frac{100}{t_{0.5bb}}$$

dove ($t_{0.5bb}$) è il tempo necessario a legare più del 50% dell'interfaccia all'osso. A partire dall'indice di bioattività appena introdotto, si distinguono:

- 1) Materiali bioattivi di classe A con valori di IB superiori a 8: sono considerati materiali osteoinduttivi e osteoconduttivi e si legano sia a tessuto molle che a tessuto duro; il più famoso esempio è il biovetro 45S5
- 2) Materiali bioattivi di classe B con valori di IB inferiori a 8 ma maggiori di 0: sono considerati solo osteoconduttivi; ne sono un esempio l'idrossiapatite sintetica (HA) e il tricalciofosfato(β -TCP)

La HA sintetica è un fosfato di calcio di formula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ con (Ca/P=1.667), è molto simile al minerale osseo ed è ampiamente usato come filler, sapziatore e innesto osseo. Può essere preparata sia in forma densa che macroporosa. La forma porosa di HA è osteoconduttiva e riassorbibile nel tempo ma il tempo di degradazione è lungo (Vuola, 2001). La forma non porosa o densa è considerata non biodegradabile per la sua velocità di degradazione estremamente bassa che porta ad avere meno sviluppo di tessuto osseo per cui la forma porosa l'ha sostituita nella maggior parte delle applicazioni mediche.

I vetri bioattivi sono materiali amorfi a base di silice che risultano biocompatibili, osteoproduttivi, osteoconduttivi e osteoinduttivi. Il processo di reazione tra questi vetri e i fluidi fisiologici ha come risultato la formazione di uno strato di idrossiapatite carbonata (HCA) all'interfaccia osso/vetro. Questo strato è simile in composizione e struttura alla componente inorganica del minerale dell'osso e si può formare un forte legame senza formazione di tessuto fibroso. Sono considerati inoltre materiali biodegradabili anche se la loro velocità di degradazione è dipendente dalla composizione chimica del vetro e dalla superficie specifica coinvolta che sono influenzate dalla taglia delle particelle (specialmente quando sono usati in polvere) e dalla morfologia (se sono usati come scaffolds).

Il primo biovetro 45S5 (Bioglass®) introdotto da Hench consiste, come detto, di un reticolo silicatico $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ e fu prodotto da un processo basato sulla fusione con un contenuto massimo di silice del 60% molare. Altre polveri di vetro bioattivo furono poi prodotte nel sistema ternario $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ con tecnica sol-gel; queste risultano più bioattive e si riassorbono più velocemente dei vetri prodotti per fusione formati dagli stessi componenti

a causa della loro superficie specifica più alta derivante dalla loro porosità nanometrica (Jones *et al.* 2006). Usando la tecnica sol-gel, il contenuto di silice può essere portato dal 60 all'85% molare ed è stato determinato che il contenuto di Na₂O non è un componente limitante per la composizione del biovetro (Vallet-Regi, 2001). Nel 1990 un gruppo di ricercatori dell'università di Kyoto dimostrò che i vetri senza P₂O₅ nel sistema binario calce-silice preparati secondo il processo di fusione mostravano bioattività con un massimo contenuto di silice del 65% molare sia *in vitro* che *in vivo*. La presenza di P₂O₅ non era perciò necessaria perché il vetro risultasse bioattivo anche con alti contenuti di silice: la superficie vetrosa infatti assorbe gli ioni fosfato direttamente dai fluidi corporei e anzi la P₂O₅ pregiudica la bioattività iniziale a causa della formazione di uno strato amorfo di calcio fosfato. Gli ioni fosfato inoltre aumentano l'interconnessione del reticolo isolando i cationi calcio dal reticolo silicatico e riducendo la velocità di dissoluzione del vetro e la bioattività. Altri ricercatori hanno preparato tramite tecnica sol-gel dei vetri nel sistema calce-silice con un contenuto di silice fino al 90%; in particolare Sarvanapavan e Hench mostrarono che il sistema CaO-SiO₂ 70-30 è ugualmente bioattivo rispetto al 45S5 e al 58S, altro biovetro nel sistema ternario CaO-P₂O₅-SiO₂, derivati da processi di fusione. E' inoltre stato affermato che la composizione binaria CaO-SiO₂ 70-30 ha il più alto tasso di bioattività paragonata ad altre composizioni nel sistema calce-silice.

Il principale svantaggio dei vetri bioattivi è che possiedono generalmente bassi valori di tenacità a frattura e da qui povera resistenza meccanica, specialmente nella forma porosa: in situazioni di carico applicato le applicazioni sono perciò limitate. Una prima significativa modificazione del trattamento termico al fine di ottenere particelle cristalline disperse nella matrice vetrosa bioattiva portò allo sviluppo delle vetroceramiche Ceravital® e Bioverit® a base di Apatite e di Apatite/wollastonite(A/W), tutte classificate con bioattività A. La vetroceramica A/W è prodotta tramite cristallizzazione parziale della matrice vetrosa che avviene dopo aver riscaldato in maniera prolungata il vetro bioattivo per promuovere la nucleazione dei cristalli a circa 870-900°C. Le vetroceramiche A/W mostrano resistenza a flessione più alta dei vetri bioattivi a causa dell'unione delle fasi apatitiche rinforzate dalla β-wollastonite(CaSiO₃), fattore che si crede anche la ragione dell'aumentata resistenza a frattura che le rende candidati più adatti alle applicazioni sotto carico. Si crede che la presenza della microstruttura cristallina prevenga la propagazione di cricche estese, facendole deviare e ramificare e quindi aumentando la resistenza all'accrescimento della cricca.

1.4.3 Ceramiche riassorbibili

I ceramici riassorbibili sono ceramici degradabili che si dissolvono nel tempo dopo l'impianto e offrono spazio di crescita a nuovo tessuto, eliminando progressivamente ogni interfaccia tra il biomateriale e il tessuto adiacente. Possono essere ulteriormente usati come scaffolds per la somministrazione di farmaci e di cellule. Il tricalciofosfato (β-TCP) è un esempio di biomateriale riassorbibile ed è stato considerato per le applicazioni di ingegneria tessutale a

causa delle sue interessanti proprietà osteoconduttive e osteoinduttive. Per questo gruppo di materiali è importante che la degradazione avvenga alla stessa velocità con cui il tessuto ospite rigenera. E' inoltre importante che mantengano la resistenza meccanica e la stabilità dell'interfaccia durante il processo degradativo. Anche questi ceramici hanno applicazioni limitate a causa delle povere proprietà meccaniche che esibiscono dopo la manifattura e la sensibilità alla frattura fragile mentre la velocità di degradazione è dalle 3 alle 10 volte più alta dell'Idrossiapatite (Hutmacher *et al.*, 2007). Si è pensato che una miscela di HA e β -TCP in differenti rapporti possa combinare la bioattività del TCP e l'integrità meccanica dell'HA in materiali compositi noti come Calciofosfati Bifasici (BCP): questi sono stati usati come riempitivo in biomateriali compositi. (Rahaman *et al.*, 2011).

In Tabella 2 si riportano le composizioni dei principali vetri bioattivi: come si può notare oltre al sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ del 45S5 sono bioattivi: il 13-93, basato sulla composizione del precedente con modificazioni in MgO e K_2O , come anche il 6P53B; il 70S30C ha un sistema ridotto a Calce-Silice; i vetri borati 13-93B1 e 13-93B3; vetri come $\text{P}_{50}\text{C}_{35}\text{N}_{15}$ aventi P_2O_5 come formatore di reticolo e CaO e Na_2O come modificatori. Oltre a queste esistono molte altre formulazioni e in particolare molte altre vetroceramiche, tra tutte il Ceravital® e le vetroceramiche A/W, aventi cioè come costituenti wollastonite e apatite³

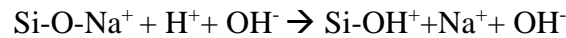
Composizione (wt%)	45S5	13-93	6P53B	58S	70S30C	13-93B1	13-93B3	$\text{P}_{50}\text{C}_{35}\text{N}_{15}$
Na_2O	24.5	6.0	10.3	0	0	5.8	5.5	9.3
K_2O	0	12.0	2.8	0	0	11.7	11.1	0
MgO	0	5.0	10.2	0	0	4.9	4.6	0
CaO	24.5	20.0	18	32.6	28.6	19.5	18.5	19.7
SiO_2	45.0	53.0	52.7	58.2	71.4	34.4	0	0
P_2O_5	6	4.0	6.0	9.2	0	3.8	3.7	71.0
B_2O_3	0	0	0	0	0	19.9	56.6	0

Tabella 2: Riassunto delle principali composizioni di vetro bioattivo⁴

1.5 Meccanismo di formazione del legame tra biovetro e tessuto osseo

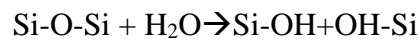
Il legame tra il biovetro e il tessuto ospite, come detto, è dovuto alla formazione di uno strato di Idrossiapatite carbonata, detto HCA, sulla superficie del vetro in contatto con i fluidi corporei. Quest'ultimo risulta legato agli strati di fibrille di collagene prodotti dagli osteoblasti presenti all'interfaccia. La formazione dello strato di HCA avviene per mezzo di una sequenza di reazioni chimiche all'interfaccia che è possibile suddividere in cinque fasi:

1) Durante la prima fase si ha il rapido scambio degli ioni Na^+ e Ca^{2+} del vetro con gli ioni H^+ e H_3O^+ presenti in soluzione. Ciò provoca l'idrolisi della silice presente nel vetro e la formazione di gruppi Silanolicci Si-OH secondo la seguente reazione:



Va osservato che il pH della soluzione aumenta in questa fase a causa del fatto della sostituzione di Idrogenioni con cationi in soluzione.

2) Nella seconda fase del processo il reticolo di silice viene attaccato a causa della crescente concentrazione di ioni OH^- . Il legame Si-O-Si si rompe e si forma $(\text{SiO}_4)^{4-}$ che evolve poi in $\text{Si}(\text{OH})_4$ solubile:



3) In seguito avviene la condensazione e la ricombinazione dei gruppi Si-OH in Si-O-Si, determinando uno strato superficiale ricco in silice ma povero di cationi alcalini e alcalino terrosi.

4) Gli ioni Ca^{2+} e PO_4^{3-} presenti in soluzione migrano verso la superficie, formando su di essa un film amorfo costituito da $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ sopra quello di silice.

5) Il film cristallizza per effetto dell'incorporazione di OH^- e CO_3^{2-} dalla soluzione formando uno strato ricco di idrossiapatite carbonata (HCA)

I processi biologici che determinano il legame tra il vetro bioattivo e il tessuto osseo ospite avvengono in seguito alla formazione dello strato di HCA e comportano:

- a) Adsorbimento e desorbimento dei fattori di crescita nello strato di HCA (che stimolano la differenziazione cellulare)
- b) Azione dei macrofagi che agiscono per liberare i siti superficiali che verranno occupati dalle cellule
- c) Adesione delle cellule staminali sulla superficie bioattiva preparata in precedenza dai macrofagi
- d) Proliferazione e differenziazione delle cellule staminali in osteoblasti
- e) Produzione e mineralizzazione di ECM da parte degli osteoblasti, con ottenimento finale di osteociti maturi
- f) Cristallizzazione della matrice inorganica costituita da calcio fosfato per racchiudere le cellule ossee mature (osteociti, forma quiescente degli osteoblasti che hanno formato la matrice inorganica) in una struttura composita vivente. Crescita di nuovo osso

Evidenze sperimentali hanno messo in luce che il biovetro si lega più rapidamente al tessuto osseo rispetto all'idrossiapatite sintetica e inoltre stimola la crescita di nuovo tessuto osseo lontano dall'interfaccia grazie alla proprietà di osteoconduttività

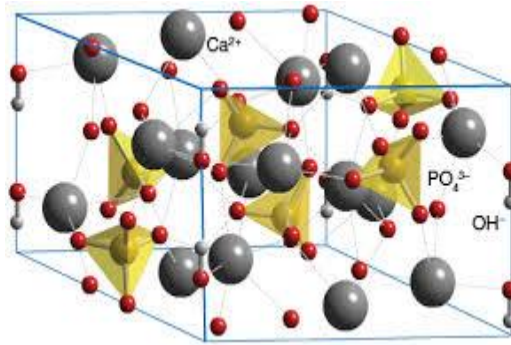


Figura 3: Struttura dell'Idrossiapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

1.6 Vetroceramica e biovetroceramica

I vetroceramici sintetici furono scoperti nel 1953 in maniera accidentale quando un giovane ricercatore della Corning, Stookey, intendendo ricucere un pezzo di silicato di litio vetroso a 600°C , surriscaldò invece il vetro a 900°C , ottenendo un materiale incredibilmente tenace al contrario del fuso vetroso previsto. Era stato così ottenuto il primo vetroceramico artificiale, denominato Fotoceram e noto poi con il nome Pyroceram.

Da quel momento la ricerca su questo campo di materiali innovativi si è sviluppata ampiamente a partire dalla realizzazione alla fine degli anni '50 di radomes adatti a proteggere l'equipaggiamento radar di velivoli e missili in campo aerospaziale, soddisfacendo richieste di omogeneità, bassa costante dielettrica, basso coefficiente di espansione termica, alta resistenza meccanica e all'abrasione.

Il fenomeno fisico che aveva condotto all'involontaria produzione del primo vetroceramico era la cristallizzazione di una particolare miscela di ossidi; i vetroceramici sono infatti prodotti attraverso cristallizzazione controllata di particolari miscele di ossidi vetrosi, generalmente indotta da agenti nucleanti. In un primo momento si forma un vetro con tecniche di manifattura tradizionale, poi l'oggetto è formato, raffreddato e ricotto sopra la temperatura di transizione vetrosa spesso con operazioni multiple. Così in questi trattamenti termici, il componente cristallizza parzialmente al suo interno. Questa cristallizzazione è totalmente differente dalla cristallizzazione spontanea all'interfaccia generalmente non desiderata nella produzione del vetro; la vetroceramica contiene al contrario sempre una fase vetrosa residua e una o più fasi cristalline incorporate nella struttura. La cristallinità può variare dallo 0.5 al 99.5% e più frequentemente tra il 30 e il 70%. E' proprio la ceramizzazione controllata a offrire un materiale con una combinazione di proprietà spesso

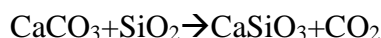
insolita come la trasparenza nel visibile combinata con il basso coefficiente di espansione termica.

In particolare a differenza dei ceramici sinterizzati, la vetroceramica esibisce una spiccata assenza di porosità nonostante bolle o pori si possano sviluppare negli ultimi stadi di cristallizzazione.

In campo biomedico, la vetroceramica è un materiale dalle ottime potenzialità, in grado di offrire miscele di ossidi che si caratterizzano per la loro elevata bioattività e attualmente questi materiali stanno riscuotendo un crescente successo commerciale come nelle già citate Ceravital[®] (devitrite/apatite) e vetroceramiche A/W (Cerabone[®]) oltre al Bioverit[®] (apatite/mica). I loro principali utilizzi sono come riempitivi granulari, vertebre artificiali, scaffolds, spaziatori iliaci, spinali e intervertebrali e impianti dell'orecchio medio. A differenza dei vetri bioattivi che hanno struttura amorfa, le vetroceramiche sono appunto vetri cristallizzati costituiti da una fase amorfa e da una cristallina (spesso di carattere aciculare rinforzante come nelle A/W). La caratteristica comune dei biovetri e dei vetroceramici bioattivi è data dal loro meccanismo di funzionamento che prevede la modificazione superficiale dell'impianto con la generazione di uno strato attivo di HCA. Il vantaggio principale della vetroceramica risiede nella sua maggiore tenacità rispetto al Bioglass[®] e inoltre presentano valori di resistenza a trazione doppi, arrivando fino a 200 MPa. E' questa la motivazione della preferenza di utilizzo della vetroceramica rispetto al biovetro nella realizzazione di impianti ossei destinati a sopportare maggiori sollecitazioni meccaniche. Inoltre i vetroceramici presentano anche altre importanti caratteristiche: una resistenza all'abrasione molto elevata, la possibilità di essere formati e lavorati facilmente attraverso la tecnica PDCs (polymer derived ceramics: ceramizzazione di precursori polimerici) e una porosità che può essere regolata in funzione dell'applicazione finale. Il principale inconveniente è invece costituito dalla riduzione di solubilità e di bioattività indotta dalla parte cristallina rispetto al biovetro, in particolare per il rallentamento indotto sulla crescita di substrato osseo causato dai cristalli e il debole legame impostato con il tessuto. Inoltre la tenacità dei vetroceramici, seppur maggiore rispetto a quella dei vetri, risulta comunque non molto elevata. A causa di queste limitazioni sono poche le composizioni vetroceramiche che possono essere utilizzate in ambito clinico. A questo proposito è opportuno citare la sintesi a metà degli anni '90 di un vetroceramico capace di combinare l'alta bioattività del Bioglass[®] con le buone proprietà meccaniche delle vetroceramiche A/W, il Biosilicate[®], particolare composizione ingegnerizzata per dare luogo a una o due fasi cristalline silicatiche o fosfatiche calcio-sodiche. Nella seguente tesi l'ottimizzazione di processo produttivo di scaffolds vetroceramici ha previsto l'utilizzo di un materiale che risulti adeguato al futuro innesto nel tessuto osseo: In particolare le vetroceramiche adottate nei processi di stampa tridimensionale di questa tesi sono a base di Wollastonite e Diopside di cui si illustreranno le caratteristiche nei prossimi paragrafi.

1.7 Wollastonite

La wollastonite è un silicato di calcio, di composizione chimica CaSiO_3 e viene generalmente ottenuta dalla reazione della Silice con carbonati o solfati di Calcio :



Questo ceramico viene ampiamente utilizzato in campo industriale poiché possiede interessanti proprietà termiche e meccaniche. Una delle principali applicazioni della wollastonite consiste nella realizzazione di componenti destinati all'isolamento termico; infatti essa presenta un punto di fusione attorno a 1540°C e inoltre mantiene inalterate le sue proprietà fisiche fino a 1100°C . Viene impiegata come riempitivo all'interno delle materie plastiche per incrementare stabilità termica e dimensionale e resistenza meccanica. La wollastonite è bioattiva e biodegradabile e ciò consente il suo sfruttamento in ambito biomedicale per la realizzazione di vari tipi di impianti. Nello specifico manifesta maggiore bioattività rispetto all'idrossiapatite, poiché risulta costituita da silicio: infatti il rilascio degli ioni silicio a causa delle reazioni che avvengono tra la wollastonite e i fluidi biologici influenza il ciclo cellulare degli osteoblasti e favorisce la generazione di nuovo tessuto osseo come nel caso dei biovetri. L'impiego della wollastonite presenta però lo svantaggio dell'eccessiva velocità di dissoluzione che può compromettere le proprietà meccaniche degli impianti e ostacolare la generazione del nuovo tessuto. Tuttavia questo inconveniente può essere ovviato tramite lo sviluppo di materiali compositi che affianchino alla wollastonite costituenti più stabili come l'apatite o il diopside.

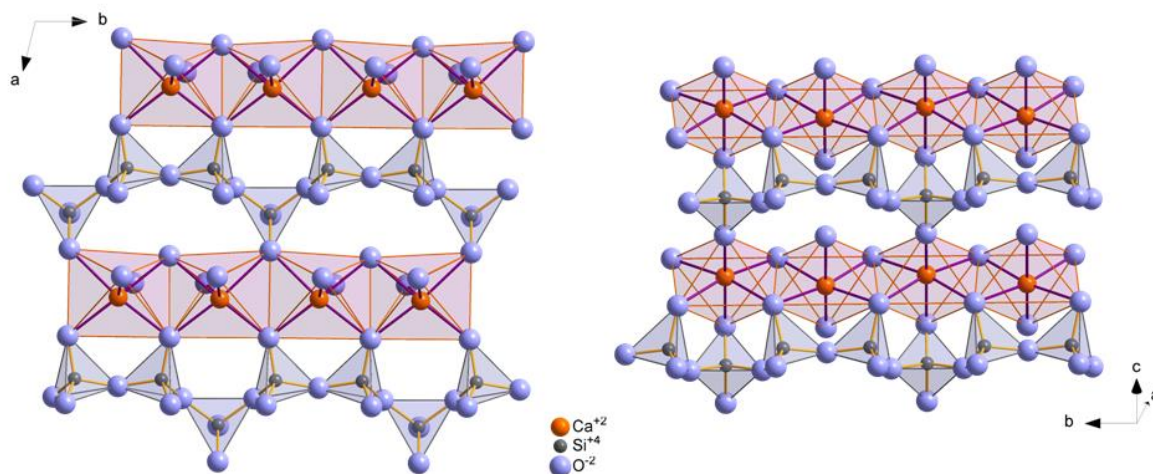


Figura 4: Struttura della Wollastonite(CaSiO_3)⁶

1.8 Diopside

Il diopside è un pirossene, cioè una catena singola di inosilicati, di struttura $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. Questo ceramico viene generalmente prodotto mediante sinterizzazione di polveri. Questo processo, sebbene sia il metodo di sintesi più semplice, richiede temperature di trattamento

superiori ai 1300°C e lunghi tempi di reazione. Metodi alternativi sviluppati di conseguenza prevedono l'impiego delle tecniche sol-gel e di processi di coprecipitazione (Nonami e Iwata).

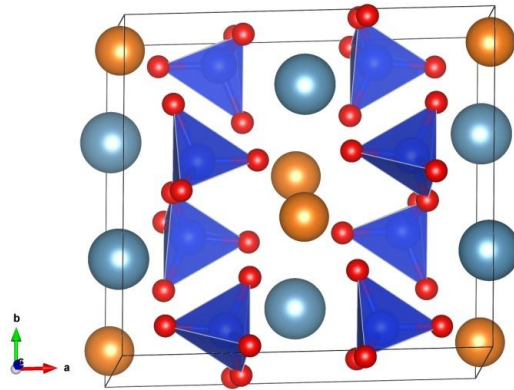


Figura 5: Struttura del diopside: in azzurro il calcio, in arancio il magnesio, mentre i tetraedri blu sono le unità di silice⁷

Il diopside può essere impiegato in diverse applicazioni come l'immobilizzazione di scorie radioattive e la realizzazione di componenti sigillanti nelle celle a combustibile. L'utilizzo principale però è nell'ingegneria tessutale poiché è biocompatibile, biorisorbibile e bioattivo. Infatti il diopside appartiene al gruppo dei ceramici silicatici come la wollastonite e possiede la capacità di rilasciare ioni silicato in concentrazioni che favoriscono la crescita e la proliferazione degli osteoblasti. Oltre alle buone caratteristiche di bioattività questo materiale presenta anche ottime proprietà meccaniche grazie alla presenza degli atomi di Magnesio. Diversi ricercatori sono riusciti a produrre scaffolds in diopside caratterizzati da resistenza a compressione e stabilità meccanica superiore rispetto a quella degli scaffolds in biovetro o in sola wollastonite. La forza del legame tra diopside e tessuto osseo raggiunge inoltre valori eccezionali pari a 300 MPa. L'unico ostacolo all'utilizzo di questo ceramico è rappresentata dalla scarsa velocità di riassorbimento che può rallentare la generazione di nuovo tessuto osseo. Questa limitazione spinge quindi all'impostazione di un materiale composito con altre fasi caratterizzate da elevate velocità di riassorbimento e in questo senso la wollastonite costituisce un valido candidato allo scopo.

Capitolo 2

Stampa 3D di materiali ceramici

La fabbricazione degli scaffolds può essere realizzata mediante una grande varietà di tecniche e la scelta del processo di produzione dipende dal tipo di biomateriale usato e dalle sue proprietà chimiche. Una delle tecnologie più semplici è la sinterizzazione, processo che consente di ottenere componenti tramite la compattazione di polveri in un trattamento termico adeguato. Altre tecnologie consistono nel rivestimento di strutture spugnose polimeriche e successiva sinterizzazione oppure nel *gel-casting*, cioè gelificazione di miscele ceramiche e colata all'interno di stampi sempre seguita da essiccazione e sinterizzazione. Il ruolo dominante all'interno della produzione di bioceramici sottoforma di scaffolds è comunque rivestito dalle tecniche di rapid prototyping, detta anche manifattura additiva o stampa tridimensionale.

La stampa tridimensionale o manifattura additiva (AM) di materiali ceramici è ottenuta oggi attraverso una classe di tecnologie piuttosto diversificata e che sta ottenendo crescente interesse nella ricerca scientifica. Nelle diverse tecniche il principio di formatura è lo stesso: a partire da un modello di progettazione virtuale un componente è formato direttamente tramite l'aggiunta di materiale in forma di strati sovrapposti e successivi. L'idea è in netta contrapposizione con la tecnologia di formatura sottrattiva di materiali più tradizionale (ad esempio la tornitura o l'estrusione) anche se la tecnica non esclude eliminazione di parti in eccesso. Il vantaggio più rilevante che la tecnologia additiva offre è lo svincolamento del processo di formatura dalla forma dell'oggetto da produrre; non è più cioè necessario adattare il processo di formatura alla particolare morfologia del prodotto.

La materia prima è fornita al processo di formatura sotto forma di polvere/granulato o pasta/sospensione, cioè in uno stato ottimizzato per la deposizione a strati successivi (*layer by layer*). Durante il processo il materiale è usato per costruire l'oggetto ed è contemporaneamente convogliato in assetto tale da possedere le proprietà fisiche finali volute o almeno una resistenza meccanica sufficiente per essere trasferito alle lavorazioni successive.

La motivazione iniziale per lo sviluppo delle tecnologie additive era basata sulla volontà di minimizzare il tempo di messa in vendita dei nuovi prodotti, riducendo il lasso di tempo tra progettazione, test e realizzazione. Se però negli anni '80 e '90 la priorità era data alla flessibilità nel design e nella disponibilità di programmi grafici rapidi, oggi uno dei principali obiettivi è l'ottenimento negli oggetti stampati di proprietà meccaniche soddisfacenti e la loro costanza nel tempo.

2.1 Strutture porose e Scaffolds

I componenti ceramici generati attraverso la manifattura additiva possono essere distinti in componenti densi monolitici e in componenti porosi a seconda delle loro caratteristiche fisiche macroscopiche e della loro distribuzione strutturale. Non tutte le tecniche di stampa tridimensionale sono in grado di realizzare ogni tipo di componente e vi sono limitazioni sia per quanto riguarda il grado di porosità ottenibile sia rispetto alle dimensioni massime con cui le diverse tecniche possono operare in quanto spesso non si è in grado di lavorare con dimensioni superiori a un certo limite o con strutture sotto un certo livello di porosità.

La maggior parte delle tecniche di stampa 3D applicate con successo nella manifattura di ceramici è stata adoperata per fabbricare strutture porose (per esempio scaffolds per applicazioni biomediche, filtri o strutture leggere reticolari). Il buon esito della stampa non è dovuto solamente alla sua potenzialità di minimizzare la porosità strutturale e ottenere buone proprietà meccaniche ma anche al fatto che una certa quantità di porosità residua nella parte solida ceramica dello scaffold può essere al contrario programmata per soddisfare i requisiti biomedicali.

La manifattura additiva inoltre consente la produzione di architetture dalla forma complessa con un preciso controllo delle dimensioni, della forma e della quantità di porosità che non è ottenibile da altre tecnologie oggi usate per la fabbricazione di strutture con macroporosità: spesso infatti le tecnologie sviluppate per strutture porose sottili hanno difetti nel processare componenti più estese e viceversa tecnologie adatte a fabbricare parti dense e compatte possono incontrare molte difficoltà nel formare geometrie altamente porose e fini.

2.2 Tecnologie dirette e indirette

Tra le tecniche di stampa 3D per ceramici è opportuno sottolineare la differente natura delle:

-tecniche **dirette**: tecniche in cui il materiale è direttamente depositato nella posizione finale dando la forma desiderata. Sono di questo tipo la Direct Inkjet Printing (DIP), deposizione di singole gocce di miscela ceramica, la Direct Ink Writing (DIW) o Robocasting e la Fused Deposition Modeling (FDM) entrambe basate sull'estrusione di filamento polimerico/ceramico

-tecniche **indirette**: tecniche in cui solo il primo strato è direttamente depositato a formare la base mentre le sezioni successive del pezzo sono 'incise' (con tecniche laser, con leganti o altre tecniche) sugli strati seguenti dopo la loro sequenziale deposizione. Per realizzare l'oggetto finale il materiale in eccesso che circonda il pezzo formato dovrà perciò essere rimosso. Fanno parte delle tecnologie indirette la Powder Based 3D printing (P-3DP), compattazione locale con pressione o collanti di strati depositi di polvere ceramica, la

Selective Laser Sintering (SLS) dove l'incisione avviene tramite tecniche laser, la Stereolitografia (SL), basata sulla fotopolimerizzazione localizzata, la Slurry based 3DP (S-3DP), in cui al posto dello strato di polvere diffuso si usa uno slurry ceramico che incrementa l'impaccamento del letto di polvere.

Nelle tecnologie indirette il materiale in eccesso agisce da supporto nei confronti dei layers successivi, consentendo la formazione di strutture con ampie sporgenze mentre le tecnologie dirette richiedono per questi componenti strutture di supporto che possono risultare poco pratiche o farraginose da realizzare e da rimuovere. D'altra parte le prime richiedono la rimozione del materiale in eccesso in forma di polvere, liquido, o pezzi solidi che può risultare di grande complessità per determinate geometrie. Sono però più veloci perché il materiale è depositato in uno strato unico su cui poi verrà inscritto la sezione trasversale desiderata; nel caso della stampa diretta invece il materiale è depositato solamente in specifiche posizioni e solitamente in sequenza.

Inoltre per la tecnologia diretta, le strutture possibili da realizzare, pur seguendo un modello virtuale CAD abbastanza flessibile nel design, devono essere di geometria più semplice, mentre per le tecniche indirette la relativa libertà nelle possibilità di realizzazione senza particolari vincoli geometrici la rende una tecnologia più versatile. Un vantaggio non trascurabile della tecnologia diretta è comunque il possibile utilizzo di sistemi comprendenti più materiali; anche la tecnica indiretta può disporre ma le limitazioni sono molto maggiori: la dispersione di materiale metallico all'interno di un sistema ceramico è per esempio possibile solo sotto una determinata concentrazione.

Nell'ambito della tesi si è deciso di illustrare i risultati ottenuti con due tecniche di stampa tridimensionale differenti per tipologia: la Direct Ink Writing (DIW) o Robocasting, tecnica diretta, e la Stereolitografia, di approccio indiretto. Nei seguenti paragrafi si illustreranno le principali caratteristiche delle due tecnologie, il funzionamento e i principali vantaggi e svantaggi che introducono nel processo di stampa.

2.3 Robocasting

La deposizione diretta di miscele ceramiche è la tecnologia di *additive manufacturing* più usata nella fabbricazione di strutture porose come gli scaffolds. Consiste nell'estrusione attraverso un ugello da siringa di una pasta viscosa ceramica sotto forma di filamento mediante applicazione di un'opportuna pressione allo stantuffo posto all'estremità della siringa. Tramite lo spostamento della siringa sullo stesso piano orizzontale secondo un modello virtuale preimpostato da software apposito è possibile realizzare la morfologia dei diversi layers che formano in successione uno sopra l'altro l'oggetto finale. Al termine della deposizione del singolo strato la siringa trasla perpendicolarmente al piano di una distanza

pari al diametro del filamento estruso in modo tale da consentire la formatura del layer successivo.

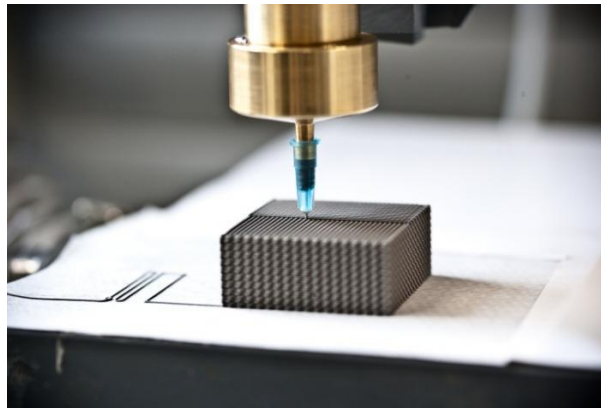
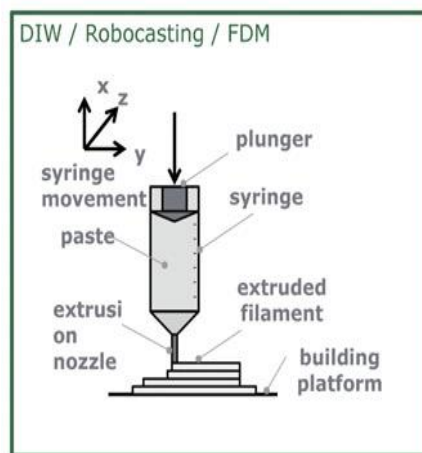


Figura 6: Tecnica di Robocasting o Direct Ink Writing(DIW)⁸⁹

Il controllo delle proprietà reologiche del filamento è essenziale per evitare la deformazione della parte uscente dall'ugello e il ripiegamento dello stesso in particolare in caso di geometria che includa collegamenti a ponte come nella maggior parte dei componenti porosi. La tecnica fu brevettata e sviluppata da Cesarano nei Sandia National Laboratories negli USA sotto il nome di Robocasting. In essa una sospensione ceramica con alta concentrazione di solido subisce la trasformazione da fluido pseudoplastico (in cui la viscosità diminuisce con la velocità di deformazione a taglio) a fluido dilatante (in cui la viscosità aumenta con la velocità di deformazione a taglio) nel passaggio in aria, trasformazione provocata anche da una minima asciugatura della miscela.

2.3.1 Controllo della reologia

L'asciugatura in aria del resto determinerebbe anche un diametro minimo dell'ugello di stampa fissato a 500 μ m per evitare possibili occlusioni dell'apertura. Per superare questo inconveniente, sono stati sviluppati degli inchiostri da stampa 3D che gelificano in maniera reversibile: si comportano come dei gel viscosi quando sono caricati all'interno della stampante ma non appena vengono estrusi lo stress di taglio rompe la struttura del gel e la viscosità scende di diversi ordini di grandezza. Dopo l'estrusione il fluido subisce una rapida gelificazione che aumenta nuovamente la viscosità riportandola ai livelli che aveva prima del contatto con l'ugello in maniera tale da prevenire la deformazione del filamento. Questo tipo di reologia può essere ottenuto tramite una flocculazione controllata della sospensione ceramica in modo da formare un gel (tramite cambi nel pH, modificazioni della forza ionica del solvente, addizione di polielettroliti), oppure usando additivi gelificanti come gel termoreversibili inversi cioè che tornino allo stato liquido se raffreddati e rimangano allo stato

gelificato alle alte temperature. Il controllo del pH costituisce un approccio complesso per gli inchiostri per biovetro a causa della dissoluzione del vetro e il suo rilascio di ioni in acqua ed è perciò difficilmente attuabile. La carbossimetilcellulosa (CMC) in questo senso è stata usata con successo come additivo per disperdere le particelle di vetro e per ottenere il comportamento reologico adatto. Altre possibilità possono essere formulazioni di inchiostro ceramico contenente un legante polimerico (che aumenti la viscosità) e un plasticizzante (che diminuisca la viscosità). Ne sono un esempio il PVB e il PEG che possono essere aggiunti fino al 23 % in peso rispetto alla fase ceramica senza causare difetti nella struttura durante la rimozione seguente. Dimensioni tipiche degli ugelli delle siringhe sono dai 100 ai 1000 μm e dopo asciugatura il materiale possiede un'alta densità al verde (fino al 60% rispetto alla densità del materiale bulk) che consente quindi una quasi completa densificazione durante la sinterizzazione successiva.

2.3.2 Applicazioni bioceramiche del Robocasting

Anche per questo metodo di fabbricazione gran parte della ricerca si è concentrata nella formatura di bioceramici in strutture porose sotto forma di scaffolds. Genet et al. hanno modellizzato la resistenza a compressione di scaffold porosi in idrossiapatite, dimostrando una diminuzione di quest'ultima all'aumentare della spaziatura del reticolo tenendo costante il diametro delle colonne strutturali mentre Franco et al. hanno formulato un inchiostro contenente un gel termo reversibile che ha bassa viscosità a bassa temperatura di estrusione e subisce una rapida gelificazione dopo la deposizione in un bagno di olio a 60°C; hanno prodotto scaffolds in idrossiapatite, tricalciofosfato e calcio fosfato bifasico trovando che la porosità nelle strutture varia in un ampio range tra il 5% e il 40 % al crescere del contenuto di gel termo reversibile mentre la resistenza a flessione diminuisce da 25 a circa 2 MPa. Miranda et al. hanno prodotto scaffolds con il 39% di porosità totale e il 15% di microporosità strutturale e hanno studiato le modalità di frattura sotto compressione unidirezionale; la resistenza a compressione di questi scaffolds era di 50 MPa e in uno studio simile questo valore raddoppiava dopo due settimane di immersione in un liquido simulante i fluidi corporei. Fu et al. hanno prodotto scaffolds in biovetro particolarmente resistenti con colonne strutturali densificate completamente di 100 μm di diametro e una porosità totale del 60%. È interessante notare come tramite il Robocasting sia possibile ottenere scaffolds porosi aggiungendo un componente porogeno nella pasta ceramica: in questo senso Dellinger et al. hanno aggiunto microsfele di PMMA all'inchiostro e hanno prodotto scaffolds a tre livelli di porosità, macropori(100-600 μm) ottenuti tramite controllo della spaziatura delle colonne, micropori(1-30 μm) dati dall'inclusione delle microsfele di PMMA e sub micrometrici (<1 μm) a causa di una sinterizzazione incompleta. Un'altra potenzialità di questa tecnica consiste nell'usare ugelli di estrusione che permettano la fabbricazione di sezioni trasversali di

geometria diversa dalla circolare standard come la quadrata, l'esagonale e dalle più diverse forme arrivando a precisioni micrometriche oppure anche filamenti cavi.

2.3.3 Confronto con le tecnologie powder-based

Gli scaffolds prodotti tramite DIW possiedono generalmente migliori proprietà meccaniche rispetto a scaffolds prodotti con tecnologie powder-based e si può affermare che la tecnica P-3DP forma componenti che hanno resistenze fino a un ordine di grandezza inferiori rispetto ai prodotti DIW a pari porosità (Zocca, 2015). Appare corretto giustificare l'osservazione con la diversità di microporosità nelle strutture degli scaffolds: le parti prodotte con P-3DP hanno in generale un alto livello di porosità residua mentre i processi liquid-based (come il Robocasting o la SL) danno luogo a componenti quasi completamente densi dopo sinterizzazione. I granuli sinterizzati dopo P-3DP possiedono infatti solo colli di sinterizzazione mentre le strutture prodotte con DIW possono essere sinterizzate a densità molto più elevate nonostante la densificazione completa non avvenga nemmeno in questo caso (permanendo il 15% di microporosità residua). Come detto in precedenza questa quantità di porosità strutturale può essere desiderabile in applicazioni specifiche come quelle dell'ingegneria tessutale anche se condiziona pesantemente le proprietà meccaniche.

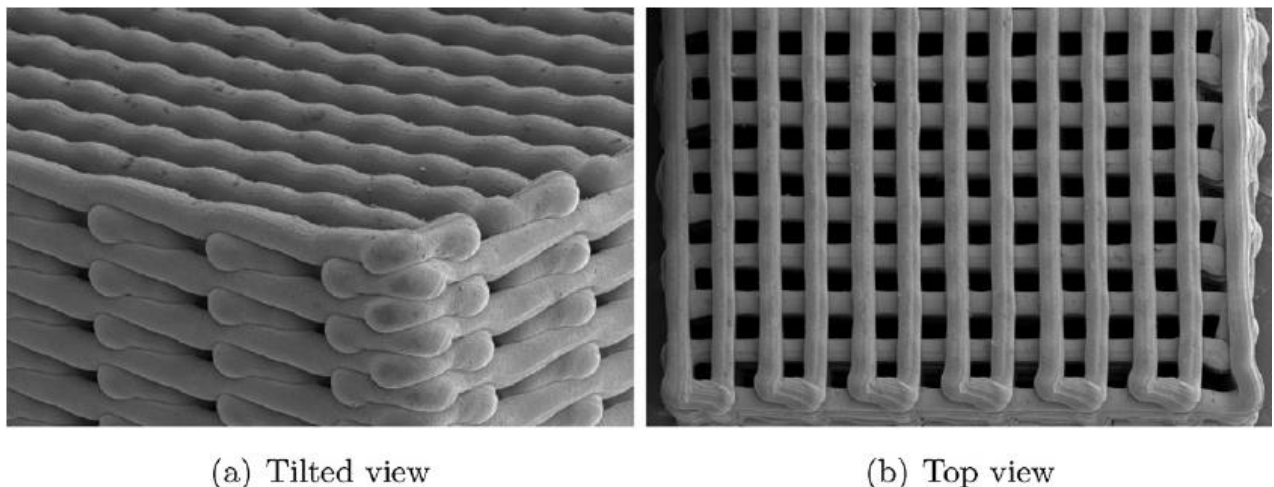


Figura 7: Vista laterale e superiore di uno scaffold in bioceramico prodotto tramite Robocasting¹⁰

2.4 Stereolitografia (SL)

Nella tecnica della stereolitografia per ceramici si realizza la fotopolimerizzazione di una resina liquida polimerica additivata con particelle ceramiche similmente alle altre tecnologie indirette di additive manufacturing secondo il metodo *layer-by-layer*, cioè sulla deposizione successiva di strati e all'incisione della singola sezione trasversale dell'oggetto da formare.

Una volta polimerizzato grazie a una sorgente di luce ultravioletta LED, il fotopolimero costituisce una matrice indurita attorno alle particelle ceramiche e conferisce coesione al componente verde. Infatti il *curing* ha luogo dopo polimerizzazione ionica o radicalica grazie a eccitazione ottica delle molecole di iniziatore fotosensibile. La tecnologia di stampa più comune all'interno della stereolitografia è basata sul *digital light processing* (DLP) che dimostra caratteristiche di risoluzione superiori rispetto ad altri processi di stampa 3D. Si tratta di una tecnica di proiezione a maschera dinamica contenente una sorgente di proiezione LED e un sistema di milioni di microspecchi (DMD-chip). Grazie ad esso, può essere creata un'area di stampa di 1920×1200 pixel. Poiché ciascuno specchio può essere comandato separatamente, la maschera ottica è direzionabile in termini di geometria e tempo di esposizione alla luce. Questa tecnica consente un *curing* di tipo selettivo di alta precisione. La piattaforma di costruzione viene prima tarata sul contenitore della resina in modo da selezionare il corretto spessore di strato di resina da polimerizzare. Poi avviene l'esposizione selettiva alla luce attraverso un vetro trasparente a partire dal primo strato e una volta polimerizzato, lo strato solidificato è separato dal contenitore di resina sollevando la piattaforma di costruzione. La ripetizione iterativa di questi passaggi consente la stampa completa dallo strato inferiore a quello superiore dell'intero oggetto.

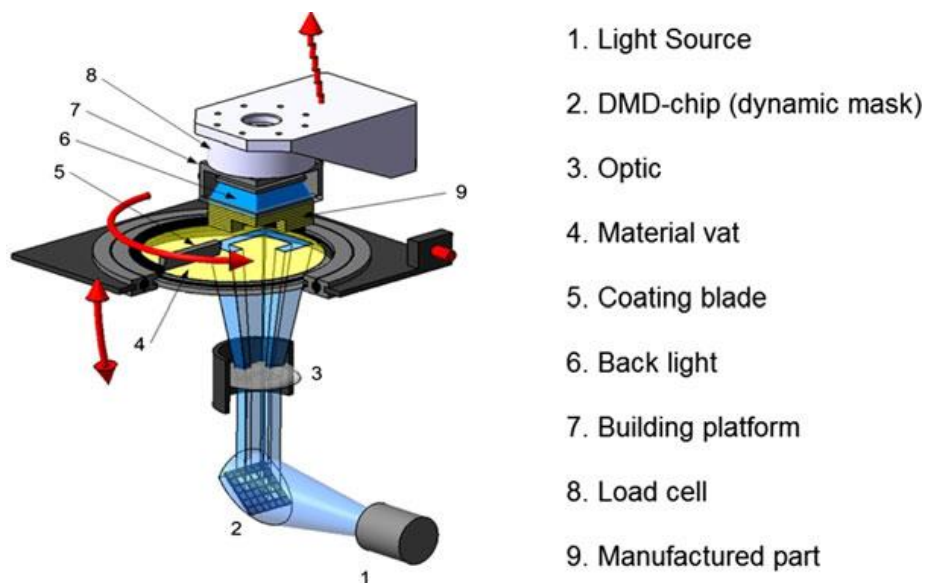


Figura 8: schema di funzionamento della stampante SL¹¹

Reazioni chimiche come le ricombinazioni di catena o l'adsorbimento di ossigeno nelle aree non esposte alla luce consentono la formazione di spigoli netti di materiale solidificato. La fase organica sarà successivamente eliminata attraverso un appropriato trattamento termico, infine la sinterizzazione del verde darà le proprietà volute al manufatto ceramico.

Una tipica composizione della resina include:

1. una soluzione monomerica destinata a polimerizzare
2. un fotoiniziatore
3. un eventuale additivo assorbitore di luce per ridurre la possibilità di inspessimento eccessivo della struttura a causa dell'assorbimento delle componenti di luce che ha subito *scattering*
4. additivi di dispersione e solventi della polvere ceramica;

la sua concentrazione è solitamente variabile tra il 40 e il 60% volumetrico. Il processo consente l'utilizzo di vari monomeri: i più comuni sono gli acrilati (esteri che contengono gruppi vinilici legati direttamente al carbonio carbonilico) e i metacrilati e per le applicazioni biologiche anche i vinil-esteri sono adatti, dimostrando elevata biocompatibilità.

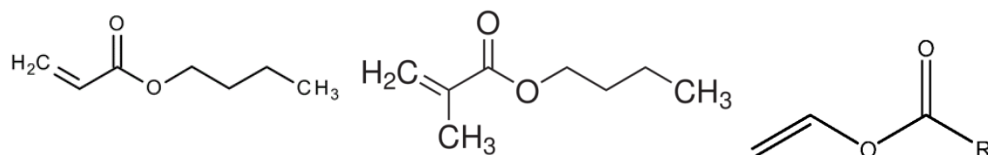


Figura 9: Da sinistra monomero butilacrilato, monomero butilmetacrilato e monomero vinilestere generico

Contrariamente alle tecniche AM *powder-based*, nella stereolitografia il materiale che circonda la parte formata è liquido e quindi non è in grado di fornire alcun sostegno all'oggetto da formare: per questo, a seconda della specifica geometria del componente, si costruiscono strutture di supporto insieme all'oggetto destinate a essere rimosse in un secondo momento. Grazie alle alte densità al verde ottenute e al possibile uso di particelle ceramiche di taglia fine, la stereolitografia permette la produzione di parti ceramiche quasi completamente dense dopo il trattamento di sinterizzazione. Ci sono differenti soluzioni tecniche disponibili sul mercato per il processo SL. Lithoz (Lithoz GmbH, Vienna, Austria) segue una disposizione secondo la quale la parte costruita non è completamente immersa nella resina liquida di partenza ma montata alla rovescia sul ripiano di deposizione e immersa in un sottile strato di slurry depositato in una vaschetta di vetro. Il grande vantaggio di questa disposizione è la piccola quantità di slurry richiesta nella costruzione dell'oggetto finale.



Figura 10: Stampante stereolitografica e struttura porosa ottenibile¹¹

2.4.1 Fotopolimerizzazione

Due tipologie di fotopolimeri sono commercialmente rilevanti:

- Fotopolimeri radicalici-acrilati
- Fotopolimeri cationici-epossidici e vinilesteri

La fotopolimerizzazione radicalica fu la prima a essere commercializzata; queste resine erano a base di acrilati. Gli acrilati formano lunghe catene una volta che il foto iniziatore ha attivato la reazione di polimerizzazione, costruendo la molecola linearmente aggiungendo segmenti di monomero in successione. La reticolazione avviene tipicamente dopo che le catene sono cresciute sufficientemente da risultare molto vicine le une alle altre. I fotopolimeri acrilati esibiscono alta velocità di fotoreazione (reagiscono rapidamente se esposti all'UV) ma hanno degli svantaggi quali un ritiro notevole e una significativa tendenza a deformarsi e arricciarsi. Oggi sono raramente usati senza gli epossidi o altri elementi fotopolimerici.

I fotopolimeri cationici più diffusi sono appunto gli epossidici nonostante siano disponibili commercialmente anche i vinilesteri. I monomeri di questa specie possiedono degli anelli epossidici che quando reagiscono, si aprono mettendo a disposizione molti siti di possibile legame chimico. L'apertura di anello è nota per conferire minima variazione volumetrica nella reazione perché il numero e il tipo di legami chimici è essenzialmente uguale prima e dopo la reazione. Questo si traduce in un minor ritiro e una minore tendenza alla deformazione dopo la reazione e quasi tutte le resine per stereolitografia hanno oggi una quantità significativa di epossidi all'interno della loro formulazione. La polimerizzazione dei monomeri è una reazione esotermica, con calori di reazione di circa 85 kJ/mol per un monomero acrilato. Nonostante queste grandi quantità di calore sprigionato, è necessario un catalizzatore per iniziare la reazione e questo ruolo è svolto dall'iniziatore. Il meccanismo di reazione è il

seguinte, dove il termine PI indica l'iniziatore, il simbolo $-I\bullet$ la specie radicalica e M il monomero:

$P-I \rightarrow -I\bullet$ (formazione di radical libero)

$I\bullet + M \rightarrow I-M\bullet$ (iniziazione)

$I-M\bullet \rightarrow \rightarrow I-M-M-M-M\dots-M\bullet$ (propagazione)

$\rightarrow I-M-M-M-M\dots-M-I$ (terminazione)

La polimerizzazione termina per ricombinazione (di due specie radicaliche tramite unione), disproporzione (annullamento di una delle due specie radicaliche senza unione) o occlusione (quando i radicali liberi rimangono intrappolati nel polimero solidificato, mantenendo disponibili i siti di reazione ma essendo impossibilitati a reagire con altre specie monomeriche o polimeriche a causa della limitata mobilità nel reticolo).

La fotopolimerizzazione cationica si struttura con lo stesso meccanismo generale della radicalica ma il fotoiniziatore genera un catione che andrà a reagire con il monomero al posto del radicale. Un tipico catalizzatore della reazione di fotopolimerizzazione cationica è un acido di Lewis come il BF_3 . Nella trattazione si è data prevalentemente importanza al primo tipo di polimerizzazione ma si noti che il meccanismo di apertura di anello non dista molto dalla propagazione radicalica degli acrilati.

La maggior parte dei monomeri è polifunzionale o costituita in ogni caso da polioli acrilati in grado di reticolare. Le principali famiglie di oligomeri sono acrilati poliesteri (PEA), acrilati epossidici (EA), acrilati uretanici(UA) e amminici (usati come fotoacceleratori nel sistema di fotoiniziazione) e epossidi cicloalifatici. I produttori di resina forniscono formulazioni pronte all'uso miscelando oligomeri e monomeri con un fotoiniziatore e altri componenti per modificare le velocità di reazione e le proprietà reologiche. Nella pratica, molecole fotosensibili sono spesso usate in combinazione con il foto iniziatore per spostare lo spettro di assorbimento a lunghezze d'onda superiori. In aggiunta degli additivi possono essere mischiati insieme agli iniziatori per ottenere un miglioramento nella solubilità della formulazione. Altri componenti possono facilitare l'applicazione della miscela; per esempio un diluente reattivo è spesso aggiunto per modificare la viscosità della soluzione e partecipa anch'esso alla reazione: i sistemi di fotoiniziazione si configurano quindi come un insieme molto elaborato per offrire una performance ottimale nell'applicazione specifica.

2.4.2 Fotoiniziatori

La concentrazione di iniziatore fotosensibile, la sua tipologia, il tempo e le modalità di esposizione alla sorgente luminosa sono parametri fondamentali nella stampa

stereolitografica, la cui scelta dev'essere accurata e consapevole delle profondità di *curing* ottenibili. Inoltre la lunghezza d'onda della luce emessa dalla sorgente luminosa condiziona le molecole usate per la fotopolimerizzazione della resina. Molte tipologie di radiazione possono essere usate per reticolare i fotopolimeri commerciali (raggi gamma, X, fasci elettronici, UV e in alcuni casi luce visibile) ma nella Stereolitografia le più usate sono la radiazione UV e la visibile.

Il fotoiniziatore infatti se esposto alla radiazione crea specie reattive (radicali liberi, cationi o anioni) e cede l'energia necessaria al monomero per reticolare nello stadio di iniziazione della reazione di polimerizzazione innescando un meccanismo a stadi tramite condensazione o a catena tramite addizioni successive di molecole di monomero. Il fotoiniziatore deve esibire un forte assorbimento della lunghezza d'onda caratteristica emessa dalla luce e subire una fotolisi veloce per generare le specie inizianti con una buona resa quantica (numero di reazioni per fotone assorbito). Gli intermedi di reazione sono o radicali capaci di attaccare il doppio legame vinilico o acrilico, stimolando la polimerizzazione radicalica oppure specie cationiche reattive che possono iniziare reazioni di polimerizzazione tra molecole epossidiche. Tipicamente nella SL i sistemi fotoiniziatori radicalici includono composti che subiscono eccitazione e scissione del legame dopo irradiazione. Questa classe comprende composti carbonilici aromatici noti per subire scissione omolitica del legame C-C dopo esposizione agli UV. Il radicale benzoile è la specie iniziante più importante; i più efficaci iniziatori sono i derivati degli eteri benzoinici, i benzilchetali, idrossialchilfenoni, amminochetoni e ossidi di acilfosfina (Irgacure, Ciba Specialty Chemicals).

Gli iniziatori della fotopolimerizzazione cationica sono stati molto meno studiati anche per la minore disponibilità di specie efficienti. I più importanti iniziatori cationici sono i sali di triarilsulfonio e di diarilodonio.

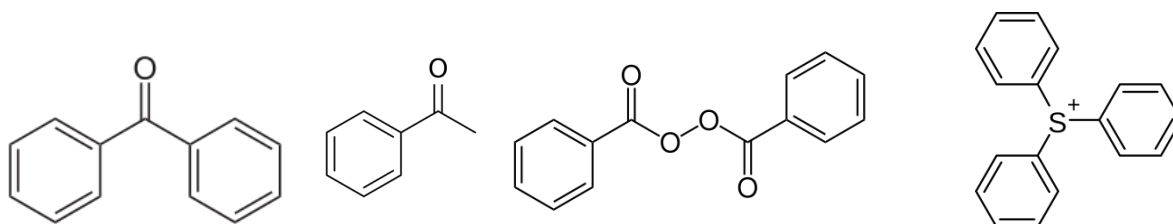


Figura 11: Molecole di Iniziatori Radicalici (Benzofenone, Acetofenone, Perossido di Benzoile) e Cationici (Ione Triarilsulfonio)

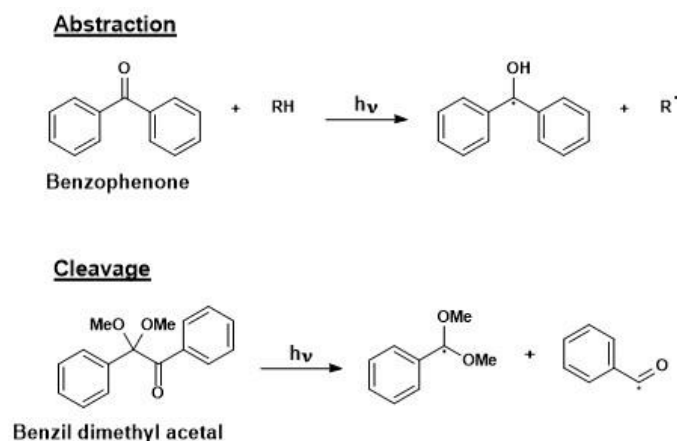


Figura 12: Meccanismo di Iniziazione Radicale per attrazione di atomo di Idrogeno (Abstraction) e per Scissione (Cleavage)¹²

2.4.3 Coloranti e Assorbitori

Il termine assorbitore è qui usato per denotare un composto con assorbimento della luce più elevato rispetto a quello del composto fotopolimerizzabile o dell'iniziatore in miscela e per le miscele usate nella stampa stereolitografica sono quindi preferibili assorbitori con elevata assorbanza nell'UV, in particolare di valore almeno 0.1 tra 300 e 350 nm, dato che queste lunghezze d'onda sono in assoluto le più usate per questa tecnica. E' preferibile che questi componenti siano solubili omogeneamente nella resina e sono usati principalmente derivati del benzotriazolo, del benzofenone, composti del fenilsalicilato e cianoacrilati oltre che ai più comuni pigmenti e coloranti.

La funzione principale dei composti assorbitori è quella di assorbire parte dell'energia fotochimica fornita dai raggi UV, aggiustando e livellando la profondità di penetrazione della luce principalmente lungo l'asse verticale e rendendo così lo spessore dello strato fotopolimerizzato uniforme. Nello stesso tempo parte della luce assorbita dall'assorbitore è convertita in calore e contribuisce all'indurimento della resina.

2.4.4 Requisiti reologici della miscela liquida

Per evitare la deformazione e la frattura fragile durante la rimozione del legante (*debinding*), ridurre il ritiro durante la sinterizzazione e ottenere pezzi ceramici omogenei e densi dopo la sinterizzazione è necessario rendere minima la concentrazione della fase organica nella soluzione. La frazione volumetrica della polvere deve essere almeno lo 0.5 per assicurare un buon debinding e una sinterizzazione adeguata. Purtroppo la viscosità della sospensione deve anche essere la più bassa possibile per garantire un buon rivestimento del monomero liquido nel substrato polimerizzato e quindi indurito.

Una buona omogeneità e una bassa viscosità della sospensione, in contrasto con un'alta concentrazione di polvere ceramica, richiede l'uso di un disperdente. Per ridurre la viscosità può essere inoltre vantaggioso l'uso di un diluente.

La sospensione, come per la miscela usata nel *robocasting*, deve in genere presentare un comportamento reologico di tipo pseudoplastico e la profondità di *curing* dovuta alla polimerizzazione dev'essere abbastanza elevata da evitare lunghi tempi di fabbricazione.

La sospensione deve essere inoltre sufficientemente trasparente alla radiazione UV e la penetrazione della luce condurre a una profondità di *curing* più alta di 0.2 mm. Non bisogna inoltre prolungare i tempi di esposizione del singolo strato alla luce UV per evitare fenomeni di ingrossamento della struttura e eventuale estrema chiusura dei vuoti reticolari specialmente nelle strutture porose degli scaffold (*overexposure*).¹³

2.4.5 Applicazioni ceramiche porose della Stereolitografia

L'utilizzo di questa tecnica è stato sfruttato da molti scienziati per la creazione di ceramiche porosi per svariate applicazioni, grazie soprattutto all'elevata precisione offerta da questa tecnica e alla possibilità di ottenere strutture dense. Kirihara et al. hanno prodotto vari tipi di campioni che possiedono una porosità ordinata, con un valore di porosità totale pari al 75%. Reticoli di YSZ (zirconia stabilizzata da ittria) dai montanti (struts) lunghi e spessi 100 µm e con costante di reticolo di 250 µm sono stati disegnati con la funzione di anodi in celle a combustibile a ossidi solidi. Sono state prodotte anche parti di allumina basate sulla struttura del diamante per applicazioni di cristalli fotonici. In particolare è stata formata idrossiapatite con struttura dendritica avente porosità graduata per applicazioni di ingegneria tessutale. La densità delle strutture varia tra il 95 e il 98% della densità teorica. Chu et al. ha prodotto impianti porosi di idrossiapatite con una porosità prestabilita al 40% e a pori ortogonali, riportando un'alta resistenza a compressione pari a 30 MPa. Chartier et al. hanno fabbricato componenti di allumina con una sospensione ceramica altamente concentrata (60% vol.) in strati depositati sotto i 25 µm. Bian et al. hanno prodotto scaffolds cartilaginei generando in primo luogo uno scaffold poroso in TCP tramite SL seguito da rimozione del legante e sinterizzazione, in seguito simulando una fase cartilaginea tramite *freeze casting* e reticolazione di una sospensione di collagene.

Capitolo 3

Materiali impiegati

All'interno del progetto della tesi di Laurea si sono posti a confronto quattro differenti tipi di materie prime in grado di dare luogo a miscele vetroceramiche:

- 1) Polvere di vetro di taglia inferiore ai 25 μm fabbricata in Germania in grado di formare fasi cristalline di wollastonite e diopside in presenza di idrogenofosfato di sodio ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) in grado di agire come flussante. Questo additivo produce una fase liquida fosfatica che favorisce la cristallizzazione delle fasi desiderate durante la ceramizzazione e successivamente al raffreddamento a temperatura ambiente comporta la formazione di una fase vetrosa all'interno del campione finale. La sua composizione è stata determinata tramite analisi di fluorescenza ai raggi X i cui risultati sono visibili al Paragrafo 4.1.1
- 2) Polvere di vetro di taglia inferiore ai 25 μm fabbricata in Germania in grado di formare fasi cristalline di wollastonite e diopside in miscela eutettica. La miscela eutettica è stata scelta in modo che la temperatura di fusione fosse la più bassa possibile nel processo produttivo. Inoltre questo vetro è stato prodotto senza sodio fosfato in modo da comprendere se questa sostanza svolgesse la funzione di agente mineralizzante nella sintesi della wollastonite e del diopside durante il processo di sintercristallizzazione. L'eutettico tra wollastonite e diopside è costituito dal 40% in peso di wollastonite e dal 60% in peso da diopside. Come il vetro precedente anche questa polvere è stata trattata ai raggi X e ne è stata analizzata la fluorescenza i cui risultati sono visibili al Paragrafo 4.1.14.1
- 3) Polvere di vetro di taglia inferiore ai 25 μm di composizione nota fabbricata nell'Università di Padova **Errore. Il segnalibro non è definito.** in presenza di idrogenofosfato di sodio in grado di formare fasi di wollastonite e diopside in rapporto 1:1 molare. Poiché la composizione chimica della Wollastonite è $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ mentre quella del diopside è $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ si ha che una tale vetroceramica risulta costituita da 3 moli di SiO_2 e 2 moli di CaO per ogni mole di MgO . Come la prima polvere anche a questo vetro è stato aggiunto idrogenofosfato di sodio in proporzione pari al 5% in peso della resa ceramica teorica di tutti gli altri reagenti.

La composizione del vetro teorica è la seguente:

Composizione (wt%)	SiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ HPO ₄
WD	51.58	11.54	32.12	4.76

Tabella 3: Composizione teorica vetroceramico Wollastonite/Diopside con idrogenofosfato di sodio¹⁴

- 4) Polvere di vetro di taglia inferiore ai 25 µm di composizione nota fabbricata nell'Università di Padova in grado di formare fasi di wollastonite e diopside in miscela eutettica La composizione teorica è la seguente:

Composizione (wt%)	SiO ₂	MgO	CaO
WD eutettico	53.98	11.17	34.85

Tabella 4. Composizione teorica vetroceramico Wollastonite/Diopside in miscela eutettica¹⁴

3.1 Robocasting

Nella produzione di scaffolds biovetroceramici tramite stampa tridimensionale che ci si è posti come obiettivo della tesi, la stampa diretta tramite Robocasting è stata effettuata con la stampante PowerWASPEvo della WASP presente in laboratorio.

Si tratta di una stampante molto duttile, in cui è stata installata una siringa per materiali fluidi densi come l'inchiostro formulato per Robocasting al posto del tradizionale estrusore di filamento usato nella tecnica FDM (*fused deposition modeling*).¹⁵

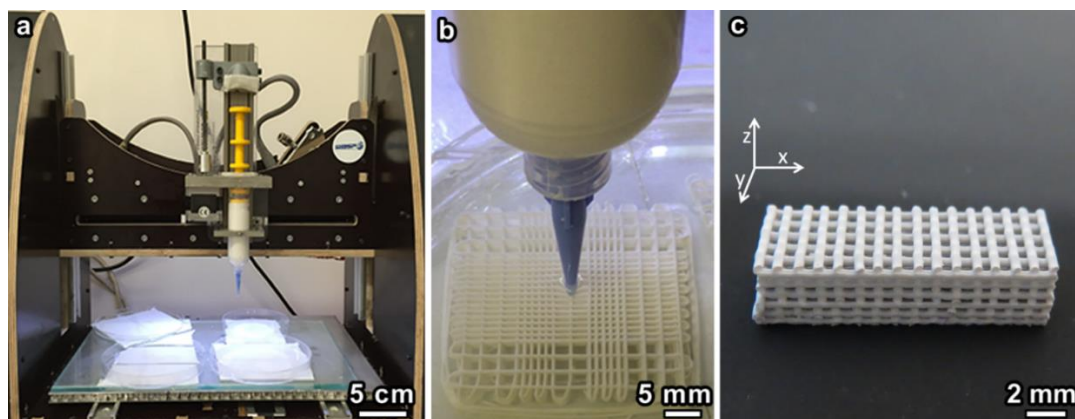


Figura 13: Da sinistra destra: a) visione frontale del blocco estrusore, b) particolare dell'ugello di fuoriuscita dell'inchiostro; c) scaffold ottenibile con il processo Robocasting

La pasta ceramica può essere facilmente caricata all'interno della siringa e al momento della stampa un motore dirige lungo una guida la vite a sinistra della siringa e la testa metallica sopra lo stantuffo spinge il pistone in modo da far fuoriuscire l'inchiostro dall'ugello. Il

percorso seguito dalla siringa risponde ai requisiti di un modello CAD preimpostato tramite software: avviene una deposizione sequenziale di strati costituiti da un filamento a serpentina di inchiostro destinato a formare il reticolo strutturale dello scaffold ceramico. Possono essere montati sull'estremità della siringa due differenti tipi di ugelli di diametro 0.84 mm (Smoothflow® Nordson EFD gauge 18 verde) e 0.41 mm (Smoothflow ®Nordson EFD gauge 22 blu).

3.2 Stereolitografia

Nella tesi si è proceduto, come sottolineato, alla realizzazione di strutture biovetroceramiche porose e al controllo della loro struttura e delle loro proprietà meccaniche.

All'interno della stampa 3D stereolitografica, si è deciso di utilizzare la macchina 3DLPrinter-HD 2.0 fornita dall'azienda RobotFactory S.r.l e disponibile in laboratorio dell'Università.

Nel presente paragrafo se ne illustreranno i principi di funzionamento insieme ai componenti accessori utili al processo di stampa tridimensionale e alla resina fotosensibile.

3.2.1 Stampante 3DL Printer-HD 2.0



Figura 14: Stampante Stereolitografica 3DL Printer HD 2.0 Robotfactory

Il principio di funzionamento della stampante è lo stesso di quella utilizzata dalla azienda austriaca Lithoz citata al capitolo precedente: la stampante può utilizzare diversi tipi di

materiali fotosensibili ed è in grado di innescare per ogni strato la fotopolimerizzazione solo in determinati punti, secondo uno schema fornito da un modello CAD elaborato in precedenza. I files che la stampante può supportare e su cui può effettuare il processo di stampa sono di formato STL e sono stati elaborati con il software di grafica Rhinoceros. I componenti fondamentali da cui è costituita la macchina sono:

- 1) Una vaschetta di vetro dal fondo trasparente che contiene la resina liquida e ne impedisce l'adesione al fondo durante il processo di polimerizzazione
- 2) Una base di costruzione in vetro, sulla quale resta attaccata la struttura in fase di formazione, in grado di compiere movimenti verticali e di consentire la costruzione successiva degli strati della struttura
- 3) Un proiettore di tecnologia LDP che fornisce la fonte luminosa per la fotopolimerizzazione

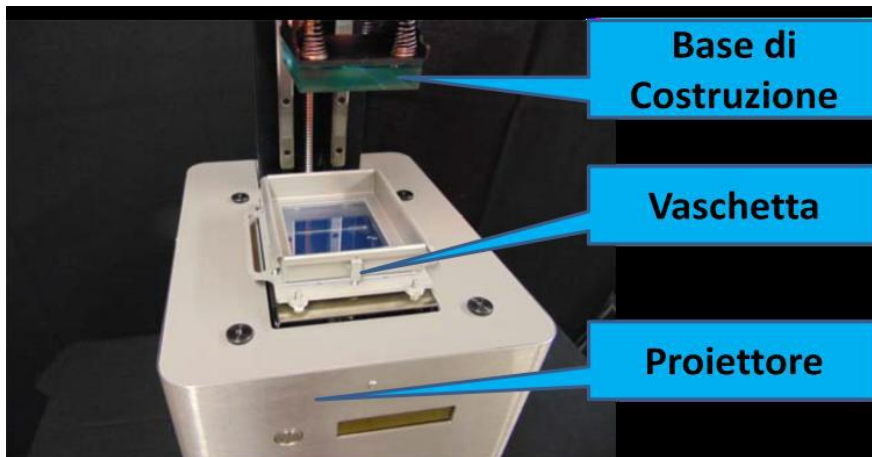


Figura 15: Visione d'insieme dei tre elementi principali che consentono la stampa all'interno della macchina



Figura 16: Proiettore Acer interno alla stampante; la foto è stata scattata una volta rimosso il pannello metallico anteriore

3.2.1.1 Vaschetta

La vaschetta deve soddisfare due importanti requisiti per il corretto funzionamento della stampa tridimensionale stereolitografica:

- 1) deve essere trasparente, in maniera tale da non ridurre l'intensità della radiazione luminosa che va a colpire la resina in essa contenuta
- 2) deve evitare che durante la polimerizzazione la resina aderisca sul fondo e non sulla base di costruzione

Il fondo della vaschetta è perciò in vetro rivestito da uno strato di siligel (PDMS: polidimetilsilossano). Al di sotto vi è posizionata una guarnizione per evitare dispersioni di liquido e garantire la tenuta dell'intero contenitore. La vaschetta è in grado di muoversi durante la stampa e tra uno strato e il successivo durante il processo di stampa compie un'oscillazione che consente il rimescolamento e la conseguente omogeneizzazione della resina.

Come convenuto anche in precedenti tesi sperimentali¹⁶ le dimensioni della vaschetta costituiscono un problema per l'eccessivo dispendio di materiale per un singolo processo di stampa. Si è dunque proceduto a costruire delle vaschette trasparenti in Silicone (PDMS) di dimensioni minori e facilmente appoggiabili al fondo della vaschetta di vetro dopo aver rimosso lo strato di siligel: il principio di funzionamento della stampante è stato quindi mantenuto identico all'originale. Le vaschette per contenere la resina sono state prodotte in laboratorio utilizzando silicone elastomerico Sylgard® (Dow Corning) e relativo catalizzatore per la base della vaschetta mentre silicone ZA-SIL® (Zhermack Industrial) per le pareti esterne.

I componenti sono stati pesati rispettivamente in rapporto 10:1 per la base e 1:1 per le pareti. Le due miscele ottenute sono state vigorosamente mescolate e degasate in pompa a vuoto per rimuovere totalmente l'aria sotto forma di bolle. In un contenitore rettangolare in PMMA opportunamente lavato con etanolo e asciugato si è versata la miscela costituente la base cercando di evitare che la deposizione del silicone generasse bolle d'aria intrappolate nella resina. Le bolle interagirebbero negativamente con la radiazione emessa dal proiettore della stampante favorendo fenomeni di diffrazione e di scattering e non contribuendo a formare una superficie del tutto trasparente come desiderato. Il contenitore è stato posizionato orizzontalmente in forno preriscaldato a 65°C fino a che il silicone raggiungesse omogeneità di livello e uno stato superficiale vischioso. Per fare ciò sono necessari dai 10 ai 15 minuti di permanenza in forno. Raggiunta questa caratteristica, si è appoggiata alla base con una lieve pressione la maschera gialla usata come stampo (Figura 17) e si è versata all'interno la miscela relativa alle pareti. La resina ha aderito quindi alla base già parzialmente indurita e

l'intera struttura è stata posta di nuovo in forno per un'ora e mezza per consentire una completa reticolazione. Il processo è particolarmente delicato nel versamento del silicone costituente le pareti: la base già parzialmente indurita non deve essere contaminata dal nuovo materiale liquido versato per il mantenimento dell'omogeneità e della trasparenza che si vuole infine ottenere. Inoltre è opportuno appoggiare lo stampo nel momento in cui il silicone sia abbastanza indurito da non permettere il collasso dello stampo all'interno del contenitore ma non ancora talmente reticolato da non consentire la penetrazione dello stampo nella resina vischiosa.

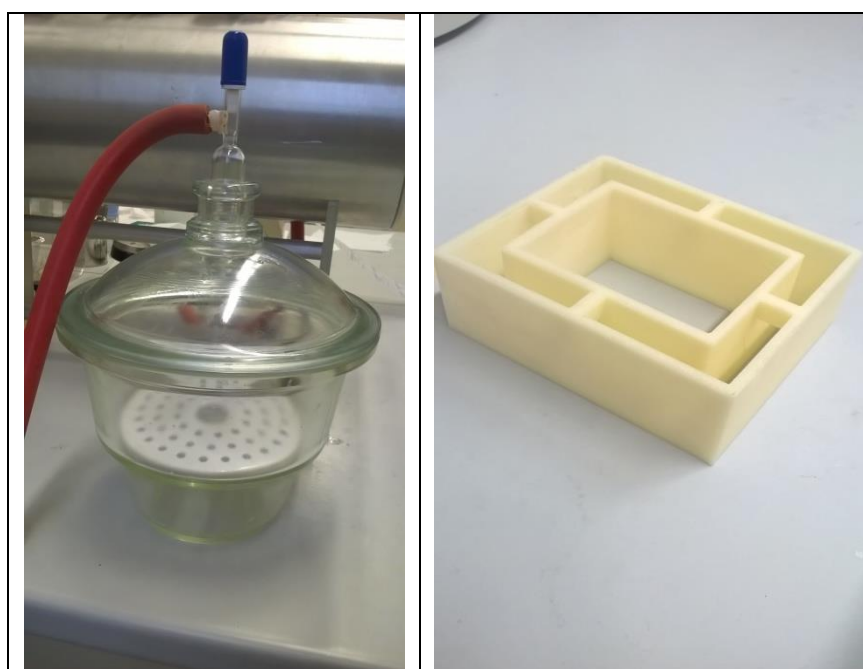


Figura 17: A sinistra: pompa a vuoto usata per degasare la miscela di silicone e catalizzatore; a destra: maschera stampo per colare le pareti della vaschetta

La struttura viene infine estratta dal forno e i bordi vengono tagliati e rimossi dallo stampo fino all'ottenimento della forma finale.

	Rapporto	Quantità(g)
BASE		
Sylgard®)	10	17
Catalizzatore	1	1.7
PARETI		
ZA-SIL®	1	16
Catalizzatore	1	16

Tabella 5: Quantità relative di Silicone e catalizzatore usate nella fabbricazione delle vaschette per stereolitografia

3.2.1.2 Base di costruzione

La base di costruzione è costituita da un blocco di vetro appositamente zigrinato per aumentarne la superficie: viene così massimizzata l'interazione resina-vetro durante le prime fasi di stampa, favorendo l'adesione della resina polimerizzata alla base di costruzione e scongiurandola al fondo della vaschetta. Il blocco di vetro è fissato a un sistema meccanico in grado di traslare lungo l'asse verticale durante la stampa, sollevando l'intera struttura tra uno strato e il successivo, permettendo la reticolazione in sequenza di tutti gli strati.

Utilizzando una vaschetta in PDMS di dimensioni minori rispetto alla vaschetta originaria, si è dovuti procedere anche all'adattamento della base di costruzione, che deve essere in grado di entrare perfettamente all'interno della vaschetta e di permettere l'oscillazione della stessa durante la stampa. Alla base di costruzione originale è stato fissato un blocco di resina verde creato dalla stampante stessa. All'estremità è stato collegato un pezzo di vetro *sodalime* realizzato in laboratorio, il quale ha le stesse caratteristiche della base originaria ma di dimensioni più ridotte

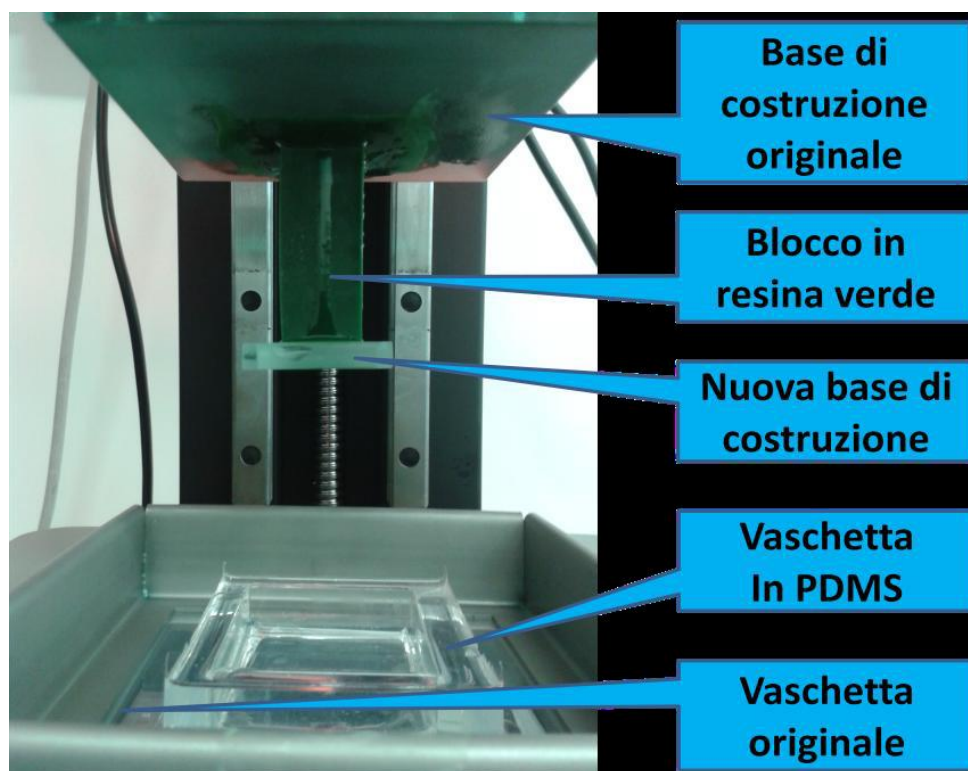


Figura 18: Sistema di adattamento vaschetta PDMS - nuova base di costruzione in sodalime¹⁶

Il sistema combinato di vaschetta in PDMS e nuova base permette la realizzazione di un numero molto superiore di prove.

3.2.1.3 Proiettore

La sorgente luminosa della stampante 3D è costituita da un proiettore commerciale Acer di tecnologia DLP. Presenta il vantaggio di essere molto più economico rispetto ad altre sorgenti luminose come il LED ma d'altra parte pone il problema di una larga banda di emissione comprendente un ampio pacchetto di lunghezze d'onda differenti. La banda di emissione del proiettore racchiude lunghezze d'onda comprese tra i 400 e i 600 nm per cui è corretto parlare di radiazione UV-visibile. A questa radiazione si somma la radiazione di sfondo costantemente emessa dalla sorgente. La stampante produce infatti un rettangolo di colore rosso che illumina l'intera area di stampa. Il colore rosso è stato scelto dai produttori in quanto energeticamente più distante dalle lunghezze d'onda assorbite dal fotoiniziatore (fino a 410 nm) presente nella resina venduta insieme alla stampante: la radiazione interagirebbe dunque al minimo con la resina. In ogni caso lo sfondo costituisce una fonte luminosa indesiderata all'interno di tutta l'area di stampa in quanto reagisce anche con parti di resina che non dovrebbero essere minimamente illuminate.

Sulla lente del proiettore è stato perciò aggiunto un filtro che bloccasse tutte le lunghezze d'onda comprese dai 500 agli 800 nm: in questo modo si possono trasmettere integralmente le lunghezze d'onda dell'UV-visibile, bloccando la sola radiazione relativa al rettangolo rosso.

3.2.2 *Resina Verde*

La miscela fotosensibile utilizzata all'interno del progetto di tesi (RF Resin – HT Green) è la resina venduta nel kit della stampante Robotfactory e ottimizzata perciò per la macchina stereolitografica specifica. La funzione per cui è stata utilizzata è di supporto alla polvere ceramica inserita in essa all'interno della formulazione per cui è la principale responsabile dell'ottenimento della forma corretta e sarà soggetta a trattamento termico successivo.

La resina verde è costituita da:

- Monomeri acrilati;
- Monomeri di glicoli di diacrilato;
- Fotoiniziatore fosfinossido;
- Colorante verde

La resina è un liquido viscoso (29 DIN Cup4) a 25°C e garantisce un'elevata velocità di reazione di fotopolimerizzazione, assorbe in un ampio spettro dai 300 ai 420 nanometri e offre un basso ritiro volumetrico (0.5%).¹⁷

Il colorante viene utilizzato dalla RobotFactory per aumentare la risoluzione lungo l'asse z fino a 50 µm: il colorante assorbe infatti la radiazione che non viene assorbita dai primi strati,

impedendo la sovraesposizione degli strati già formati. Nello specifico un colorante verde è particolarmente utile allo scopo per assorbire proprio la luce rossa del rettangolo, in quanto il colore rosso è il complementare del verde e ne viene facilmente assorbito.

La resina è altamente fotosensibile e quindi è stata mantenuta in un recipiente chiuso e mescolata a lungo prima dell'utilizzo per evitare disomogeneità di distribuzione degli additivi o gradienti di densità dopo prolungato stoccaggio.

3.2.3 Bagno a ultrasuoni

Per pulire i campioni dai residui di resina e monomero si è utilizzato un pulitore a ultrasuoni Spear JP 9000S che in un bagno d'acqua produce onde sonore di alta frequenza e di conseguenza bollicine che puliscono il pezzo a livello microscopico. Il bagno si è reso particolarmente necessario per la particolare geometria reticolare dei campioni e la difficile operazione di pulizia manuale delle parti interne.

3.2.4 Forno UV

Nel processo di trattamento della resina fotosensibile utilizzata è stato necessario introdurre un passaggio di ulteriore reticolazione post stampa per rendere minima la presenza di monomero eventualmente non reagito durante la fotopolimerizzazione. E' stato perciò necessario introdurre i componenti stampati in un forno UV RobotFactory® dotato di 4 lampade emittenti nell'ultravioletto. L'interno è in acciaio inox specchiato per sfruttare al meglio l'emissione dei raggi e il forno è dotato di un supporto rotante dove porre i componenti da trattare che garantisce un irraggiamento omogeneo su tutta la superficie dei pezzi. Il forno è dotato inoltre di un *timer* impostabile fino a 15 minuti per immettere il corretto tempo di esposizione.

3.3 Forno per Trattamento termico

Il forno adottato per i trattamenti termici (Elite BRF 16/5) è fornito dalla Tersid, usa come riscaldamento elementi in Carburo di Silicio e può raggiungere una Temperatura massima di 1600°C. In laboratorio al forno è stata abbinata una cappa aspirante.

Capitolo 4

Analisi, Metodologie di stampa e Trattamenti termici

4.1 Analisi delle polveri di vetro

Nella tesi si è proceduto in primo luogo a verificare la composizione dei vetri di provenienza tedesca tramite analisi di fluorescenza ai raggi X (XRF). In seguito la temperatura di cristallizzazione delle diverse polveri in grado di formare vetroceramica è stata individuata con analisi di tipo termico (DTA). Si è poi indagata per tutte le polveri la composizione delle diverse fasi a diverse temperature di trattamento con analisi diffrattometrica ai raggi X (XRD). Infine con un'analisi dilatometrica si è stabilito il corretto punto di rammollimento delle differenti tipologie di polvere vetrosa.

4.1.1 Analisi di fluorescenza(XRF)

Le analisi di fluorescenza ai raggi X sono state necessarie per analizzare la polvere di provenienza tedesca usata nella tesi e per verificare la corretta composizione della polvere nota. Il vetro con flussante di origine tedesca è risultato di composizione diversa rispetto al vetro fabbricato nell'Università di Padova. Si mostra la composizione teorica del vetro confrontata con le concentrazioni dei 4 tipi di vetro rilevati nell'analisi a fluorescenza.

Componente	Concentrazione teorica (wt%)	Concentrazione (wt%)vetro noto	Concentrazione (wt%)vetro tedesco
Vetro con flussante			
SiO ₂	51.58	52.28±0.08	47.98±0.08
CaO	32.12	32.99±0.05	35.82±0.05
MgO	11.54	11.36±0.09	12.69±0.1
Na ₂ O	2.2	3.36±0.2	3.46±0.2
P ₂ O ₅	2.5	1.653±0.08	1.708±0.008
Vetro Eutettico			
SiO ₂	53.98	53.4±0.08	50±0.08
CaO	34.85	32.6±0.05	34.7±0.05
MgO	11.54	13.9±0.09	15.2±0.09
Na ₂ O	0	0	0
P ₂ O ₅	0	0	0

Tabella 6: Composizione del vetro con flussante di provenienza tedesca analizzata tramite XRF

I valori riportati rilevano per il vetro con flussante tedesco un aumento dell'8% e dell'11% nelle relative quantità di CaO e MgO rispetto al vetro con flussante noto analizzato con la stessa tecnica a fluorescenza. Contemporaneamente la quantità di Silice si abbassa di un valore pari all'8% rispetto alla composizione nota. La quantità di flussante qui rilevata in termini di Na₂O e P₂O₅ rimane invece invariata. Il vetro eutettico tedesco ha meno silice rispetto al vetro noto ma aumenta del 30% la quantità di MgO rispetto alla composizione teorica. Il vetro eutettico noto ha meno CaO della composizione teorica ma più MgO anch'esso.

4.1.2 Analisi termica differenziale (DTA)

L'analisi termica differenziale è stata condotta su differenti frazioni di polvere a granulometrie crescenti. Sono stati analizzati campioni costituiti da 50 mg di vetro utilizzando una rampa termica di 10°C al minuto.

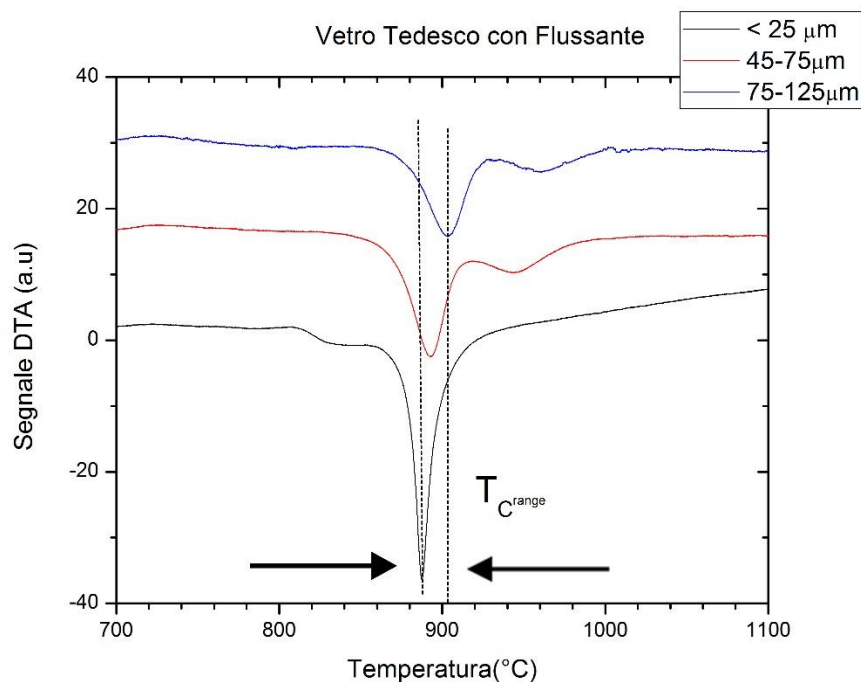


Figura 19: Analisi DTA del Vetro Tedesco con Flussante

Nel grafico della figura precedente sono state riportate le curve relative ai campioni di particelle con granulometria compresa tra taglie al di sotto dei 25 μm fino a 125 μm. Le curve dimostrano un picco endotermico di cristallizzazione di wollastonite e diopside unico collocato nell'intervallo tra 885°C e 905°C. Dal grafico risulta inoltre lo spostamento dei picchi di cristallizzazione verso temperature maggiori all'aumentare della taglia della frazione considerata. Il dato è prova di una cristallizzazione di tipo superficiale, voluta in un processo di sintercristallizzazione come spiegato in seguito nel paragrafo 4.8: la nucleazione superficiale delle particelle cristalline è un processo termicamente favorito per frazioni che

presentano una grande area superficiale, perciò più piccola è la taglia della polvere maggiore sarà l'area a disposizione delle particelle e minore sarà la temperatura di inizio cristallizzazione.

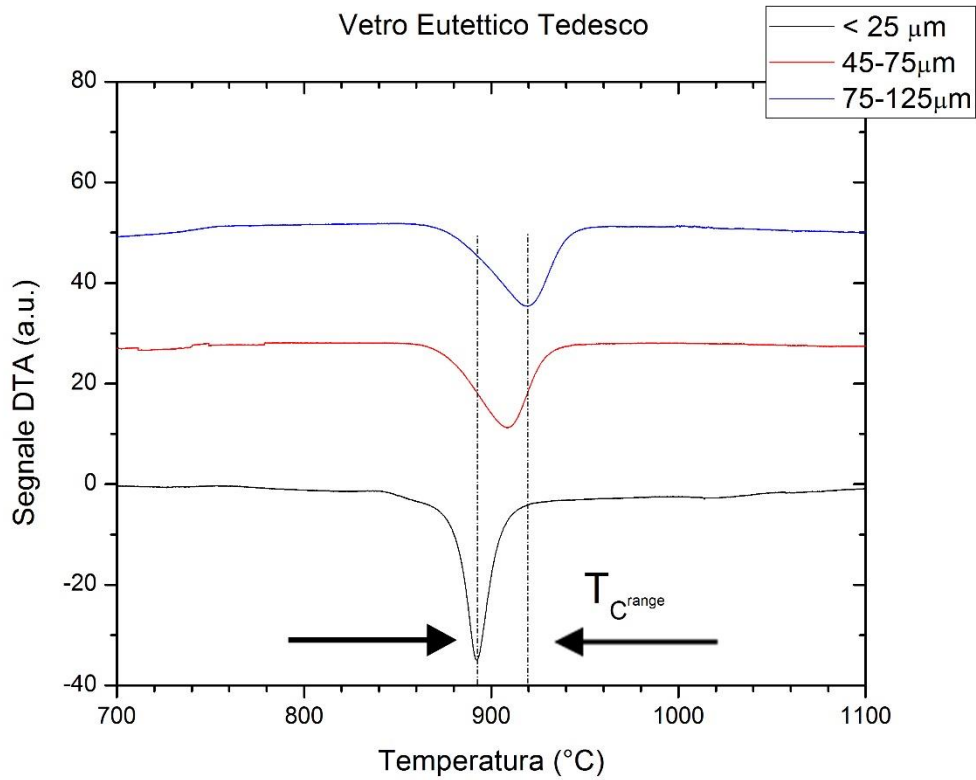


Figura 20: Analisi DTA del Vetro Eutettico Tedesco

Per il secondo vetro analizzato, l'eutettico di provenienza tedesca, l'intervallo di cristallizzazione è leggermente più ampio andando da 890°C a 920°C. Nel caso del vetro di composizione nota invece i picchi visualizzati sono due.

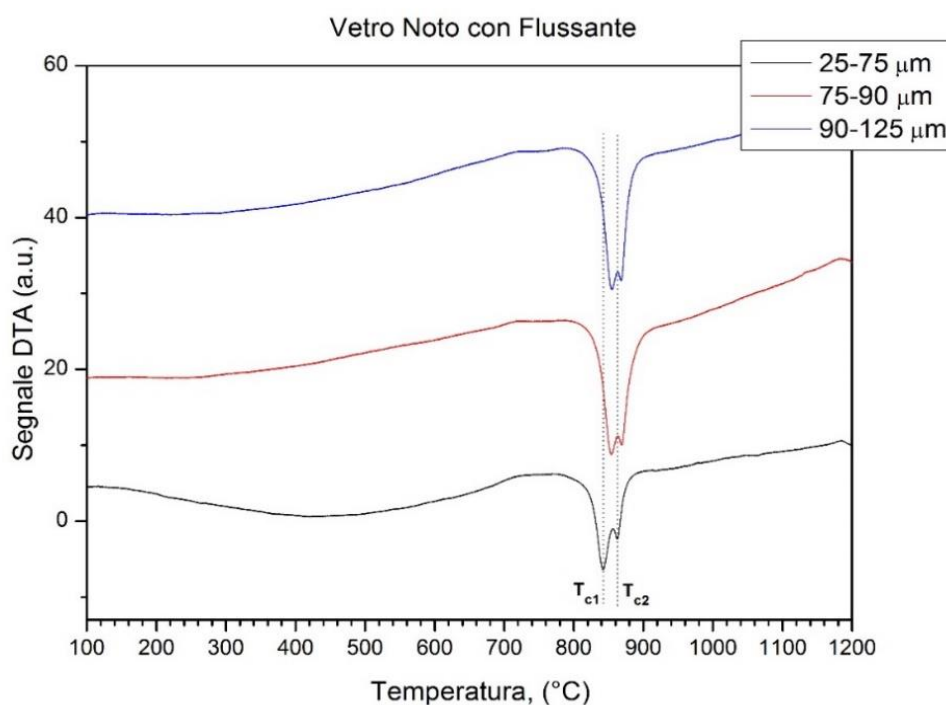


Figura 21: Analisi DTA del vetro con Flussante noto

Il primo picco di intensità maggiore, collocato a temperature inferiori è attribuibile al diopside mentre il secondo è dovuto alla formazione della Wollastonite mentre la cristallizzazione copre un intervallo tra 840 e 860 °C collocandosi quindi a temperature inferiori rispetto alle polveri trattate precedentemente. Nelle analisi precedenti la presenza di un singolo picco di cristallizzazione è dovuto all'estrema vicinanza della temperatura di cristallizzazione di wollastonite e di diopside che non vengono ben identificate dall'analisi strumentale. A temperature superiori si colloca invece la cristallizzazione della polvere di vetro eutettica prodotta nell'Università di Padova.

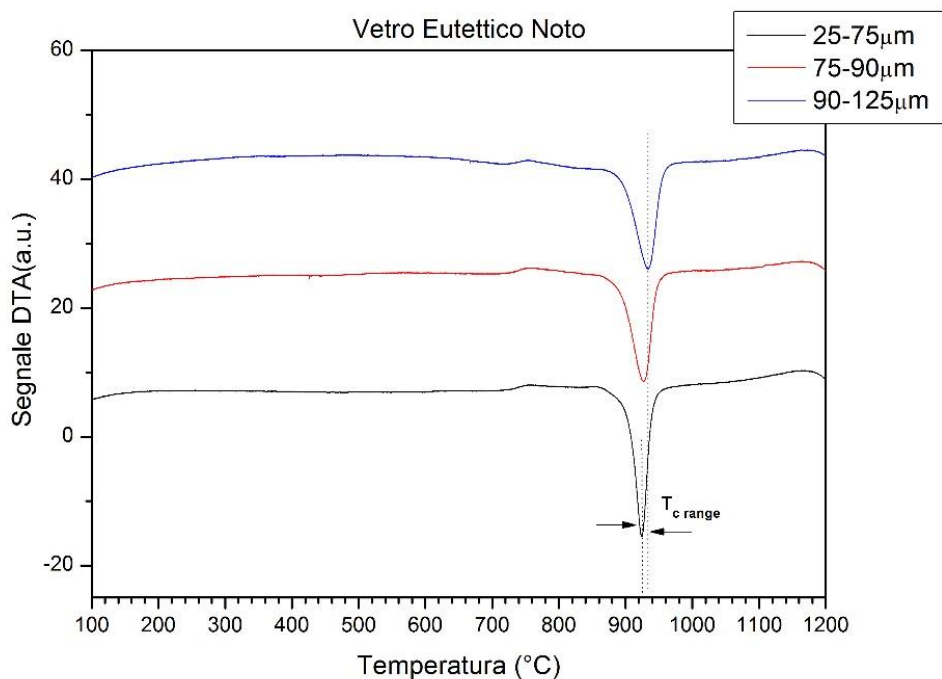


Figura 22: Analisi DTA del vetro Eutettico Noto

Per questa polvere la temperatura di cristallizzazione copre un intervallo tra 920°C e 940°C, le temperature più alte registrate nelle analisi DTA tra le polveri usate.

4.1.3 Analisi Diffraattometrica ai raggi X

Di seguito si riporta l'analisi ai raggi X dei campioni di vetro delle differenti polveri trattati nell'intervallo di temperature compreso tra 900 e 1100°C.

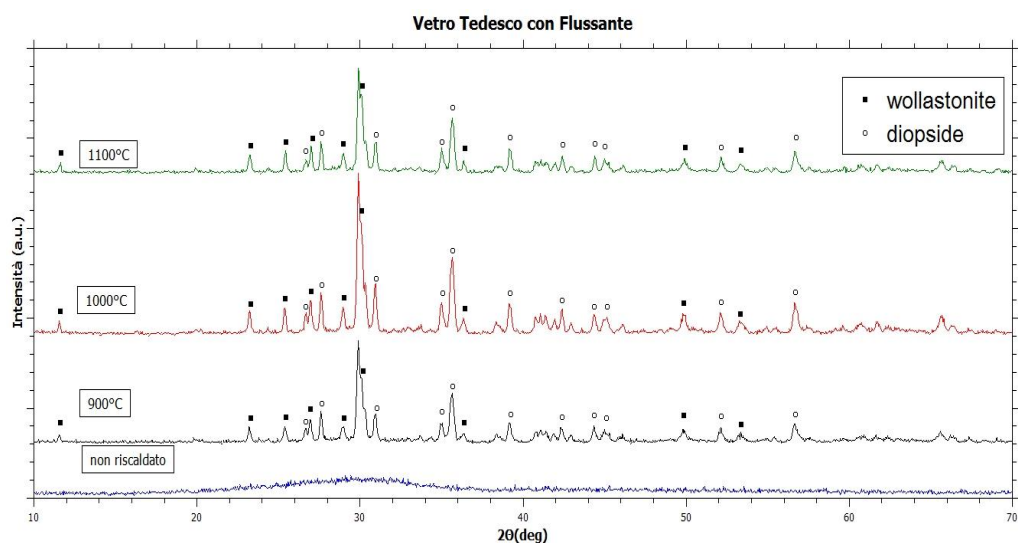


Figura 23: Analisi XRD del Vetro Tedesco con Flussante

Il grafico dimostra come per la polvere in presenza di fluxante di provenienza tedesca si abbia formazione di fasi cristalline wollastonite e diopside ad ogni temperatura di riscaldamento impostata. Nel vetro di composizione eutettica di provenienza tedesca invece le fasi cristalline volute non compaiono totalmente se non a partire da 1100°C.

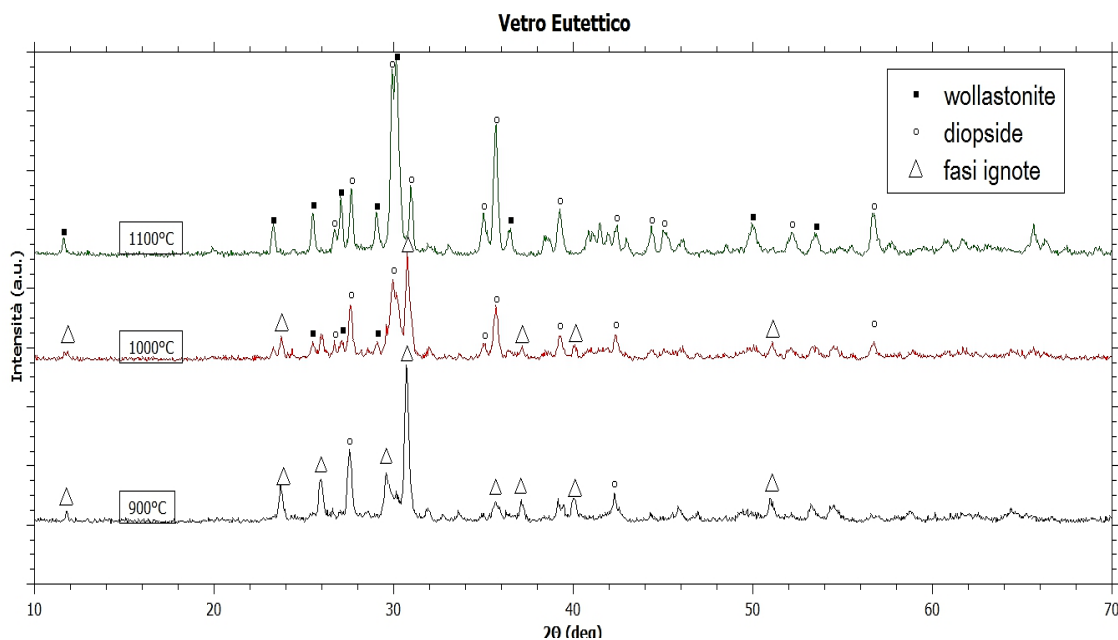


Figura 24: Analisi XRD del Vetro Eutettico Tedesco

Dall'analisi degli spettri si notano infatti alcune fasi non bene identificate sia a 900° che a 1000° riconducibili alla formazione di silicati cristallini non stechiometrici di Calcio e Magnesio oltre che alla Silice cristallina. Si riporta di seguito lo spettro relativo a 900°C in blu sovrapposto a una somma di ipotetici spettri XRD relativi a diverse fasi silicatiche che potrebbero corrispondere ai picchi rilevati sperimentalmente.

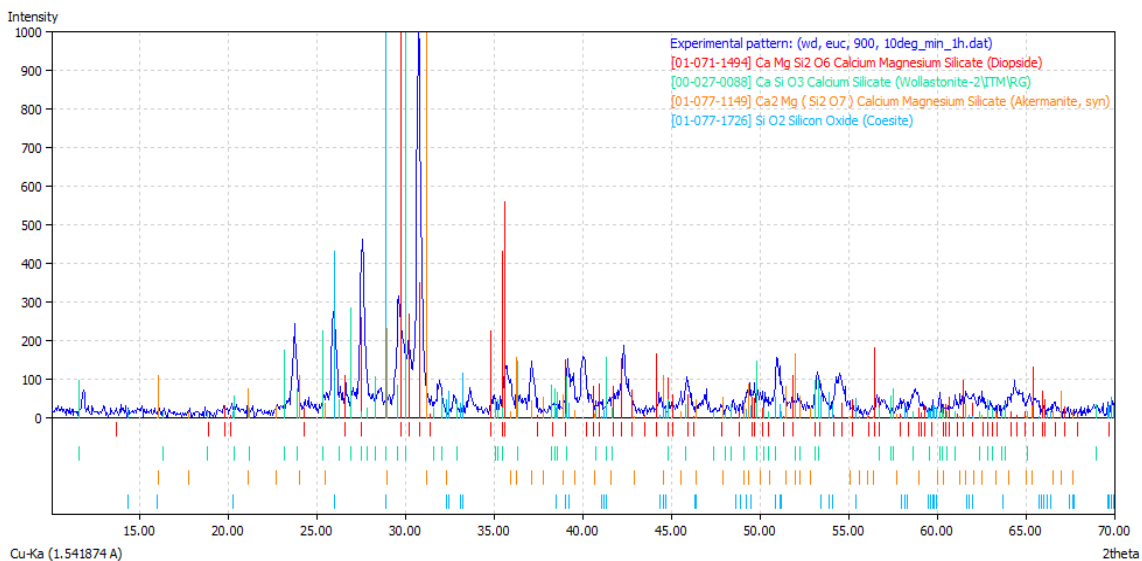


Figura 25: Fitting dello spettro di vetro eutettico tedesco a 900°C con possibili spettri di silicati

Per il vetro noto con flussante si può invece dire che la formazione delle fasi cristalline desiderate wollastonite e diopside avviene solamente al di sopra dei 1000°C perché si evidenzia la presenza di fasi non volute come la cristobalite α dovuta a una non completa reazione della silice con gli ossidi di calcio e magnesio a queste temperature.

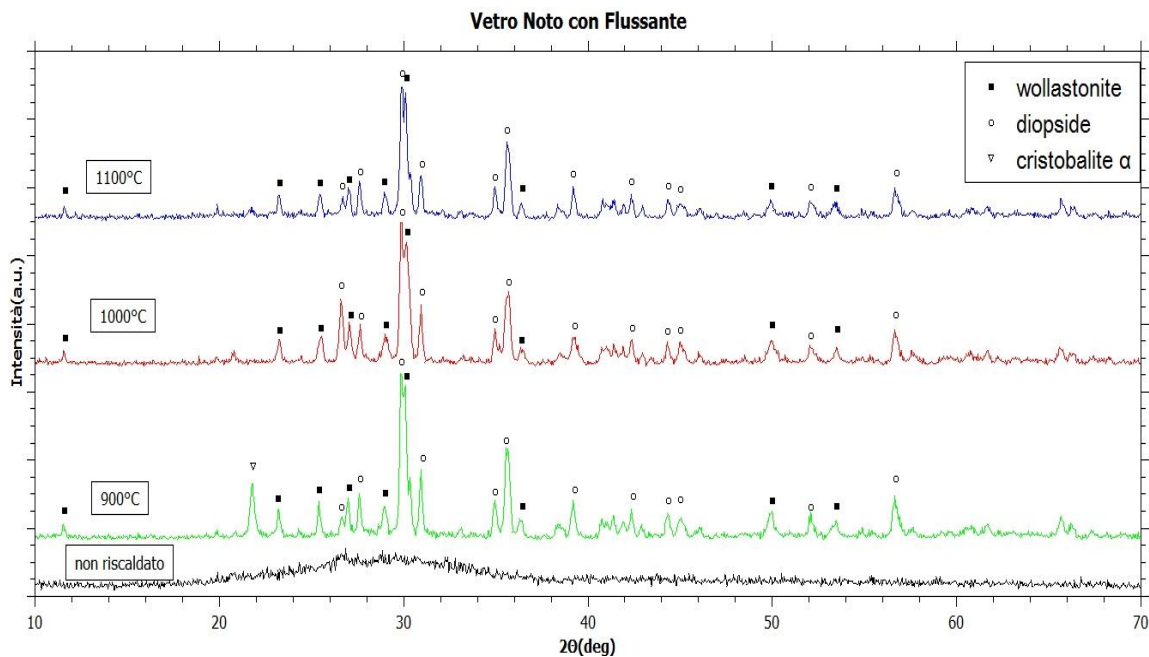


Figura 26: Analisi XRD del vetro Noto con Flussante

La frazione degli elementi che non sono reagiti con la silice finirà quindi per essere inglobata nella fase amorfa residua. Per il vetro eutettico noto la presenza di fasi estranee permane fino a 1100°C

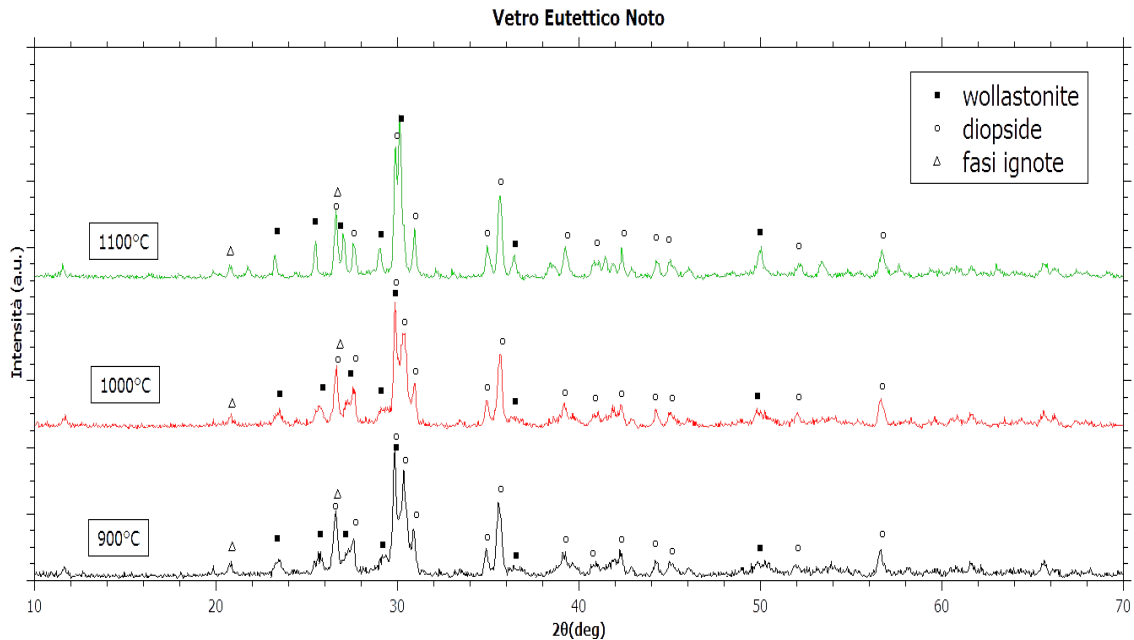


Figura 27: Analisi XRD del vetro Eutettico Noto

Anche qui la silice non reagisce completamente con gli ossidi di calcio e magnesio non limitandosi però a temperature inferiori a 1000°C ma estendendo l'effetto anche a temperature superiori e si evidenzia ancora una volta il ruolo di agente mineralizzante che avrebbe l'idrogenofosfato di sodio aggiunto nella miscela soprattutto a temperature elevate.

4.1.4 Analisi Dilatometrica

Per identificare il punto di rammollimento e la temperatura di vetrificazione dei vetri analizzati è stato necessario procedere a un test dilatometrico condotto in un dilatometro orizzontale ad aumento costante della temperatura. Si riportano i risultati delle quattro polveri di vetro studiate.

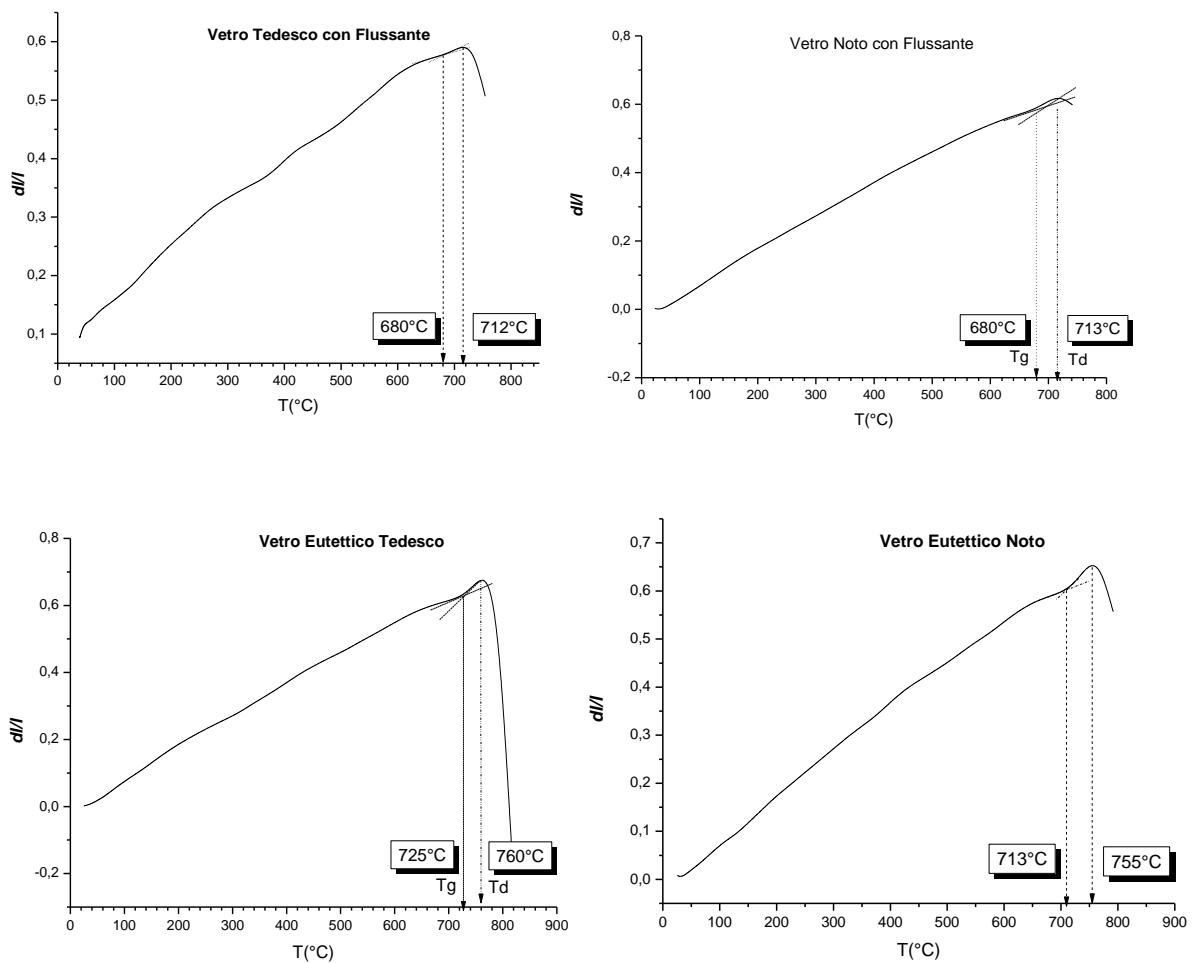


Figura 28: Analisi dilatometrica relativa alle due principali composizioni di vetro studiate nella tesi (a sinistra in presenza di flussante, a destra in composizione eutettica)

Dall'evidenziazione del picco dilatometrico, è evidente che la temperatura di rammollimento del vetro con flussante è inferiore a quella relativa alla polvere eutettica di quasi 50 gradi. L'aggiunta del flussante è infatti responsabile di un rammollimento più rapido all'innalzamento della temperatura rispetto al vetro in miscela eutettica.

Combinando infatti i risultati del test dilatometrico, che evidenzia una T_d (rammollimento dilatometrico) rispettivamente di 713°C e 712°C per vetro con flussante sia tedesco che noto e 760°C e 755°C per vetro in miscela eutettica tedesca e nota, con i risultati della DTA si possono calcolare gli intervalli tra temperatura di rammollimento e temperatura di cristallizzazione.

Vetro	T _g	T _d	T _c	Intervallo
Tedesco con flussante	680°C	712°C	885°C	173°C
Tedesco Eutettico	725°C	760°C	890°C	130°C
Noto con Flussante	680°C	713°C	840°C	127°C
Noto Eutettico	713°C	755°C	920°C	165°C

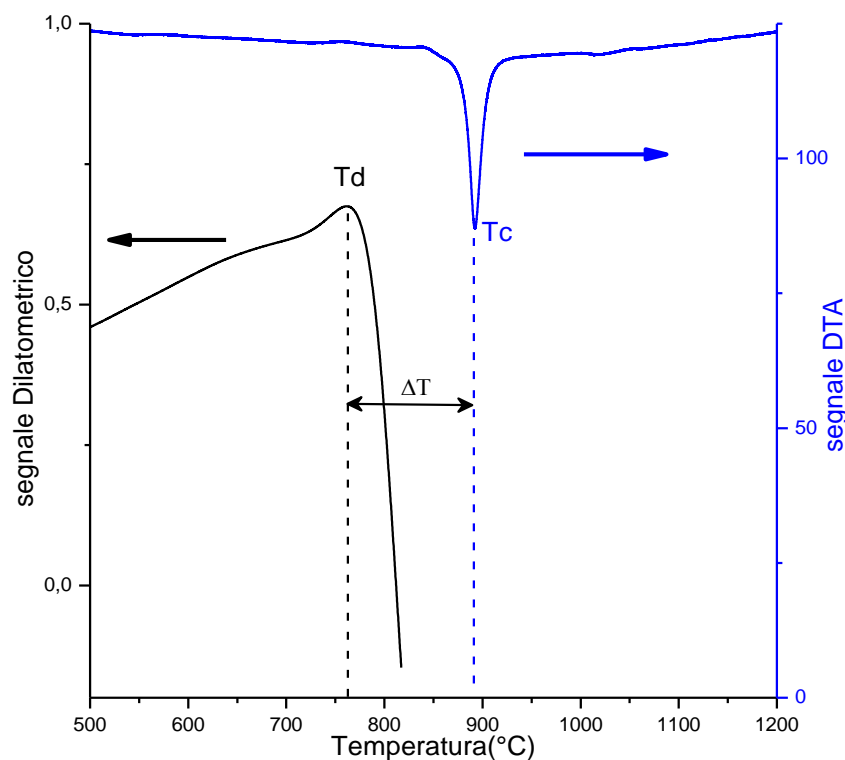


Figura 29: Analisi dilatometrica combinata con DTA per polvere eutettica tedesca (gli assi di riferimento sono rispettivamente a sinistra e a destra per le curve; in nero la temperatura di vetrificazione, in blu la temperatura di cristallizzazione. In alto riepilogo degli intervalli termici tra temperatura di rammollimento(T_d) e cristallizzazione(T_c) per tutte le polveri studiate

4.2 Ottenimento dell'inchiostro per Robocasting

Per ottenere le corrette caratteristiche reologiche dell'inchiostro per la tecnica Robocasting si è ricorso alla carbossimetilcellulosa (CMC) citata al paragrafo 2.3.1. Si è effettuata una prima miscelazione di CMC in acqua bidistillata in quantità di 2% in peso avvenuta per un tempo di 2 ore. In seguito si sono prodotte miscele al 50% e al 66% in peso con comune polvere di vetro soda-lime e fino al 73% con polvere di vetro con flussante nota in grado di produrre vetroceramico Wollastonite/Diopside. Miscele di polvere vetrosa e CMC a concentrazioni superiori non hanno dato una miscela processabile dalla siringa. Il problema registrato è stato

l'agglomerazione eccessiva delle particelle vetrose impossibile da evitare anche con l'aggiunta graduale della polvere e uno sforzo di taglio elevato praticato in un mixer a 200 rpm: la miscela all'applicazione del carico incrementa la sua viscosità e passa perciò sopra determinate concentrazioni allo stato dilatante. E' stato valutato perciò il comportamento della MetilCellulosa (MC) in soluzione acquosa aggiunta nelle stesse quantità alla polvere (presente al 73% di concentrazione) con l'aggiunta pari allo 0.05% di un tensioattivo antischiuma. I risultati hanno dimostrato un netto calo di viscosità e una minor presenza di aria nella siringa e necessitano di uno studio più approfondito per ottimizzare la presenza del tensioattivo in una miscela adatta all'estrusione.

4.3 Ottenimento della miscela Stereolitografica

Le miscele destinate a essere inserite come materia prima all'interno della stampante 3D stereolitografica per la produzione di strutture porose ceramiche sono state formulate unicamente con due componenti: la resina verde RobotFactory e la polvere di vetro. E' bene sottolineare infatti che la resina verde (tra quelle fornite dalla ditta la più adatta a creare strutture con proprietà meccaniche elevate) contiene già gli elementi necessari al raggiungimento della corretta viscosità della miscela e all'assorbimento della lunghezza d'onda necessaria alla reticolazione oltre ai componenti per neutralizzare la polimerizzazione indesiderata. Le tre polveri di vetro impiegate sono inoltre tutte della stessa taglia (inferiori ai 25 μm) e i dati ottenuti sono perciò confrontabili tra polveri diverse senza necessità di adattamenti o aggiunte di disperdenti o coagulanti.

Si è cercato di produrre una miscela che fosse formulata all'incirca dal 45% in volume di polvere di vetro in quanto questo dato è parso soddisfare in letteratura¹⁸ i requisiti di stampabilità garantendo una fluidità della miscela sufficiente e soprattutto di ottenimento di buone proprietà meccaniche degli scaffolds dopo trattamento termico. L'arricchimento in vetro fino al 70% in peso è stato auspicato per offrire proprietà meccaniche ancora migliori.¹¹

Con 3 g di resina sono state miscelate quantità di vetro in presenza di flussante di provenienza tedesca in quantità di 3,4,5,6 g. E' stato valutato che la miscelazione con la viscosità ideale per il processo di stampa fosse intermedia tra le miscele 3/5 cioè il 62.5% in peso di polvere di vetro e 3/6 cioè il 66.6%, quest'ultima decisamente troppo viscosa per il processo di stampa.

Resina(g)	3	3	3	3
Polvere(g)	3	4	5	6
Concentrazione	50%	57.1%	62.5%	66.6%

Tabella 7: Reipilogo concentrazioni sperimentate di polvere vetrosa in miscela stereolitografica

Con un picnometro é stata misurata la densità del vetro ed è risultata di 2.85g/cm^3 mentre pesando in un becker 3 ml di resina, la sua massa è risultata di 3.098 g, restituendo quindi una densità di 1.03g/cm^3 .

Sono state calcolate con i dati riportati le concentrazioni volumetriche delle due miscele limite 3/5 e 3/6 dove con $V_{r,1}$ e $V_{r,2}$ si indicano i volumi di resina delle due miscele, con $V_{p,1}$ e $V_{p,2}$ i volumi di polvere e con $X_{v,1}$ e $X_{v,2}$ le frazioni volumetriche di polvere.

$$V_{r,1} = \frac{m_{r,1}}{\rho_{r,1}} = \frac{3}{1.03} = 2.90 \text{ cm}^3$$

$$V_{r,2} = \frac{m_{r,2}}{\rho_{r,2}} = \frac{3}{1.03} = 2.90 \text{ cm}^3$$

$$V_{p,1} = \frac{m_{p,1}}{\rho_{p,1}} = \frac{5}{2.85} = 1.76 \text{ cm}^3$$

$$V_{p,2} = \frac{m_{p,2}}{\rho_{p,2}} = \frac{6}{2.85} = 2.11 \text{ cm}^3$$

$$X_{v,1} = \frac{1.76}{2.90 + 1.76} = 37.6\%$$

$$X_{v,2} = \frac{2.11}{2.90 + 2.11} = 42\%$$

Come si può notare la concentrazione volumetrica di polvere valutata ottimale nella miscela varia attorno al 40 %. E' stato scelto perciò di adottare una concentrazione di polvere pari al 63% in peso impiegando 8 g di resina e 13.62 g di polvere pari al 38.2% in volume per tutte e tre le miscele sperimentate. Per la polvere di vetro nota questa concentrazione è stata abbassata al 60% in peso per la cattiva qualità di stampa registrata e l'eccesso di viscosità della miscela ottenuta.

Resina(g)	8
Polvere(g)	13.62
Concentrazione (wt%)	63%
Concentrazione (vol%)	38.2%

Tabella 8: Concentrazione relativa di polvere di vetro e resina usate nella tesi

La miscela dev'essere conservata in un luogo asciutto e ventilato e non esposta ai raggi solari che innescerebbero una repentina reticolazione. Inoltre una volta aggiunta la corretta quantità di polvere di vetro va opportunamente miscelata con un mescolatore magnetico per alcune ore e tenuta a qualche grado in più rispetto alla temperatura ambiente in modo da garantire fluidità e non permettere alcuna forma di agglomerazione o precipitazione. Se queste prescrizioni non venissero adottate si incorrerebbe nella reticolazione della miscela che causerebbe indurimento e nel caso di mancata miscelazione nell'agglomerazione delle particelle di vetro anche dopo due ore di permanenza nel contenitore.

4.4 Operazioni preliminari alla Stampa stereolitografica

Per garantire un'ottimale svolgimento del processo di stampa e l'ottenimento della corretta forma voluta è necessario prima di ogni stampa completare una serie di operazioni preliminari:

- Pulizia di tutto il sistema (obiettivo del proiettore, vaschetta, base di costruzione)

La necessità della estrema pulitura di tutte le parti trasparenti è dovuta chiaramente al fatto che ogni traccia di sporco o polvere andrebbe a distorcere l'immagine fornita dal proiettore, riducendo la risoluzione sul piano x-y. La base di costruzione dev'essere assolutamente priva di contaminazioni perché la presenza di qualsiasi tipo di particella residua andrebbe a ridurre l'adesione della parte polimerizzata al vetro, aumentando il rischio di distacco della struttura durante la stampa

- Messa in bolla della vaschetta

E' necessario che la struttura sia perfettamente orizzontale in modo che il livello della resina contenuta nella vaschetta di silicone incontri nello stesso tempo la base di costruzione durante l'immersione in essa. In questa maniera i layers creati dal processo di stampa risulteranno perfettamente ortogonali all'asse z.

- Azzeramento iniziale (Zero setting)

E' l'operazione più importante della fase preliminare e dev'essere ripetuta ogniqualvolta la vaschetta di silicone sia spostata o cambiata. Serve ad impostare l'altezza alla quale si posiziona la base di costruzione all'inizio della stampa. La polimerizzazione dei primi strati è infatti un passaggio cruciale per la riuscita della stampa di un oggetto: senza un'adeguata adesione alla base di vetro, il pezzo potrebbe muoversi o addirittura staccarsi dalla base, andando a compromettere l'intera stampa. E' necessario innanzitutto allentare le viti di fissaggio della base di costruzione, in maniera tale che questa sia libera di muoversi e di appoggiarsi al piano della vaschetta reso orizzontale. Successivamente grazie al software abbinato alla stampante, si muoverà manualmente verso il basso la piattaforma di base fino a toccare il piano della vaschetta: per evitare l'adesione tra silicone e vetro al contatto si inserisce preventivamente un foglio di carta di separazione. Al raggiungimento della perfetta planarità si fissano saldamente le viti e si salva così il livello zero della base della costruzione. L'oggetto che si andrà a stampare è infatti costituito da una base e dalla successione di strati polimerizzati. La base ha solo funzione di supporto e contribuisce a facilitare la rimozione del componente alla fine del processo. In questa maniera spesso gli strati relativi alla base vengono rovinati nel processo di rimozione dalla piattaforma di vetro, mantenendo intatti gli strati costitutivi dell'oggetto.

Una volta salvato il livello zero, è possibile riempire la vaschetta con la resina fotosensibile con la quale si vuole stampare l'oggetto. E' importante che il livello di liquido sia mantenuto elevato fino a un completo riempimento della vaschetta per evitare che nel processo di stampa la piattaforma di costruzione non risulti più immersa nella resina, soprattutto nel caso di oggetti di grandi dimensioni.

Terminata questa operazione è necessario impostare i parametri di stampa mediante il software di gestione prima di lanciare la stampa

4.4.1 Software di Gestione

Il software di gestione consente in primo luogo di importare dei files grafici di formato STL (STereoLithography Interface) che contengono le informazioni degli oggetti che si desidera stampare e di collocarli all'interno dell'area di stampa (è possibile ruotare, traslare, zoomare, duplicare e inserire le basi agli oggetti). E' poi necessario eseguire l'operazione di *slicing* con la quale si verifica il numero, la morfologia e la corretta successione di strati che la stampante andrà a depositare. Si stabilisce nella stessa operazione lo spessore del singolo strato (*layer*) fissato nella presente tesi a 0.05 mm e variabile all'interno del software tra 10 e 100 μm : la risoluzione lungo l'asse z degli oggetti formati è stata perciò non superiore ai 50 μm .

Occorre infine stabilire i tempi di esposizione di ciascun layer: il software consente di impostare due differenti tempi per i primi layers che si dovranno formare (*base exposure time*) e per quelli dell'oggetto vero e proprio (*object exposure time*).

4.5 Stampa

La fase di stampa è costituita da una serie di operazioni cicliche fino al completamento della struttura tridimensionale. Lanciato il processo di stampa, la base di costruzione si abbassa fino al livello zero precedentemente impostato. La lampada del proiettore raggiunge in due minuti la temperatura e ha inizio la stampa. Il proiettore emette l'immagine del primo strato sulla vaschetta per il tempo precedentemente impostato. Al termine della polimerizzazione la base di costruzione trasla verso l'alto per una distanza pari allo spessore impostato durante l'operazione di *slicing* e la vaschetta compie un'oscillazione per mescolare la resina liquida. Durante queste operazioni tra uno strato e l'altro l'obiettivo del proiettore viene coperto da uno schermo mobile in maniera tale da assicurare che la resina non sia illuminata in nessun modo. La successione descritta è ripetuta per tutti gli strati nei quali la struttura è stata suddivisa nell'operazione di *slicing*. E' bene per ogni ciclo di stampa verificare che la successione di queste operazioni sia sempre costante e che il posizionamento dell'oggetto sulla base di costruzione avvenga correttamente soprattutto nella fase iniziale; per cui dopo la polimerizzazione dei primi 15-20 strati si arresta solitamente il processo di stampa e si verifica la qualità del manufatto fino allora ottenuto dopo averlo rimosso; inoltre si verifica che la polimerizzazione sia avvenuta esattamente all'interno dell'area voluta e non si sia per esempio verificata in zone limitrofe per *scattering* della luce o eccessiva polimerizzazione. Come descritto in precedenza la tecnica offre una velocità molto maggiore rispetto alle altre tecniche di stampa 3D: infatti tra la formazione di uno strato e l'altro la struttura non viene spostata se non lungo la verticale e non occorre l'aggiunta di resina (già presente in quantità più che sufficiente all'interno della vaschetta). Al termine della fase di stampa il pezzo formato risulta attaccato 'capovolto' alla base di costruzione. Per la rimozione è necessaria una lametta metallica con la quale si può staccare delicatamente l'oggetto appena stampato separando a poco a poco la base polimerica dalla piattaforma di vetro. Per rimuovere i residui di resina non polimerizzata e giacente all'interno della struttura, l'oggetto viene immerso in isopropanolo e in bagno ultrasonico per tre minuti. E' bene notare che durante la fase di stampa l'oggetto subisce una lieve polimerizzazione sufficiente a mantenere la forma ma inadeguata a garantire proprietà meccaniche soddisfacenti. E' dunque necessario procedere al collocamento del componente in un fornello a UV che irradia l'oggetto con una radiazione di lunghezza d'onda di 365nm e mantenerlo per 10 minuti; maggiore è il tempo di esposizione nel fornello, maggiore è la rigidità dell'oggetto e maggiore di conseguenza sarà anche la sua

fragilità. Rimosso dal fornello, l'oggetto può essere considerato pronto a subire le analisi ottiche.

4.6 Tempo di Esposizione

Durante la stampa gli strati della base richiedono un maggior tempo di esposizione per assicurare una maggiore adesione alla piattaforma di costruzione. E'importante perciò impostare il primo tempo in funzione dell'ampiezza della base. Se il tempo impostato risulta troppo elevato si incorre nel rischio di effetto ventosa tra la base di costruzione e il fondo in silicone, causando un deterioramento del silicone e in alcuni casi la distruzione della vaschetta. Al contrario se il tempo impostato ha un valore troppo basso la base non si attacca bene alla piattaforma e l'oggetto non si costruisce: la resina, solidificatasi, precipita all'interno della vaschetta e si attacca al silicone causando ancora il deterioramento del fondo. Nella tesi si è deciso di impostare una base di 0.4 mm per le strutture di dimensioni ridotte e di ispessire la base a 0.5 mm per le strutture più voluminose. Il tempo di esposizione scelto è stato di 7 secondi per condizioni di luminosità e contrasto standard e di 9 secondi in condizioni di luminosità e contrasto diminuiti come verrà meglio spiegato nel successivo paragrafo e nel successivo capitolo.

Per quanto riguarda i layers dell'oggetto, impostando un tempo troppo alto, durante la costruzione del pezzo si potrebbero strappare i layers già solidificatisi e l'oggetto si staccerebbe dalla base di costruzione. Impostare al contrario un tempo troppo basso potrebbe facilitare l'adesione al silicone dello strato di base. Inoltre la polimerizzazione della struttura sarebbe troppo blanda con il rischio di mancata formazione delle strutture più fini e dei particolari oltre che del collasso strutturale e della perdita della forma con tendenziale scorrimento sotto il peso della struttura stessa. Nonostante le schede tecniche consiglino di mantenere questo valore limitato tra 0.6 e 1.3 secondi, nella tesi la ricerca del corretto tempo di esposizione degli strati dell'oggetto per una formatura ottimale è stato di particolare interesse e verrà discusso in dettaglio nel capitolo successivo

4.7 Luminosità e contrasto

All'interno della tesi si è verificato che sono sostanzialmente due i possibili rischi di un tempo di esposizione troppo elevato:

1. Perdita di risoluzione dell'oggetto formato, a causa della propagazione della polimerizzazione anche nelle zone contigue a quelle illuminate
2. Attacco dell'oggetto in costruzione sul fondo della vaschetta, a causa di un'eccessiva reticolazione della resina che va ad occupare interamente lo spessore vuoto tra

l'oggetto in costruzione e il fondo della vaschetta provocando adesione per forza capillare.

E' importante inoltre considerare vari fattori nell' impostazione del tempo di esposizione del singolo strato:

1. **La dimensione complessiva dell'oggetto da formare:** più grande è il volume e minore sarà il tempo richiesto per la stampa di un singolo strato. Per oggetti con particolari sottili i tempi richiesti saranno molto più lunghi
2. **La temperatura ambientale:** in generale più alta è la temperatura dell'ambiente meno viscosa risulterà la resina e di conseguenza sarà necessario aumentare i tempi di esposizione della resina per consentirle di reticolare meglio
3. **La conservazione della resina:** una resina più vecchia e deteriorata può richiedere un tempo più elevato di stampa a parità di oggetto rispetto a una resina appena prodotta
4. **L'omogeneità della resina:** la resina adatta al processo di stereolitografia dev'essere ben mescolata per permettere ai componenti chimici di amalgamarsi in maniera ottimale tra loro e con il pigmento utilizzato
5. **Lo spessore dei layers:** in funzione dello spessore più/meno alto degli strati prodotti nella stampa, i tempi possono aumentare/decreocere

Nella realizzazione di strutture più voluminose costituite da più strati e con ovvi tempi di stampa più elevati si sono riscontrati dei problemi di realizzazione per il necessario compromesso tra un tempo di esposizione non troppo elevato per evitare la polimerizzazione eccessiva e un tempo sufficiente a formare anche i particolari più piccoli all'interno del singolo strato.

Il proiettore ha un livello di luminosità impostato al 65% e un livello di contrasto al 55% di default. A questi livelli di luminosità e contrasto la stampa di strutture di dimensioni più elevate non è stata possibile a causa della forte polimerizzazione indotta dal tempo di stampa necessario.

Si è quindi deciso di modificare le impostazioni del proiettore al livello di luminosità e contrasto entrambi di 50% per permettere la realizzazione anche di queste strutture come consigliato dal manuale della stampante e soprattutto per valutare l'aumento che questa modifica comporta nel tempo di esposizione ottimale alla realizzazione di strutture porose.

Si è inoltre proceduto a effettuare delle prove di stampa a luminosità e contrasto diminuito come detto e contemporaneamente rimuovendo il filtro passabanda per visualizzare quale effetto questo comportasse sulla resina verde.

4.8 Sintercristallizzazione

Come detto nella realizzazione di scaffolds bioceramici porosi la vetroceramica può restituire delle proprietà meccaniche notevolmente superiori rispetto al vetro ed è perciò necessario che la struttura amorfa propria della miscela vetrosa si trasformi in un reticolo ordinato disponibile a formare un reticolo cristallino. Il vetro in polvere è generalmente più facile da cristallizzare (devetrificare) rispetto a una massa compatta di vetro e il meccanismo di cristallizzazione progressiva si sviluppa a partire dalla superficie dove i cristalli hanno minor impedimento a crescere. E' proprio all'interfaccia esterna che agli albori della cristallizzazione nel vetro portato sopra alla temperatura di transizione vetrosa si forma un primo strato cristallizzato (cristallizzazione superficiale). Il proseguimento della cristallizzazione si realizzerà verso l'interno delle particelle di vetro

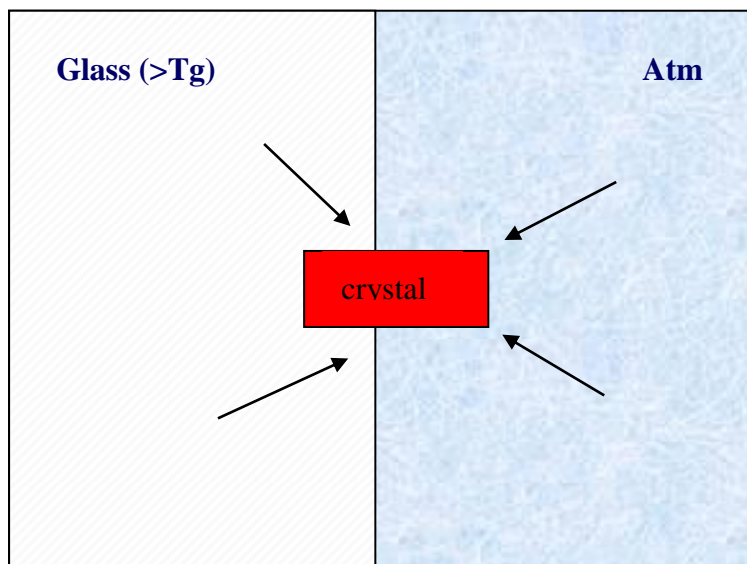


Figura 30: Meccanismo di nucleazione cristallina superficiale in una miscela vetroceramica

La nucleazione all'interfaccia essendo un processo omogeneo non comporta la necessità nel processo di agenti nucleanti e accelera la devettrificazione realizzando nel contempo una cospicua sinterizzazione per flusso viscoso dei granuli stessi: si realizza così la formazione di vetroceramica secondo il processo definito di 'sintercristallizzazione' come mostrato nella Figura 31. Nel processo i parametri temperatura e tempo devono essere accuratamente definiti perché i due fenomeni (sinterizzazione e cristallizzazione) devono essere perfettamente bilanciati, avvenire contemporaneamente e non prevalere l'uno sull'altro.

Infatti se prevalesse la cristallizzazione i granuli di vetro non rammollirebbero più e non sinterizzerebbero adeguatamente dimostrando un debole flusso viscoso, trovandosi ostacolati. La cristallizzazione infatti inibisce la sinterizzazione causando la permanenza di pori

all'interno del prodotto finale. Se al contrario prevalesse il fenomeno di sinterizzazione i granuli si salderebbero e non vi sarebbe più superficie disponibile alla cristallizzazione. Infatti l'attività nucleante dei grani più grossi formati in seguito alla coalescenza di quelli più piccoli è molto minore e la cristallizzazione ne risulterebbe fortemente pregiudicata.

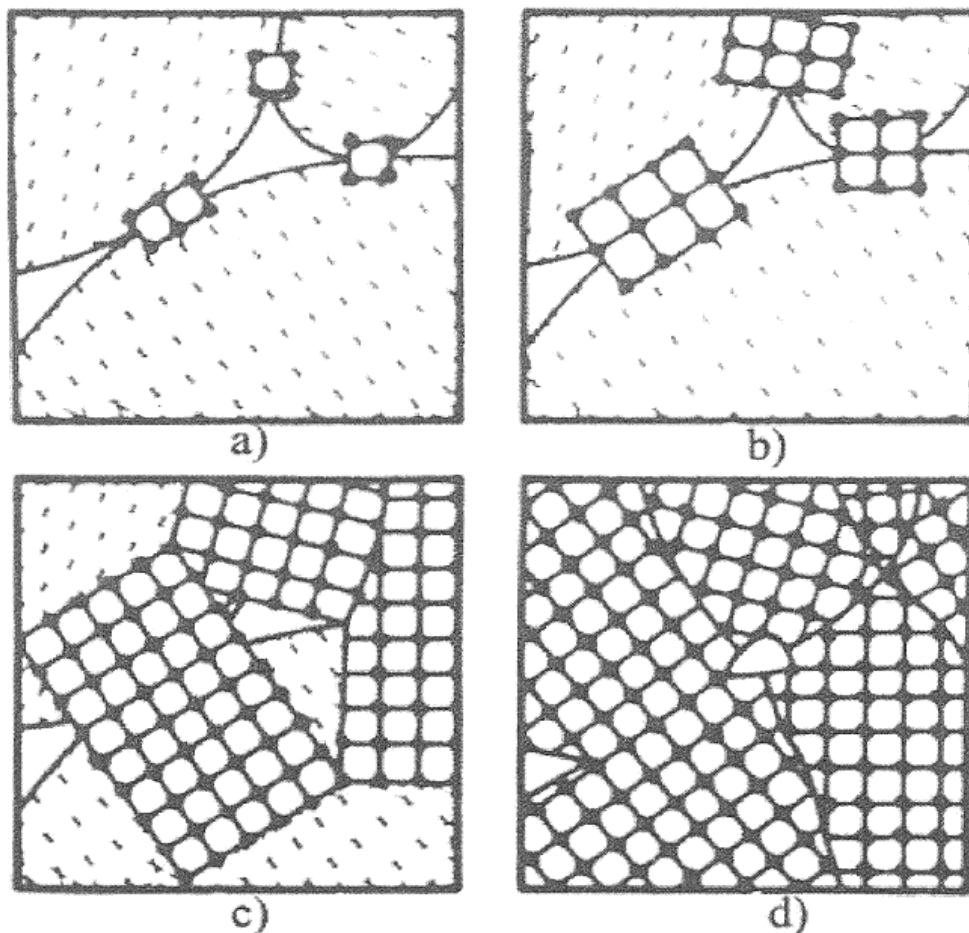


Figura 31: Fasi successive di accrescimento cristallino durante la sintercristallizzazione

Sono fondamentali a questo riguardo la temperatura di rammollimento dilatometrico (T_d) e la temperatura di cristallizzazione (T_c), l'una evidenziabile facilmente in una curva dilatometrica, l'altra grazie all'analisi termica differenziale (DTA).

Se le due temperature sono molto distanti tra loro (intervallo $> 250^\circ$), le particelle dimostrano una sinterizzazione spinta con flusso viscoso molto elevato e rammollimento generale che ostacola il mantenimento della forma. La sintercristallizzazione in questo caso ottiene una vetroceramica altamente densificata; la microstruttura può essere migliorata alzando la velocità di riscaldamento alla temperatura di trattamento.

Se invece le due temperature sono piuttosto vicine (intervallo $< 150^{\circ}\text{C}$), il caso è opposto: la sinterizzazione viene fortemente ostacolata da un'incipiente cristallizzazione, dando origine a una vetroceramica sabbiosa, non ben connessa anche se molto cristallina e ricca di porosità. In questo caso è bene forzare il fenomeno di sinterizzazione prima che la cristallizzazione la pregiudichi: si alza in tal senso la temperatura di trattamento.

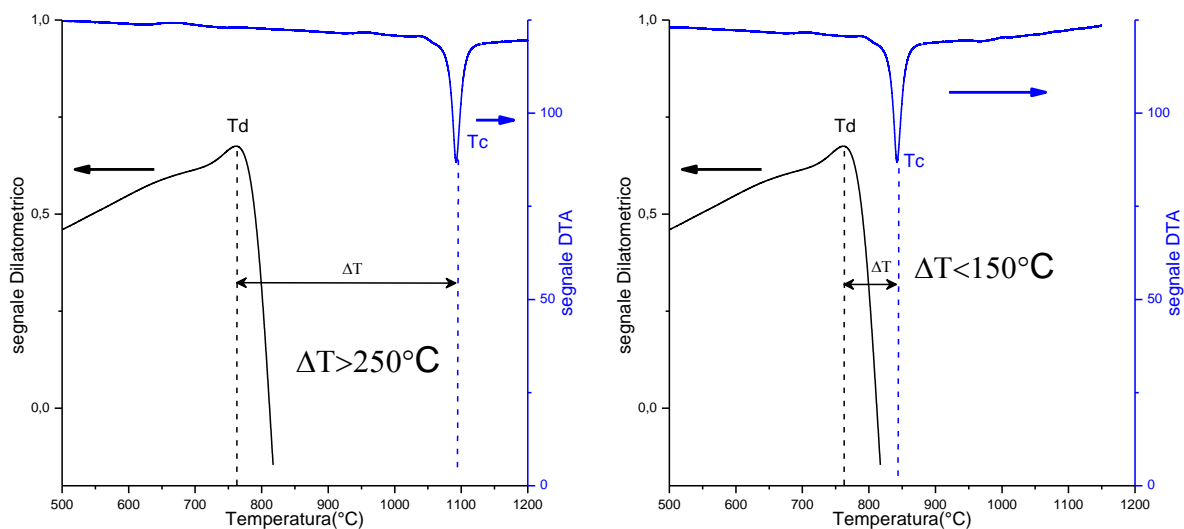


Figura 32: Grafici Dilatometria-DTA di sintercristallizzazione. A sinistra primo caso citato con rammollimento e cristallizzazione molto distanti tra loro sintomo di flusso viscoso molto elevato; a destra secondo caso con Temperature di rammollimento e cristallizzazione molto ravvicinate sintomo di forte cristallizzazione e debole flusso viscoso.

4.9 Trattamenti termici in forno

Il trattamento termico seguito per campioni prodotti con la tecnica Robocasting ha seguito un'iniziale rampa termica di $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 500°C per rimuovere tutto il legante polimerico. A questa temperatura è rimasto per un'ora per poi essere portato a 1100°C alla velocità di $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e rimanere un'altra ora a questa temperatura per consentire una completa ceramizzazione. Il raffreddamento è avvenuto a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Il primo trattamento termico a essere stato eseguito sui campioni prodotti con stereolitografia compie una rampa termica da temperatura ambiente a 500°C , temperatura alla quale viene rimosso tutto l'organico, alla velocità di $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mantiene la temperatura per un'ora e sale di nuovo da 500°C a 900°C (temperatura ottimale per la formazione della fase ceramica) a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La salita è stata poi studiata a varie velocità di innalzamento termico: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, di $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ oppure una velocità ancora più alta corrispondente all'inserimento diretto nel forno

a 900°C. La temperatura è quindi mantenuta ancora per un'ora. Il raffreddamento a temperatura ambiente avviene circa a 10°C/min.

In un secondo momento si è pensato inizialmente di facilitare la rimozione dell'organico e rendere questa fase meno debilitante nei confronti della struttura ottenuta: è stato perciò predisposto un secondo trattamento termico che prevede la consueta rampa termica da 25 a 500°C alla velocità di 1°C/min ma una permanenza a 500°C di tre ore che garantisce quindi la completezza della rimozione. Lo scopo fondamentale del trattamento è stato però cercare di non ottenere più una prevalenza di fase cristallina ma di realizzare una struttura amorfa per valutare proprio l'effetto della cristallinità. La successiva salita alla velocità di 5°C/min avviene quindi fino a 800°C, temperatura alla quale è facilitata la formazione di fase vetrosa dal momento che a questo livello termico la cristallizzazione non è ancora un processo termodinamicamente favorito, e la temperatura viene mantenuta per un'ora prima del raffreddamento.

Le morfologie dei campioni ottenuti sono così prevedibilmente diverse con una prevalenza di fase cristallina nel primo caso e di fase vetrosa nel secondo. Si sono voluti così indagare i concorrenti fenomeni di sinterizzazione per flusso viscoso e cristallizzazione.

Un terzo trattamento termico è stato pensato soprattutto per facilitare la formazione di fase cristallina wollastonite e diopside nei campioni ricchi di polvere eutettica. Come è stato infatti visibile nelle indagini ai raggi X solo a questa temperatura si può intuire una completezza della trasformazione nel reticolo ordinato. Si è disposta quindi una salita termica sempre alla consueta velocità di 1°C/min fino alla temperatura di 500°C, un mantenimento a questa temperatura per 3 ore, una salita termica a 1100°C studiata a varie velocità di innalzamento termico: 5°C/min, 20°C/min e una velocità corrispondente a un inserimento diretto in forno. La temperatura di trattamento è mantenuta poi per un'ora prima del raffreddamento. È stato condotto anche un trattamento termico a due step a 870°C e a 1100°C per valutare l'influenza dello step intermedio nella generazione di fase cristallina.

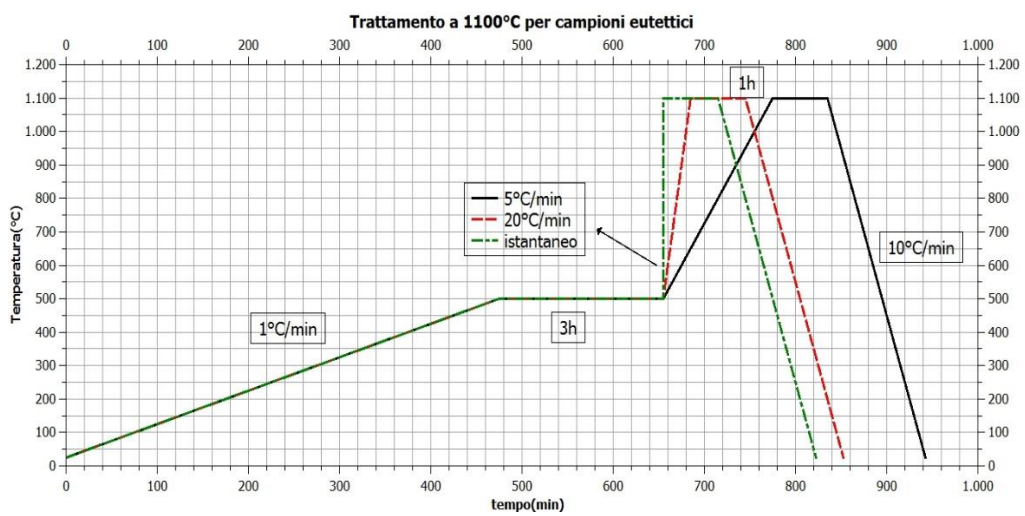
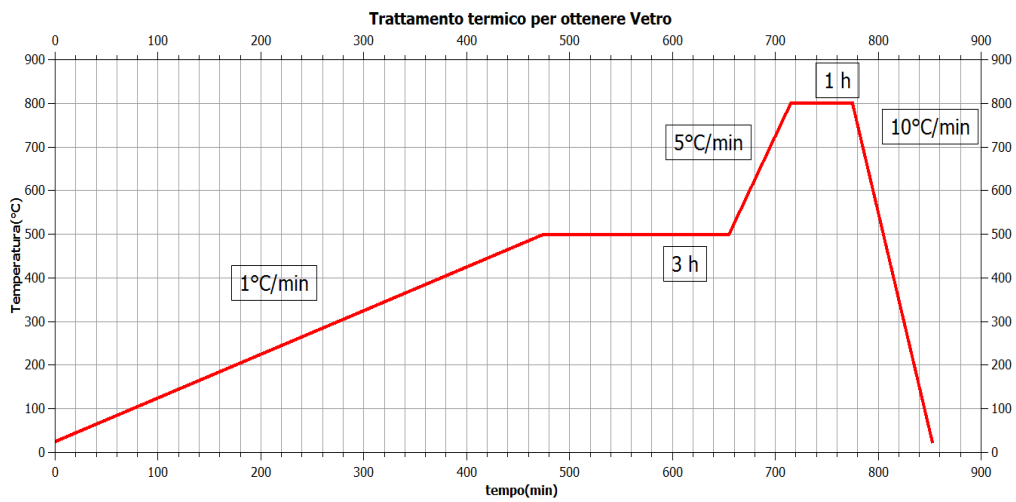
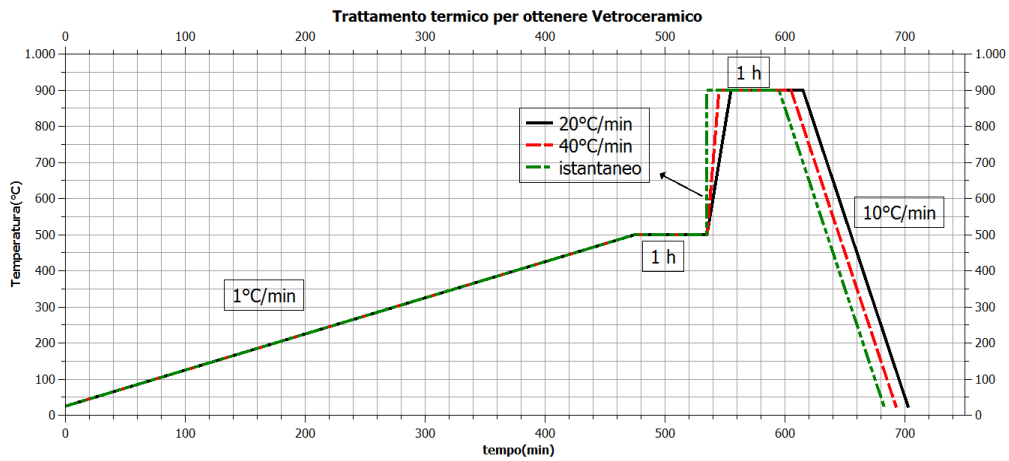


Figura 33: Schemi relativi ai tre tipi di trattamenti termici per campioni di stereolitografia a cui sono stati sottoposti i campioni

Capitolo 5

Risultati

I componenti stampati nella tesi hanno dovuto rispondere a requisiti di porosità tipica di strutture atte alla rigenerazione cellulare. Si sono così scelte delle strutture reticolari che possano fornire nei loro interstizi un adeguato ambiente di crescita alle cellule in previsione di una futura applicazione in campo biomedico.

Il reticolo per Robocasting che si è cercato di riprodurre ha delle dimensioni di 3.2 mm di altezza e di 21.6 mm di lato; è costituito da un filamento a serpentina che si sovrappone su se stesso per 8 strati consecutivi: ogni strato è costituito da 5 passaggi del filamento in andata e ritorno per un totale di 11 struts e passaggi successivi avvengono in senso ortogonale per determinare il reticolo. I suoi bordi sono arrotondati e convessi perché sono prodotti dall'estrusione di un filamento a serpentina di una pasta ceramica attraverso un ugello circolare.

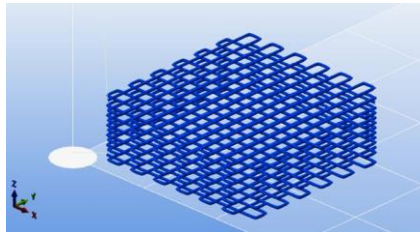


Figura 34: Reticolo 3D di deposizione seguito dalla stampante WASP nella tecnica Robocasting

Le strutture principali che sono state formate per la stampa stereolitografica hanno una forma cubica semplice reticolare di 4.8 millimetri di lato con un reticolo formato da 12 quadrati vuoti nella sezione superiore (4x3), 16 rettangoli vuoti all'interno della prima sezione laterale e altri 12 rettangoli vuoti nella seconda sezione laterale. Per una struttura a scopo biomedicale come uno scaffold non si deve dimenticare che i vuoti reticolari devono essere di dimensioni estremamente ristrette, comprese tra 200 e 500 micron per favorire l'innesto e la proliferazione cellulare al loro interno. Alla base dei campioni cubici vi è una base quadrata di 0.4 mm di spessore che facilita la rimozione dalla stampante 3D. Questa forma inizialmente adottata è stata poi sostituita da una struttura reticolare che presentasse maggior simmetria: il reticolo è per questi campioni costituito da tre file di tre vuoti ciascuna (3x3) eguali per ognuna delle 4 facce della superficie laterale e per la faccia superiore. Le strutture reticolari formate possiedono inoltre tutte la stessa larghezza in maniera tale da evitare una distribuzione disomogenea di materiale e garantire uniformità di distribuzione di carico in particolare nei confronti di un possibile collasso e perdita della forma.

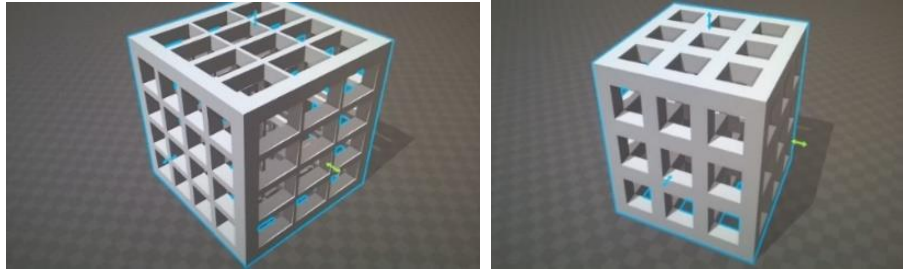


Figura 35: Le due forme reticolari adottate nella stampa stereolitografica, a sinistra la prima forma, a destra la forma a maggior simmetria

5.1 Prove di Stampa e trattamenti termici Robocasting

Il vetro inizialmente testato è stato il vetro con Flussante idrogenofosfato di sodio già noto. Come già detto al Paragrafo 4.2 la miscelazione con CMC è avvenuta in concentrazione ponderale del 73% (14g di vetro e 5 g di CMC). Si è proceduto poi a trattare termicamente la miscela secondo il trattamento termico descritto al Paragrafo 4.9

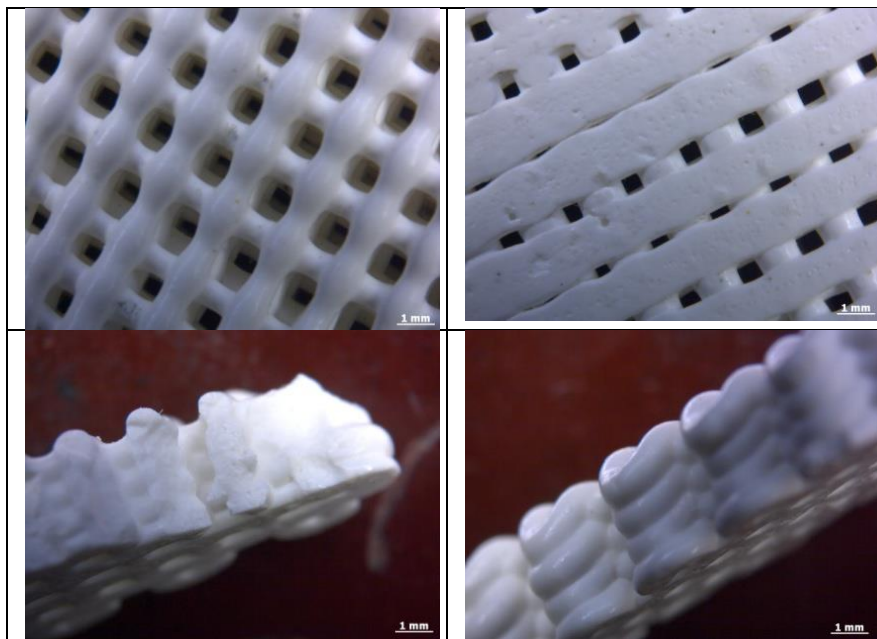


Figura 36: Scaffold realizzato tramite Robocasting: Sopra, vista superiore e inferiore; Sotto, sezione verticale e vista laterale

I risultati realizzati con ugelli di 0.82 mm hanno dimostrato la possibilità di raggiungere realizzazioni di scaffold con la tecnica Robocasting anche a concentrazioni di polvere vetrosa superiori al 70%. La viscosità della miscela è stata quindi reputata adatta alla formazione di strutture reticolari di questo tipo. Ulteriori arricchimenti di polvere vetrosa (concentrazione superiore al 75% di polvere con legante a base di MC) sono stati possibili solo con l'aggiunta di un tensioattivo antischiuma che prevenga il comportamento dilatante manifestato dalla miscela a concentrazioni così elevate e eviti l'eccessivo inglobamento di aria nella siringa. Le estrusioni in siringa di queste composizioni saranno realizzate nei prossimi studi.

5.2 Prove di Stampa Stereolitografica

5.2.1 Stampa di resina verde

Inizialmente è stato ricercato il tempo ottimale di esposizione per la sola resina verde fornita dalla RobotFactory con i parametri di illuminazione-contrasto 65-55 di *default*. Le prove effettuate hanno prodotto campioni di base 0.4 mm, con un tempo di esposizione della base dell'oggetto di 7 secondi e un tempo di esposizione dei layers dell'oggetto di 0.5, 1,2,3,4 secondi. Nelle seguenti immagini sono riportati le foto allo stereomicroscopio dei risultati ottenuti dove il numero a sinistra corrisponde al tempo di esposizione dei *layers* mentre le tre colonne mostrano le tre visualizzazioni possibili delle strutture cubiche.

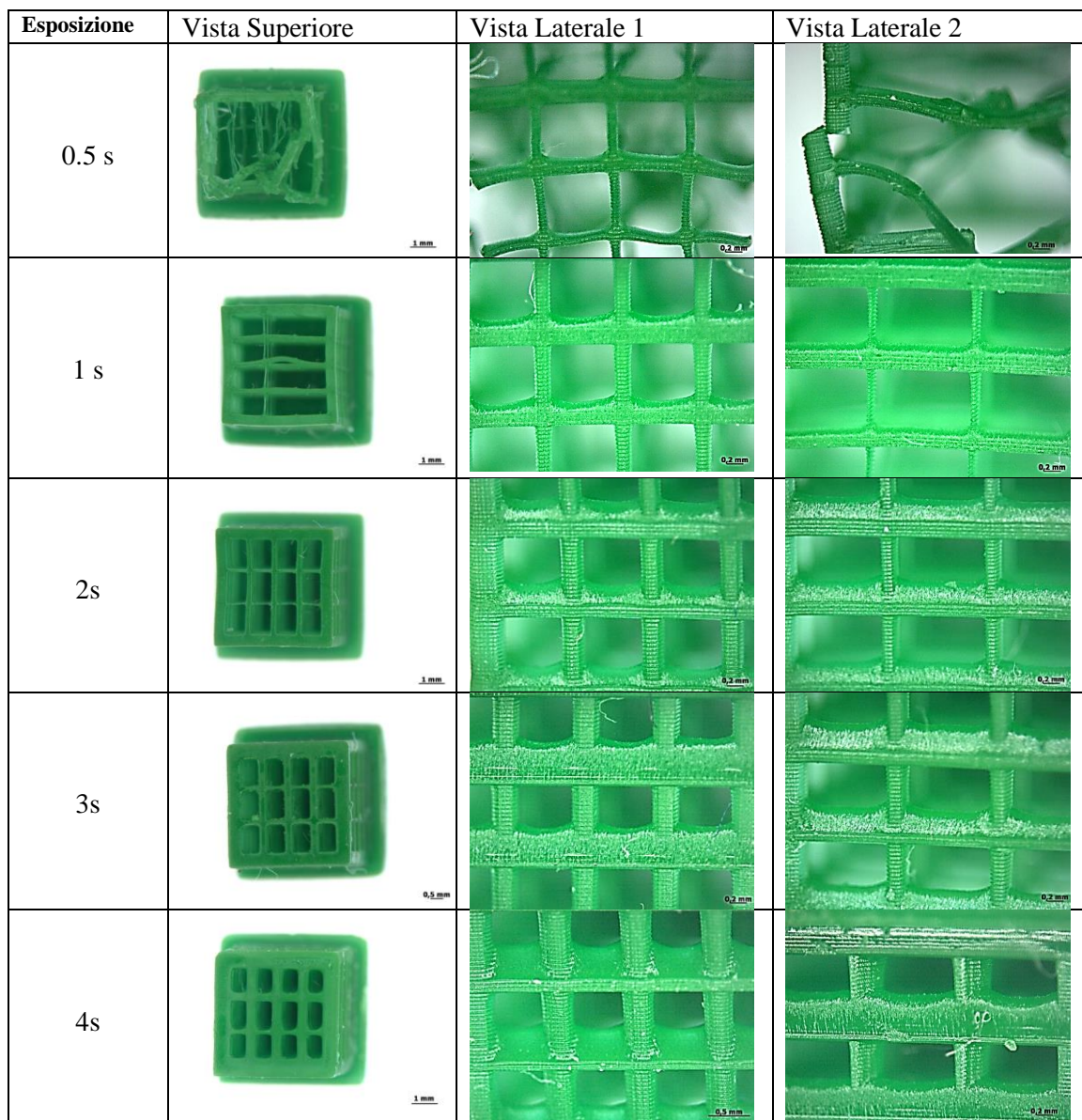


Figura 37: Strutture reticolari prodotte mediante stampa stereolitografica a diversi layer exposure time

Da questa prima prova si è potuto evincere che il tempo di esposizione ottimale di ogni singolo strato dell'oggetto da formare si colloca tra 2 e 3 secondi. Infatti per tempi fino a 2 secondi le strutture formate non conservano la forma e si mantengono troppo sottili in regioni cardine mentre a partire da 3 s diventa sempre più consistente l'effetto di *overexposure* a cui è sottoposto il singolo strato: l'effetto è chiaramente visibile nell'ispessimento dei bordi dei vuoti reticolari fino ad arrivare all'arrotondamento dei vertici che si può notare per un'esposizione di 4 secondi. Il tempo corretto di esposizione dei *layers* dell'oggetto è stato quindi fissato a un valore intermedio tra 2 e 3 secondi cioè corrispondente a 2.5 secondi.

5.2.1.1 Luminosità e contrasto diminuiti

In relazione a quanto descritto al Paragrafo 4.7, la realizzazione di strutture reticolari impostando un livello di luminosità e contrasto diminuiti ha fatto registrare un aumento evidente dei tempi ottimali di esposizione del singolo layer. Si sono effettuate prove a 2,3,4,5,6,7,8 secondi di esposizione per un livello di luminosità e contrasto pari al 50 %. Si riportano le immagini ottenute per 6,7,8 secondi di esposizione.

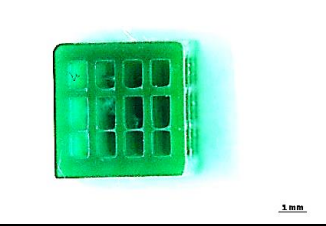
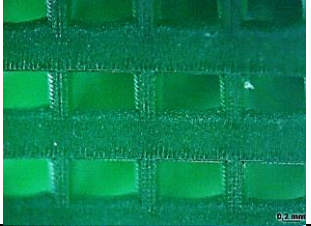
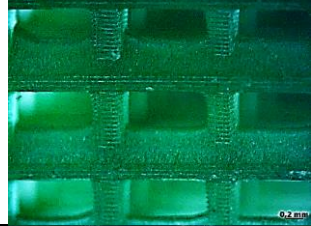
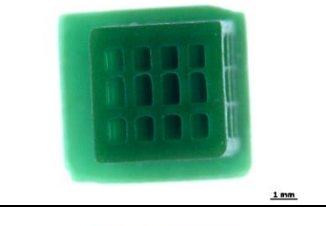
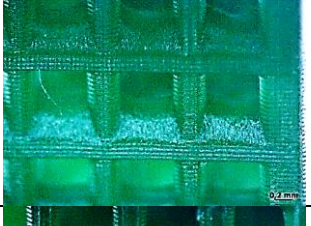
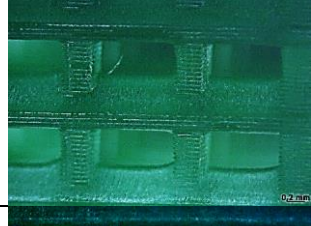
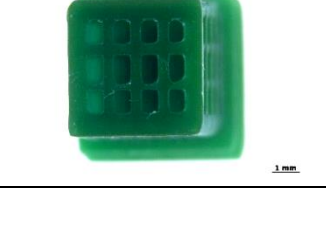
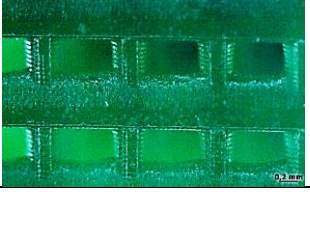
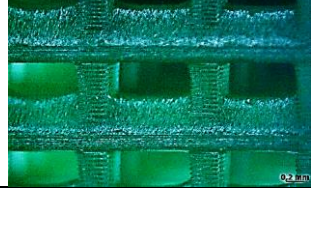
Esposizione	Vista Superiore	Vista Laterale 1	Vista Laterale 2
6 s			
7 s			
8 s			

Figura 38: Strutture reticolari prodotte mediante stampa stereolitografica a diversi layer exposure time a luminosità e contrasto diminuiti a 50%

Secondo i risultati di questo test il tempo ottimale di esposizione si colloca più in alto rispetto a quello ottenuto per un contrasto e luminosità standard. I risultati qui ottenuti per 6,7,8

secondi dimostrano una riproduzione efficiente di tutte le strutture reticolari sulla faccia superiore con il risultato migliore ottenuto per 7 secondi nonostante la polimerizzazione sulle facce laterali sia consistente. La faccia superiore dimostra dei vuoti arrotondati a partire da un tempo di esposizione di 8 secondi, situazione che si riscontrava per un contrasto e una luminosità standard già a partire da 4 secondi. Nel contempo strutture stampate con tempi di esposizione di 2,3,4,5 secondi non danno luogo a formazione di tutto il reticolo e la deformazione della struttura è più evidente. Si è perciò verificato che a una diminuzione del livello di contrasto e luminosità del proiettore del 15-20% corrisponde un aumento del tempo ottimale di esposizione del singolo strato di un valore praticamente triplo.

5.2.1.2 Influenza del filtro

Sulla base dei risultati ottenuti con le prove a luminosità e contrasto diminuiti si sono effettuati dei test di stampa di sola resina per 6,7,8 secondi e rimuovendo il filtro passabanda aggiunto alla stampante per eliminare l'effetto dell'assorbimento delle lunghezze d'onda non desiderate.

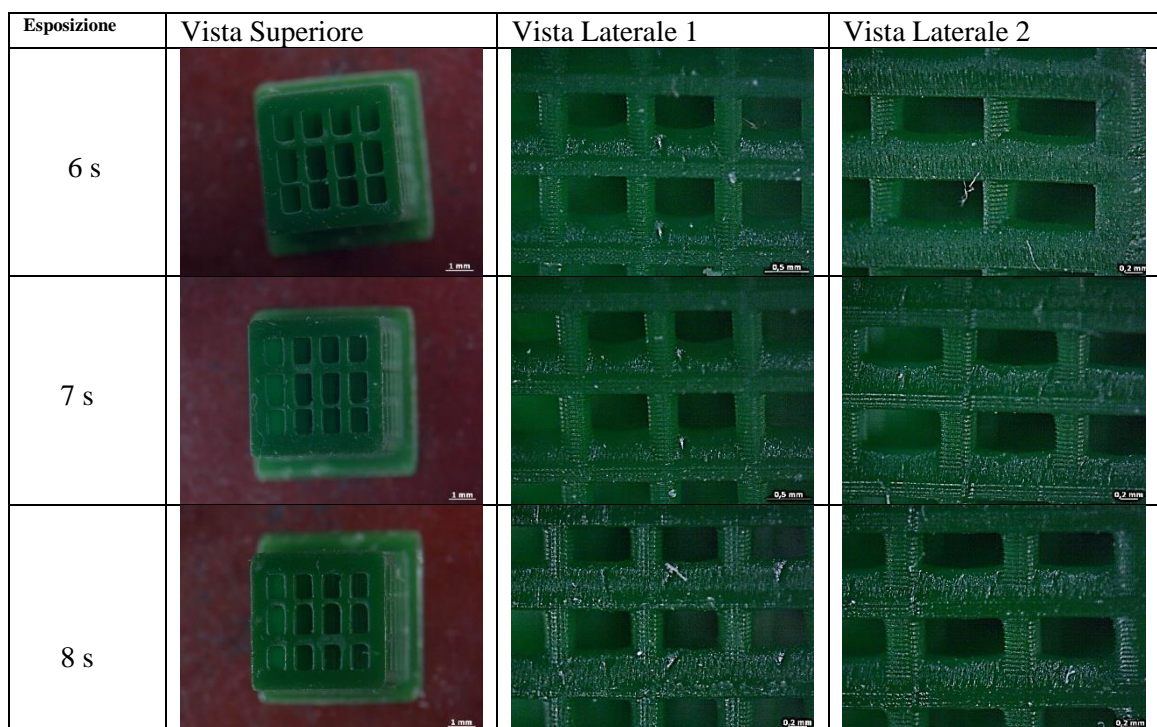


Figura 39: Strutture reticolari prodotte mediante stampa stereolitografica a diversi layer exposure time a luminosità e contrasto diminuiti a 50%

I risultati si sono rivelati paragonabili a quelli ottenuti con il filtro inserito e hanno dunque dimostrato la sua scarsa influenza nel processo di stampa di questo tipo di resina.

5.2.1.3 Altre forme ottenute

E' stato possibile produrre anche dei componenti a diversa geometria con la stampante stereolitografica diminuendo la luminosità e il contrasto a un livello di 50% e esponendo a polimerizzazione a tempi di 5-6 secondi per singolo strato. La realizzazione di strutture più voluminose e con forme più complesse si è dovuta necessariamente scontrare con i problemi di eccessiva polimerizzazione e *scattering* della luce verso zone non desiderate. Diminuendo la luminosità e il contrasto si rendono così possibili anche realizzazioni di questo tipo perché gli effetti dell'esposizione alla luce vengono smorzati.



Figura 40: Diverse geometrie create con la stampante Stereolitografica: MiniTurbine e particolare di una struttura a cella di Kelvin

5.2.2 *Drop Test*

Una volta verificata la stampabilità della sola resina verde e il corretto tempo di esposizione a cui sottoporre ogni strato durante il processo di stampa, si è proceduto a provare la stampabilità della miscela di resina verde con polvere di vetro (con idrogenofosfato di sodio di provenienza tedesca). Per fare ciò si è ricorso a delle prove chiamate 'prove a goccia' o *drop test*. Sulla vaschetta di silicone è stato inserito un vetrino dello spessore di 100 micron, sul quale viene depositata una goccia di miscela. Poi si imposta la stampante in maniera tale da proiettare sulla goccia di resina una forma di qualsiasi genere (si è scelta la fotopolimerizzazione di una stella in maniera da valutare meglio la risoluzione di stampa e la resa di una forma con i contorni netti) per diversi tempi di esposizione. E' necessario impedire alla piattaforma di scendere una volta avviata la stampa e a questo scopo è stato fissato il livello zero a un livello molto più alto rispetto al fondo della vaschetta. I tempi di esposizione sono stati variati a partire da 1 minuto fino a 1 secondo per 6 prove complessive. I vetrini sono poi stati puliti con isopropanolo. Nell'immagine seguente sono riscontrabili i risultati del *drop test*

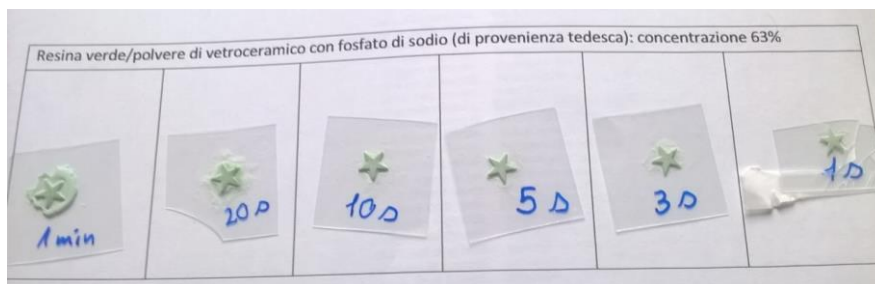


Figura 41: Drop Test a tempi di esposizione di 1 minuto, 20 s, 10s, 5 s, 3s e 1 s

Come è possibile notare a tempi di 1 minuto, 20 secondi, 10 secondi di esposizione il singolo strato è sottoposto a una reticolazione troppo elevata riscontrabile nell'ingrossamento dei bordi della sagoma e nella consistente presenza di materiale all'esterno del contorno. La stella corrispondente ai tre secondi appare la più netta mentre la stella esposta per un solo secondo denota degli assottigliamenti nelle regioni prossime alle punte della stella.

5.2.3 Prime prove di stampa resina/vetro

La prima miscela resina/vetro a essere stata stampata è quella con il flussante idrogenofosfato di sodio di provenienza tedesca. Sono state stampate strutture con base di 0.4 mm esposta per 7 secondi e singoli layers esposti per 2, 2.5, 3 e 4 secondi, considerando le prove preliminari sulla sola resina soprattutto i risultati ottenuti nel drop test. Si riportano le immagini relative alla stampa dei campioni esposti per 2, 2.5, 3 secondi.

Esposizione	Vista Superiore	Vista Laterale 1	Vista Laterale 2
Vetro tedesco con flussante			
2 s			
2.5 s			
3 s			

Figura 42: Reticoli cubici a base di resina e polvere di vetro tedesco con flussante ottenuti tramite stereolitografia a diversi layer exposure time

Dalle variazioni di colore è evidente l'effetto dell'aggiunta di polvere di vetro nella miscela con sfumature bianche che sono più intense nella zona dei bordi del reticolo e meno nell'interno della parte piena dello stesso. Simmetricamente a quanto osservato per la sola resina, più alto è il tempo di esposizione alla radiazione del singolo strato, più è forte la reticolazione e si rileva soprattutto dalla vista laterale come nuovamente le strutture da 2.5 secondi e da 3 secondi siano abbastanza robuste da mantenere la forma ma non mostrino un eccessivo ingrossamento delle strutture fini come si osserva per i campioni di 4 secondi. Al contrario un'esposizione di 2 secondi non è sufficiente a formare le strutture più fini.

Si è proceduto poi a stampare le miscele di vetro e resina anche per altre due tipologie di polvere di vetro: eutettica di provenienza tedesca e con flussante di provenienza nota. Si riportano solo le foto dei campioni ottenuti per 2.5 secondi di esposizione del singolo *layer*.

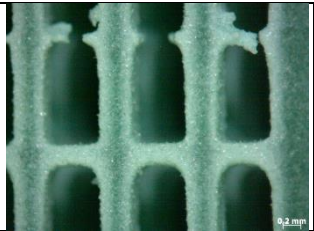
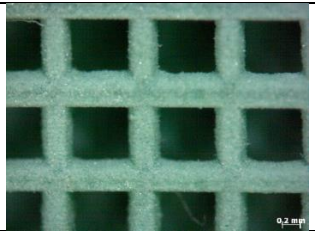
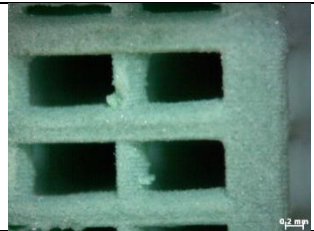



Esposizione	Vista Superiore	Vista Laterale 1	Vista Laterale 2
Vetro Eutettico			
2.5 s			
Vetro noto con flussante			
2.5s			

Figura 43: Reticoli cubici a base di resina e polvere di vetro eutettico tedesco e noto con flussante ottenuti tramite stereolitografia a 2.5 secondi di layer exposure time

Anche per le altre due polveri è evidente l'effetto provocato da una maggior esposizione alla luce del singolo strato che comporta un ingrossamento progressivo delle strutture reticolari e una chiusura dei vuoti. L'ingrossamento da *overexposure* relativo a 4 secondi di esposizione per il vetro noto con flussante risulta essere leggermente minore rispetto alle due polveri precedenti. Nonostante questo anche per questo vetro e per la polvere eutettica tedesca il tempo di esposizione ottimale si colloca tra 2 e 3 secondi per gli stessi motivi spiegati in precedenza e il miglior esito si ha per le prove effettuate a 2.5 secondi.

5.3 Risultati di trattamenti termici di campioni di stereolitografia

5.3.1 Trattamento termico per ottenere Strutture Ceramiche

Nel corso del primo trattamento termico a 900°C, si sono inizialmente posti a confronto i risultati dati dalle quattro differenti polveri vetrose in grado di dare fase cristallina a una stessa velocità di innalzamento termico corrispondente a 5°C/min.

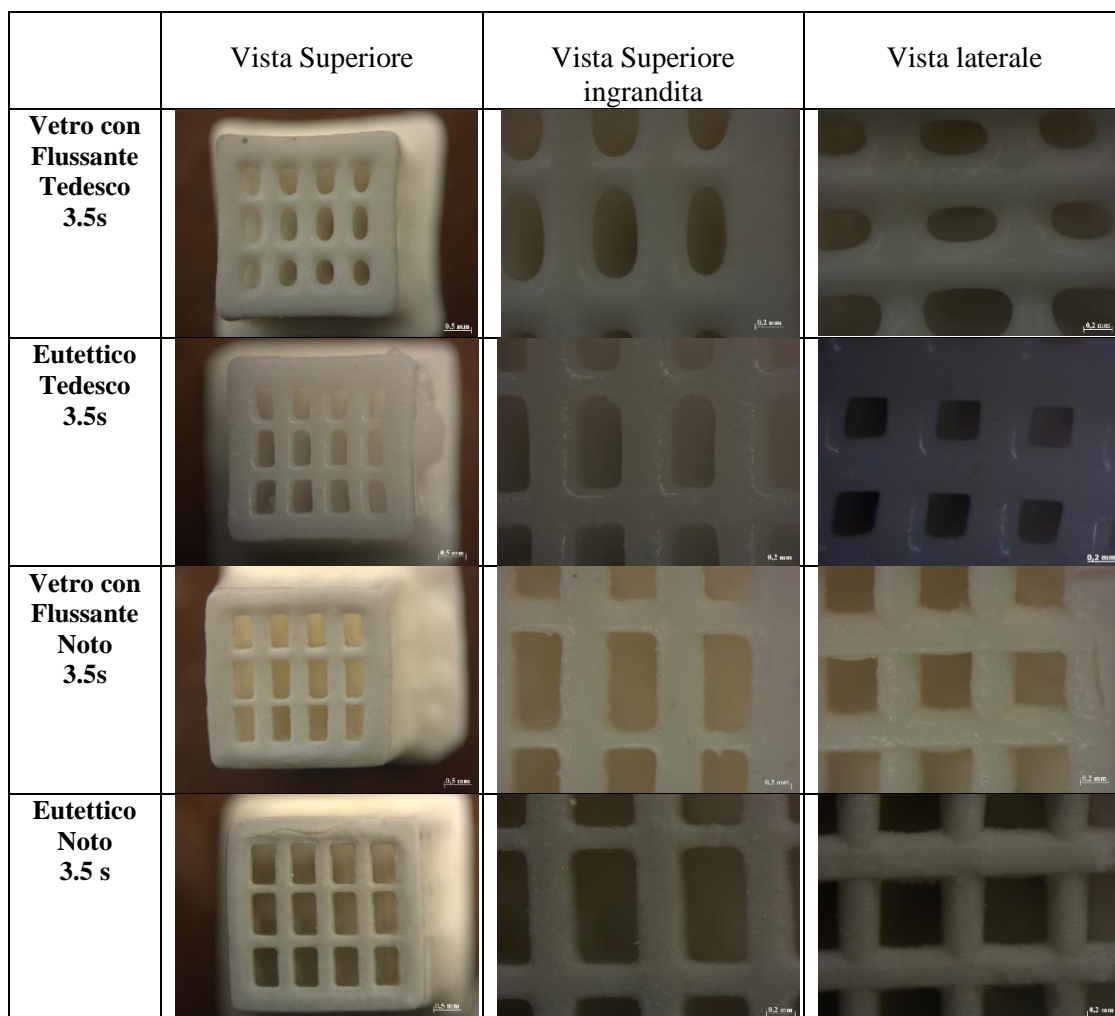


Figura 44: Risultati trattamento termico a 900°C

Durante il trattamento termico i campioni subiscono un ritiro volumetrico naturale e legato alla combustione del polimero e descritto al Paragrafo 5.4. Il vetro con flussante di provenienza tedesca dimostra un consistente flusso viscoso con arrotondamento e chiusura dei vuoti reticolari molto spinta e successiva perdita della forma; il vetro eutettico tedesco conosce anch'esso un flusso viscoso notevole ma una chiusura molto minore dei vuoti reticolari rispetto alla polvere precedente con mantenimento della forma rettangolare del vuoto. La terza e la quarta polvere presentano invece un flusso viscoso molto debole e una cristallizzazione molto buona. Per la polvere con flussante si verificano però delle cricche lungo tutta la struttura reticolare sia verticali che orizzontali che vanno necessariamente a precludere la possibilità di ottenere delle buone proprietà meccaniche mentre per la polvere eutettica non si notano cricche se non sui bordi esterni e sia la superficie superiore che le facce laterali hanno caratteristiche morfologiche ottime con evidenza degli strati successivi processati dalla stampante lungo l'asse verticale. Si è perciò previsto di verificare l'influenza della velocità di trattamento termico per le prime due polveri proposte dal momento che dimostrano un consistente flusso viscoso (Paragrafo 5.3.2), mentre per la polvere con flussante di provenienza nota il test non avrebbe provocato alcun cambiamento vista la quantità trascurabile di flusso viscoso manifestato; per questa polvere si è proceduto ad alzare la temperatura di trattamento (Paragrafo 5.3.3)

5.3.2 Influenza della velocità di riscaldamento

I campioni di vetro con idrogenofosfato di sodio di provenienza tedesca sono stati inizialmente messi in forno seguendo il primo trattamento termico per stereolitografia descritto al paragrafo 4.9, compiendo le tre diverse rampe termiche da 500 a 900°C rispettivamente corrispondenti alle velocità di 20°C/min, 40°C/min e alla velocità corrispondente all'inserimento diretto nel forno a 900°C. Infatti la prima polvere, pur non mostrando una distanza elevata tra il picco di rammollimento e quello di cristallizzazione, dà luogo a un elevato flusso viscoso e si è perciò pensato di testare il riscaldamento a diverse velocità per notare se la sinterizzazione ad elevata velocità fosse pregiudicata a favore invece della cristallizzazione. Nella seguente tabella sono visibili i risultati ottenuti dalle immagini allo stereomicroscopio: nella colonna a sinistra sono indicate le velocità di riscaldamento da 500°C a 900°C.









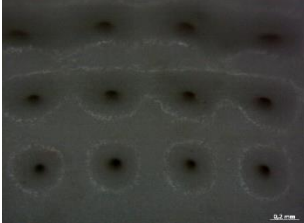
Velocità	Vista Superiore	Vista Superiore ingrandita	Vista laterale
Vetro Tedesco con Flussante			
20°C/min			
40°C/min			
Diretto a 900°C			

Figura 45: Risultati trattamento termico a 900°C del vetro con flussante tedesco a diverse velocità di salita termica

Per il vetro di provenienza tedesca sopra riportato non sono riscontrabili effettivi cambiamenti tra una velocità di riscaldamento e l'altra e la vetroceramica ottenuta è condizionata da un consistente flusso viscoso di sinterizzazione che tende a chiudere le porosità e a non mantenere la forma dello scaffold. La cristallizzazione in queste condizioni non riesce a bilanciare il fenomeno di sinterizzazione anche in condizioni di alte velocità di salita termica.

Anche i campioni di vetro eutettico di differente forma sono stati testati alle tre differenti velocità di salita termica precedentemente delineate in quanto anche questi ultimi hanno manifestato un elevato flusso viscoso. I risultati sono visualizzati nella tabella sottostante.


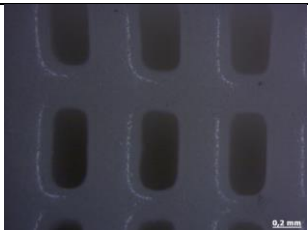

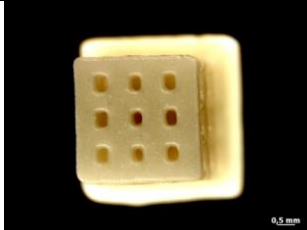
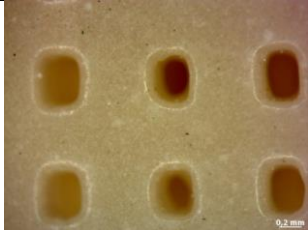

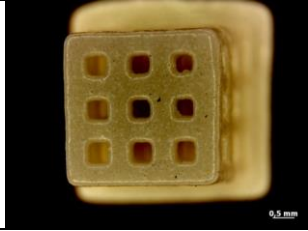
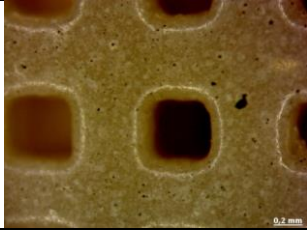
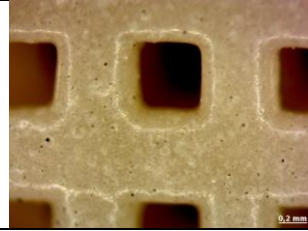
Velocità	Vista Superiore	Vista Superiore ingrandita	Vista laterale
Vetro Eutettico Tedesco			
20°C/min			
40°C/min			
Diretto a 900°			

Figura 46: Risultati trattamento termico a 900°C del vetro eutettico tedesco a diverse velocità di salita termica

Come si può osservare la salita lineare di temperatura lascia ancora molto spazio al flusso viscoso di sinterizzazione con un conseguente arrotondamento dei bordi dei vuoti specialmente sulla faccia ortogonale all'asse verticale e una perdita della forma. Ma alzando molto la velocità di riscaldamento in forno con una salita quasi istantanea del livello termico, la cristallizzazione è nettamente favorita, le strutture mantengono meglio la forma e la sinterizzazione è condotta a buoni livelli senza determinare eccessivo flusso viscoso. Si può quindi dire che l'innalzamento della velocità di riscaldamento per questa miscela abbia dato risultati più soddisfacenti rispetto alla polvere precedente.

5.3.3 Influenza della temperatura di riscaldamento

Per la polvere nota in presenza di flussante si è realizzata al contrario delle polveri precedenti una consistente cristallizzazione ma una sinterizzazione per flusso viscoso non adeguata. E' parso utile quindi non alzare la velocità di riscaldamento (che avrebbe favorito ancora di più la cristallizzazione) ma alzare la temperatura alla quale il riscaldamento avvenisse. Si mostra

il paragone tra i risultati dei campioni di vetro noto con flussante già trattati in precedenza a 20°C/min con i campioni trattati alla stessa velocità ma a 1100°C.

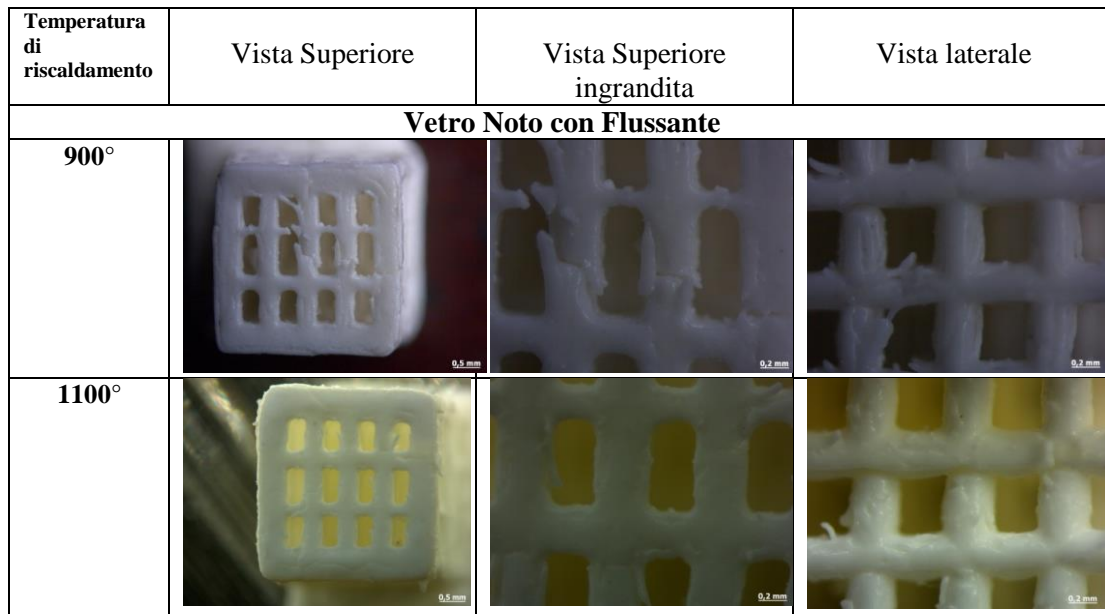


Figura 47: Trattamenti termici a diverse temperature del vetro con Flussante noto alla stessa velocità di riscaldamento di 20°C/min

La resa superficiale aumentando la temperatura di trattamento migliora proprio come previsto con minore presenza di cricche e di discontinuità: il flusso viscoso e la sinterizzazione sono stati così favoriti dall'aumento di temperatura di trattamento a 1100°C rispetto a 900°C pur trattandosi della polvere che ha manifestato nella tesi in maniera minore la sinterizzazione per flusso viscoso.

5.3.4 *Trattamento termico per ottenere Strutture vetrose*

Durante il secondo trattamento termico a 800°C si sono cercate di ottenere delle strutture prevalentemente vetrose in modo da notare la differenza rispetto ai campioni ceramici e valutare l'influenza del fenomeno di cristallizzazione sui campioni cubici. In particolare si è voluto visualizzare il fenomeno di sinterizzazione separatamente dal fenomeno di cristallizzazione, dal momento che quest'ultima avviene per tutte le polveri testate a temperature superiori a 800°C: i campioni seguenti possono dunque essere considerati amorfi nella maggior parte della struttura. Si ricordi che oltre alla diminuzione di temperatura di trattamento da 900°C a 800°C la permanenza del campione a 500° è di tre ore.

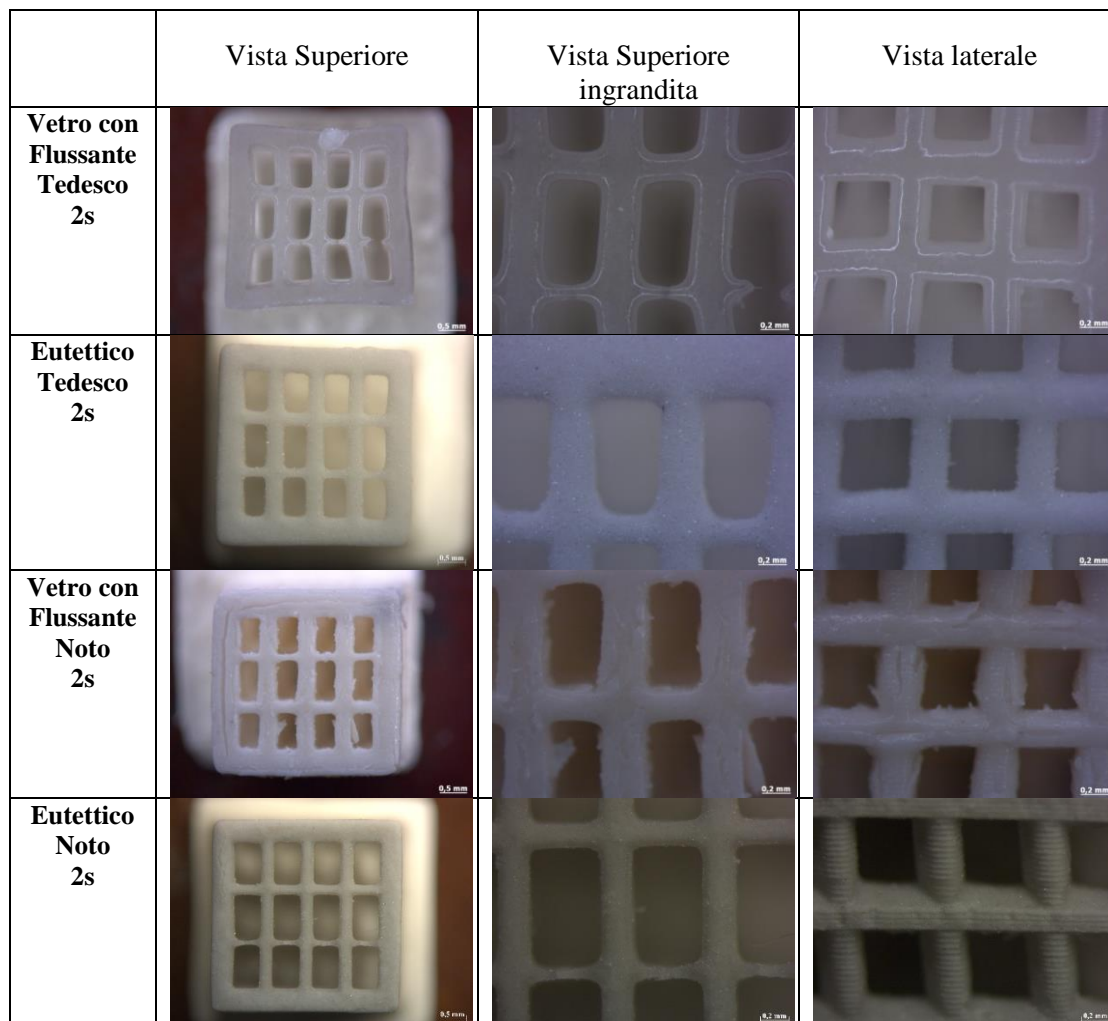


Figura 48: Risultati trattamento termico a 800°C

Il vetro con fluxante di provenienza tedesca non mostra un flusso viscoso così consistente come nel primo trattamento termico e mantiene la forma rettangolare dei vuoti reticolari, pur sempre ricusando una forte deformazione. Si può pensare che per questa composizione la viscosità del flusso sia più dipendente dalla temperatura e che quindi a un modesto aumento di temperatura corrisponda una viscosità molto inferiore rispetto alle altre miscele oppure che a parità di viscosità nel trattamento a 900°C la velocità di cristallizzazione di questa miscela sia stata fortemente pregiudicata rispetto a quella di sinterizzazione. Sono state condotte anche prove a 860°C, temperatura a cui inizia la cristallizzazione per questa polvere, con mantenimento prolungato a questa temperatura cercando di mantenere il flusso viscoso in quantità minima ma i risultati si sono rivelati simili a quelli ottenuti con il trattamento a 900°C dimostrando come non si riesca con questo espediente a favorire la cristallizzazione. Il vetro eutettico tedesco è visibilmente differente dall'eutettico trattato precedentemente a

partire dal colore mostrando una consistenza zuccherosa e bianca lucente senza opacità a dimostrazione dell'ottenimento di una struttura completamente amorfa. Il vetro con flussante noto invece non presenta sostanziali differenze con il vetro precedentemente trattato: nel campione cristallino sono ancora visibili le cricche già notate nel primo trattamento mentre il vetro eutettico noto denota ancora una buona resa superficiale con formazione di *struts* più ristretti.

5.3.5 Trattamento termico a 1100°C

Per il terzo trattamento termico l'obiettivo principale è stato, come detto al Paragrafo 4.9, raggiungere una completezza delle trasformazione cristallina soprattutto per i campioni eutettici ma i risultati dimostrano buona densificazione anche per le polveri con flussante.

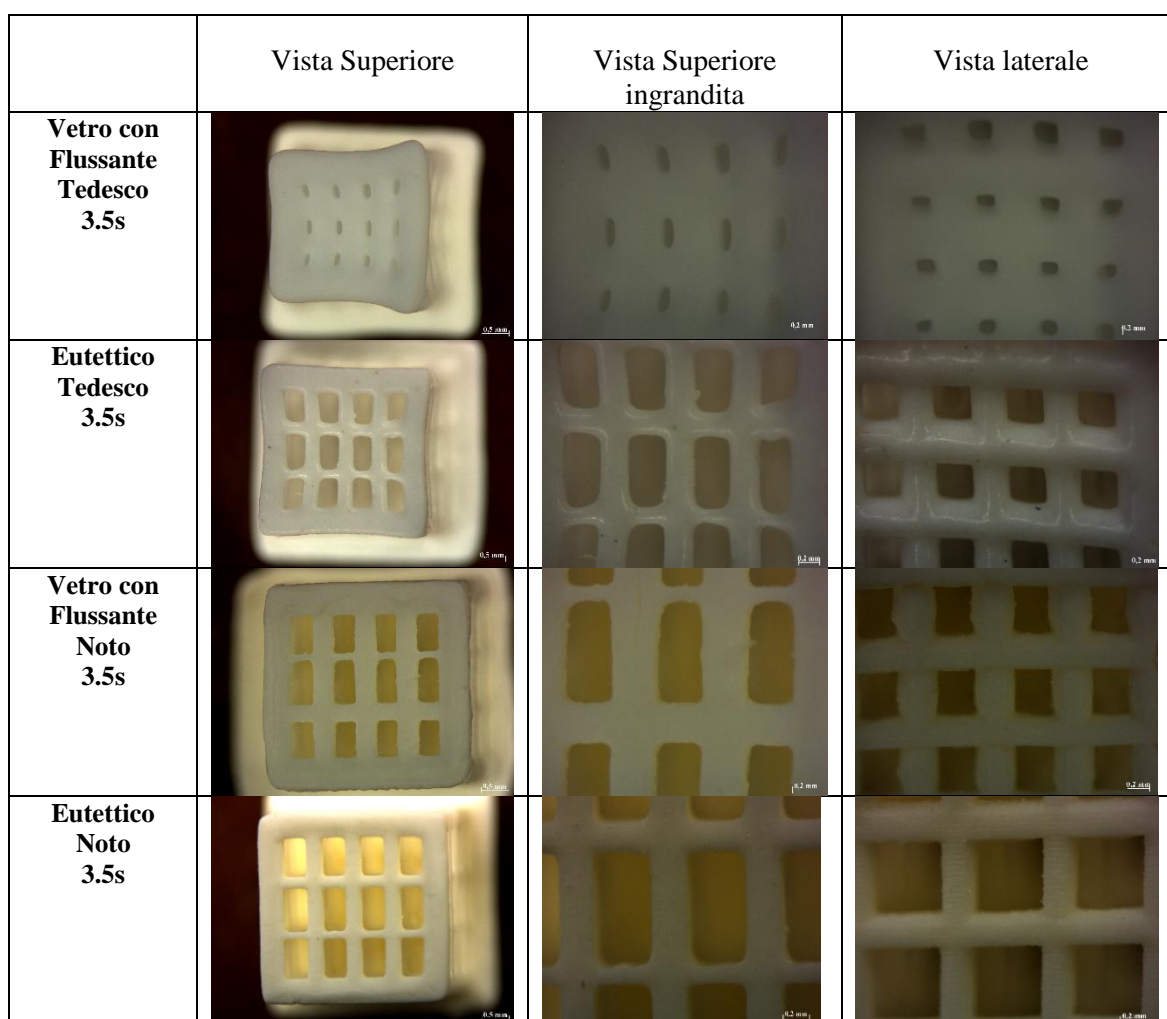


Figura 49: Risultati trattamento termico a 1100°C

I vetri di provenienza nota raggiungono a 1100°C una resa molto buona sia della faccia superiore che delle superfici laterali privi di cricche; la conservazione della forma è rispettata con arrotondamenti dei vuoti reticolari molto ridotti e mantenimento dell'ortogonalità

strutturale. Al contrario la deformazione dei reticoli di provenienza tedesca a queste temperature è notevole e la chiusura dei vuoti piuttosto evidente soprattutto per il vetro con flussante.

Per la polvere eutettica di provenienza tedesca si è già descritto nella visualizzazione delle analisi diffrattometriche come le fasi cristalline volute di wollastonite e diopside compaiano in un intervallo compreso tra 1000 e 1100°C. Si è deciso perciò di procedere a trattare i campioni di eutettico a 1100°C a diverse velocità di riscaldamento per cercare di arginare il flusso viscoso.




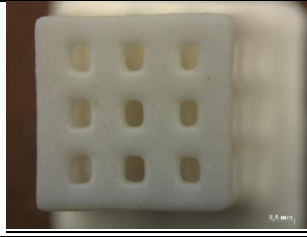

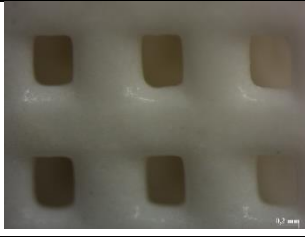
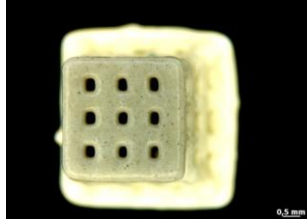


Velocità	Vista Superiore	Vista Superiore ingrandita	Vista laterale
Vetro Eutettico Tedesco			
5°C/min			
20°C/min			
Fast 1100°			

Figura 50: Trattamento Termico a 1100°C del vetro eutettico tedesco a differenti velocità di salita termica

Mentre i trattamenti a velocità di 5°C/ min e 20°C/min danno risultati relativamente simili e danno esiti paragonabili quanto a qualità superficiale rispetto al trattamento termico a 900°C, il trattamento a 1100°C con inserimento diretto in forno non ha invece successo dimostrando un'eccessiva deformazione del reticolo a causa della rampa termica troppo ripida e collasso strutturale con rigonfiamento della parete nelle zone vicino alla base del cubo. Si può in definitiva affermare che l'innalzamento della velocità di riscaldamento per cercare di arrestare il flusso viscoso abbia dato un effetto maggiore a 900°C rispetto a 1100°C. Sono stati anche condotti trattamenti termici con uno step intermedio a 870°C con mantenimento a 12 ore e

una salita a 20°C/min fino a 1100°C per stimolare la prima cristallizzazione che avviene a questa temperatura ma i risultati sono simili a quelli ottenuti con due soli step dimostrando come per questa polvere lo step intermedio non sia influente nel trattamento e ancora una volta che il mantenimento prolungato non sia una tecnica utile a favorire la cristallizzazione.

5.3.6 Influenza della forma

Per la miscela vetrosa che ha dato il miglior esito nella conservazione della forma, cioè la polvere di eutettico di provenienza nota, è parso utile mettere a confronto nello stesso trattamento (a 1100°C con una rampa termica di 5°C/min) realizzazioni di forme geometriche differenti.

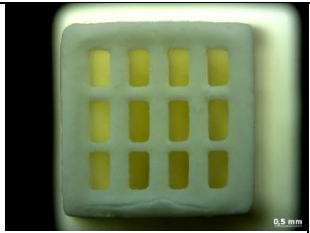

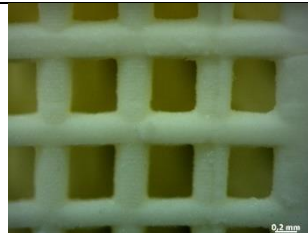
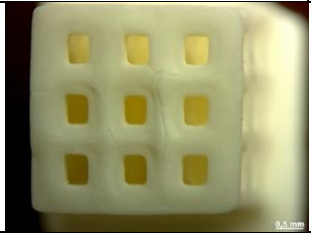

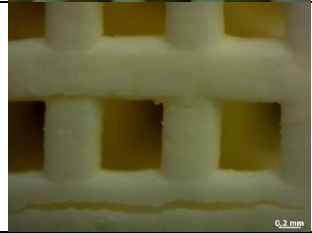
Forma	Vista Superiore	Vista Superiore ingrandita	Vista laterale
Vetro Eutettico Noto			
4x3			
3x3			

Figura 51: Trattamenti termici a 1100°C del vetro Eutettico Noto per diverse forme stampate

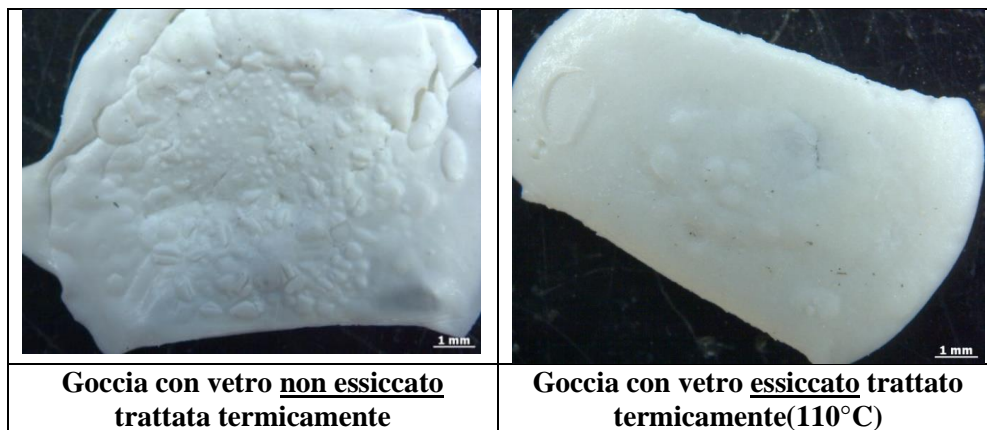
Fin dal principio è evidente il migliore comportamento alla ceramizzazione di questa miscela rispetto alle altre polveri con il mantenimento della forma quadrangolare dei fori del reticolo e la qualità superficiale soddisfacente con minore presenza di flusso viscoso. Nella prima forma a montanti più sottili la presenza di cricche da ritiro è quasi nulla limitandosi ai più spessi bordi esterni mentre nella seconda forma la presenza di montanti più spessi induce cricche che attraversano l'intero campione sia lungo l'asse z sia sulla faccia superiore del cubo. Si può affermare quindi che all'aumentare delle dimensioni del reticolo anche in condizioni di simmetria strutturale (la forma 3x3 è più simmetrica della 4x3) aumenta la probabilità di cricche indotte dal ritiro volumetrico.

5.3.7 Influenza dell'umidità ambientale nella polvere con flussante nota

Si è voluta valutare l'influenza della presenza residua di umidità all'interno della polvere con flussante nota per cercare di motivare la presenza di cricche. Si è dunque proceduto ad essiccare in forno a 110°C la miscela di vetro e si è effettuata una prima prova di deposizione di una goccia di resina con vetro essiccato e di una non essiccata su un vetrino da laboratorio e si è posizionata la goccia in forno, impostando un trattamento termico eguale al secondo ma alzando la temperatura di riscaldamento a 900°C.

25-500°C	1°C/min
Dwelling time 500°C	3h
500-900°C	5°C/min
Dwelling time 900°C	1h
Cooling	10°C/min

Tabella 9: Trattamento Termico predisposto per la valutazione dell'influenza dell'acqua nella polvere di vetro



I risultati testimoniano la presenza di cricche e discontinuità da gas residui nella ceramizzazione del vetro non essiccato e al contrario l'omogeneità morfologica della goccia con vetro essiccato. Sono stati così prodotti dei campioni che manifestano forte tendenza a cristallizzare, non presentano cricche sulla faccia ortogonale all'asse z (le discontinuità sulla faccia superiore in figura sono dovute al ridotto afflusso di materiale polimerico sulle zone relative durante la stampa data l'elevata viscosità della miscela stereolitografica a queste concentrazioni) ma mantengono cricche orizzontali sulle facce laterali. Del resto anche la qualità di stampa del manufatto prima del trattamento termico è minore rispetto alle altre prove di stampa e alcune discontinuità dovute ad eccessiva agglomerazione sono già visibili lungo l'asse verticale.

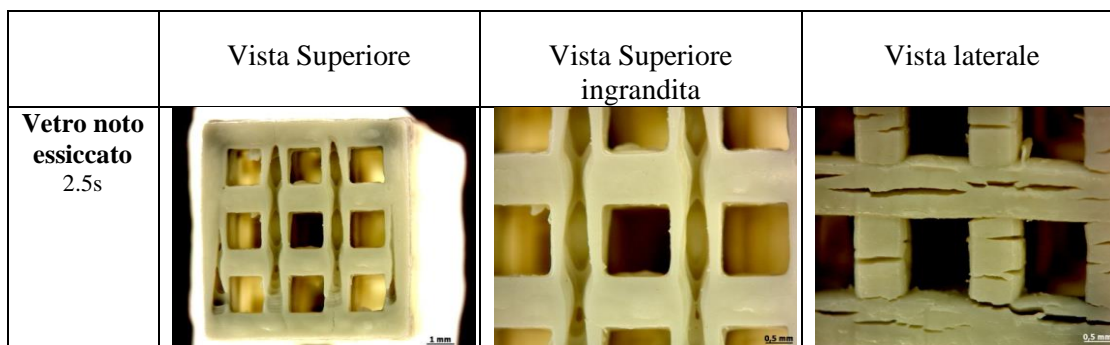


Figura 52: Trattamento termico a 900°C del vetro noto con flussante essiccato a 110°C per rimuovere l'umidità

Le cricche sotto forma di striature sono probabilmente dovute all'alta viscosità riscontrata nella miscela formata dalla resina verde con la polvere di vetro essiccata che non permette una buona qualità di stampa soprattutto nella successione di strati fotopolimerizzati dal raggio UV lungo l'asse verticale; non si può fare a meno di notare alla luce di quanto detto al paragrafo precedente la possibile influenza della forma reticolare sulle cricche da ritiro. E' stato perciò necessario ridurre la concentrazione di questa polvere nella miscela dal 63% al 60% in peso per consentire una migliore qualità di stampa.

Si mostrano i risultati ottenuti con questa miscela (al 60% di concentrazione) essiccata trattando i campioni a 900°C secondo il primo trattamento termico per ottenere vetroceramico, e adottando una rampa termica da 500°C a 900°C rispettivamente di 20°C/min e 2°C/min.

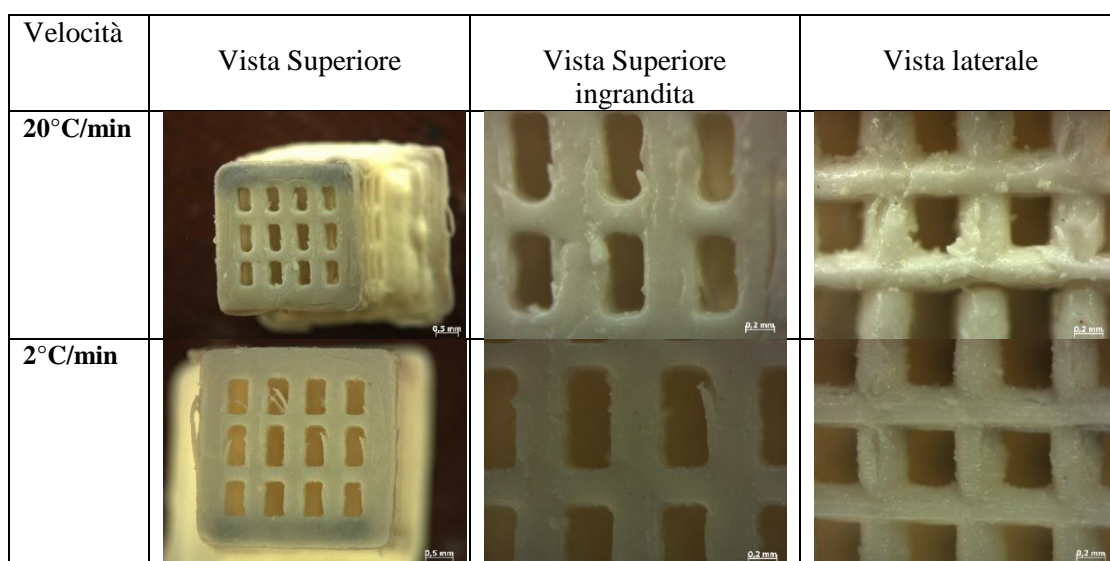


Figura 53: Trattamenti termici a 900°C di vetro Noto con Flussante al 60% di concentrazione in miscela stereolitografica

Si noti la migliore qualità superficiale delle facce verticali che si rivelano senza cricche evidenti né striature come nel caso precedente. E' inoltre importante notare come per questa polvere la diminuzione di velocità di salita termica dia risultati più soddisfacenti per quanto riguarda la planarità e la regolarità delle superfici ottenute.

5.4 Ritiro Volumetrico

E' stato testato il ritiro percentuale medio dei campioni di stampa stereolitografica nei differenti trattamenti termici effettuati misurando le dimensioni dei singoli cubi con un calibro. Il ritiro è stato studiato su campioni trattati termicamente a 800, 900 e 1100°C a una velocità di salita di 5°C/min da una temperatura intermedia di 500°C. I risultati sono riportati nella seguente tabella dove tra parentesi è presente il dato di ritiro volumetrico medio percentuale.

Tipo di polvere	Volume iniziale dopo stampa 3D (mm ³)	Volume dopo trattamento termico a 800°C(mm ³)	Volume dopo trattamento termico a 900°C(mm ³)	Volume dopo trattamento termico a 1100°C(mm ³)
Fosfato Tedesca	115.2	43.1 (-62.6%)	34.2 (-70.3%)	29.6 (-74.3%)
Eutettico Tedesca	113.6	49.6 (-56.3%)	36.6 (-67.8%)	36.0 (-68.2%)
Fosfato Nota	103.7	43.9 (-57.6%)	39.4 (-62%)	41.2 (-60.2%)
Eutettico Nota	106.9	48.8 (-54.3%)	46.9 (-56.1%)	43.0 (-59.7%)

Tabella 10: Riassunto ritiro volumetrico per le polveri studiate a 800,900,1100°C a 5°C/min

In generale all'aumentare della temperatura di trattamento aumenta il ritiro medio percentuale. Si noti che i campioni con fosfato tedesco mostrano il ritiro maggiore per una stessa temperatura e i campioni sono visibilmente deformati a tutte le temperature di trattamento arrivando anche al 70% per temperature di 900 e 1000°C. I campioni di vetro eutettico di provenienza tedesca hanno mostrato un aumento di ritiro notevole tra i trattamenti a 800 e a 900°C, arrivando a quote prossime al 70% a 1100°C. Per il vetro con fosfato noto si è verificato l'unico caso di diminuzione di ritiro aumentando la temperatura da 900°C a 1100°C, tuttavia per entrambi i vetri noti il ritiro è stato decisamente minore (dieci punti percentuali) rispetto ai vetri tedeschi e la forma è stata mantenuta in maniera migliore con minore arrotondamento e deformazione.

Capitolo 6

Analisi sui campioni ottenuti e Prove meccaniche

I campioni ottenuti sono stati studiati con le principali analisi di caratterizzazione per materiali ceramici. Sono state prodotte immagini al microscopio elettronico per evidenziare la microstruttura e la compresenza di fasi superficiali in seguito è stata valutata la densità geometrica e apparente assieme alla porosità e infine si è testata la resistenza meccanica dei campioni.

6.1 Analisi al Microscopio Elettronico(SEM)

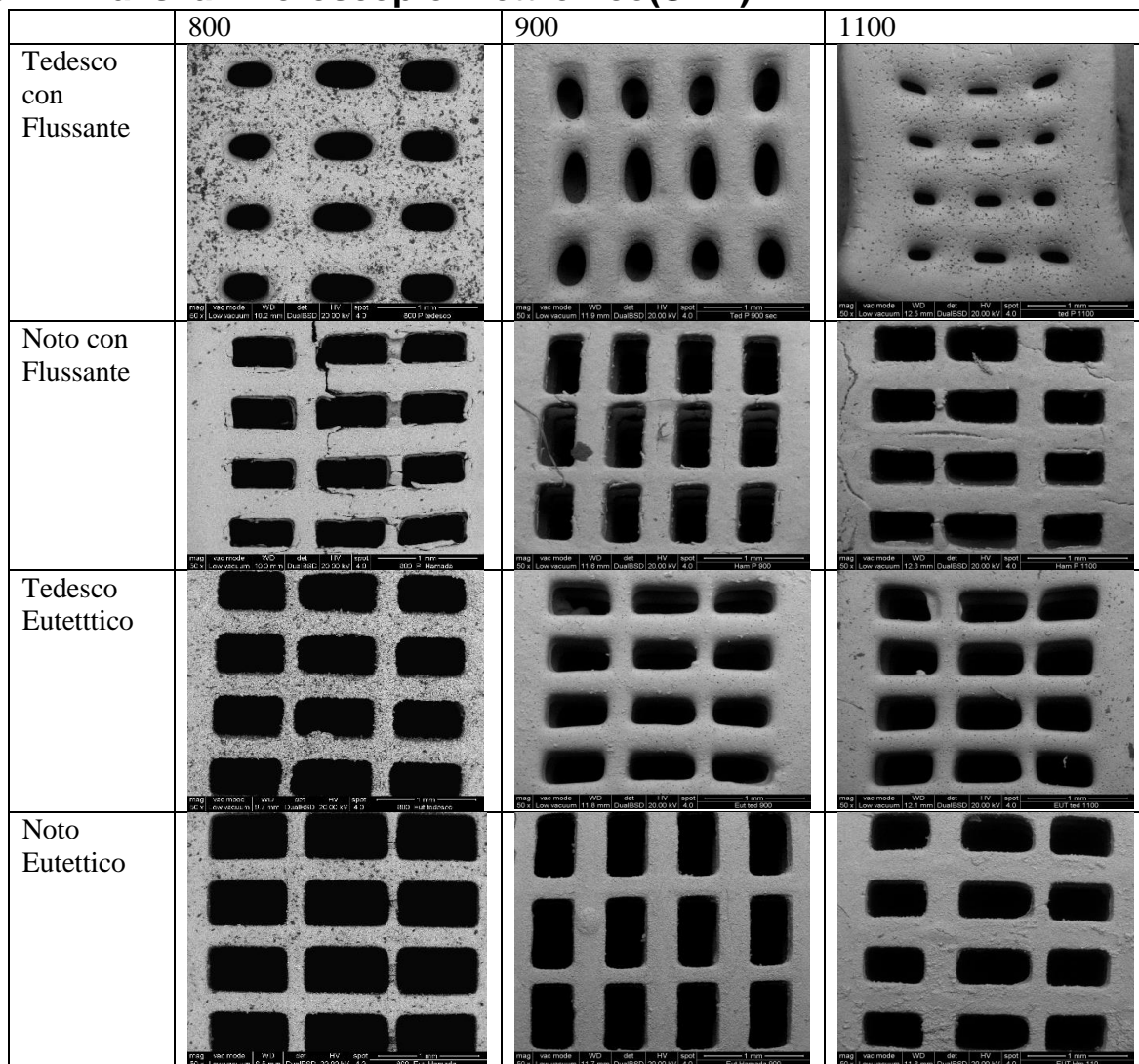


Figura 54: Micrografie SEM a 50X degli scaffolds trattati a 800,900,1100°C

Al microscopio elettronico sono state visualizzate le immagini superficiali della superficie dei campioni di stereolitografia dopo stampa 3D e sinterizzazione a 800,900 e 1100°C sia della faccia superiore che della faccia laterale dei cubi.

Le analisi sono state condotte allo scopo di visualizzare la distribuzione delle particelle nel sinterizzato, la porosità, l'eventuale presenza di cricche e per evidenziare la morfologia della fase cristallina nel vetroceramico.

Si mostra la diversa morfologia alla sinterizzazione dei due tipi di polvere vetrosa analizzata con le foto di campioni trattati a 800°C

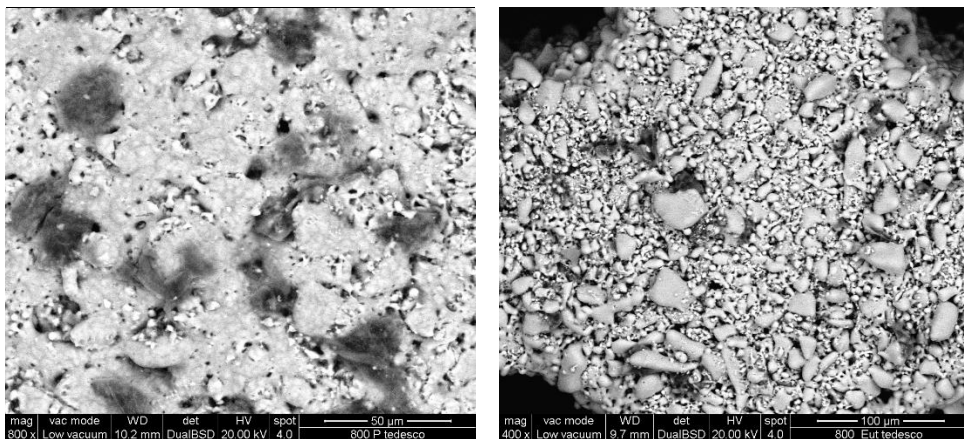


Figura 55: Micrografie SEM a 800x e 400x dei campioni di Vetro con fluxante Tedesco (a sinistra) e Eutettico Tedesco (a destra) trattati a 800°C

Nel primo caso nella Figura 55 si nota il maggiore impaccamento favorito alla stessa temperatura dalla presenza del fluxante mentre a destra la sabbiosità del vetro eutettico

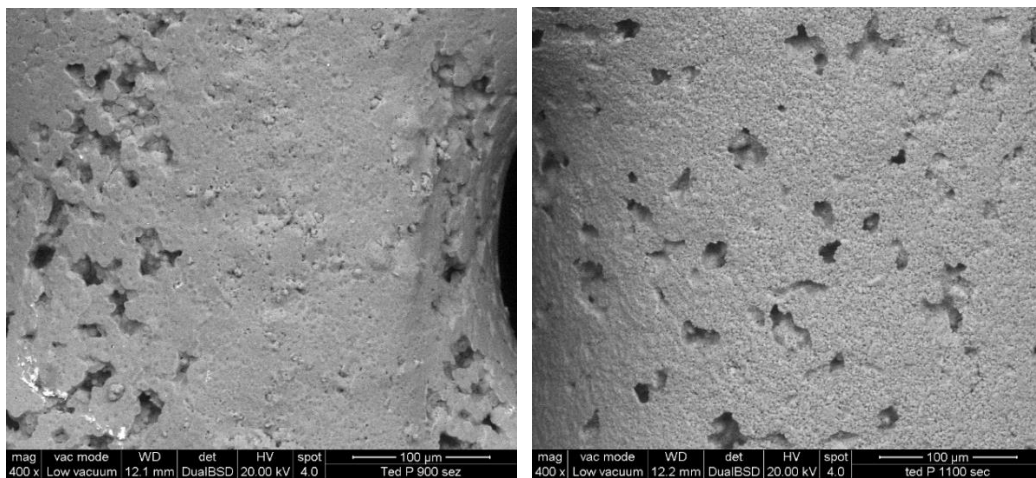


Figura 56: Micrografie SEM a 400x del campione con vetro con fluxante Tedesco trattato a sinistra a 900°C e a 1100°C

In Figura 56 si evidenzia nel campione di vetro con flussante tedesco la presenza di porosità organizzata in canali che si raduna in particolar modo attorno ai vuoti del reticolo cubico e crea delle cricche. Si noti inoltre la presenza di grandi cristalli visibili nettamente a 1100°C

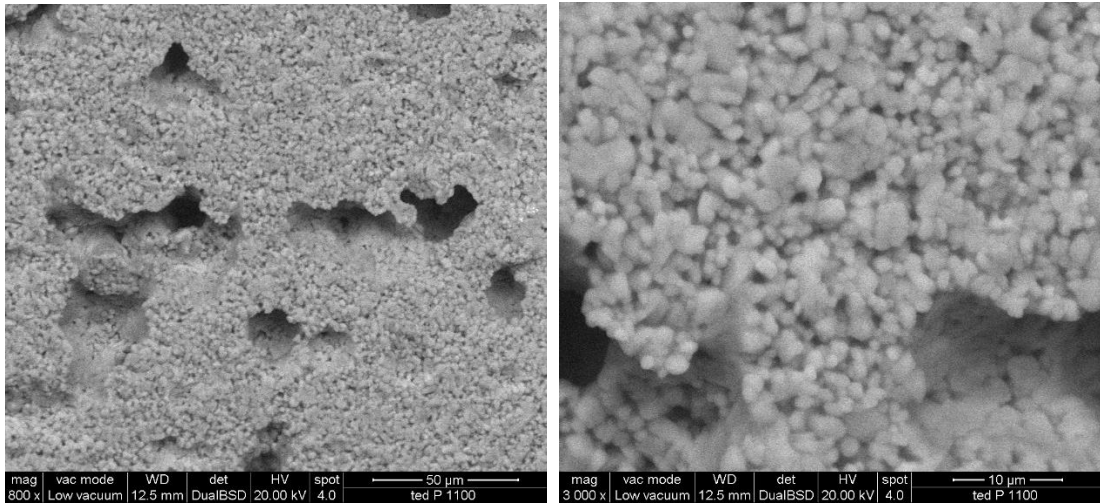


Figura 57: Ingrandimenti a 800xe a 3000x del campione con vetro con flussante Tedesco trattati a 1100°C

Nel vetro di miscela eutettica tedesca la porosità è più grande ma ha una minore tendenza a radunarsi in canali causando dei vuoti relativamente isolati.

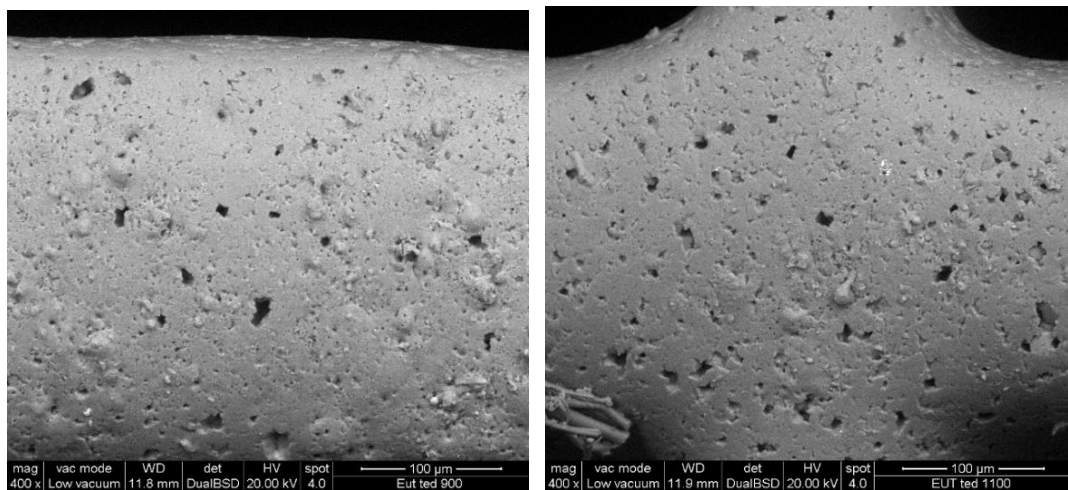


Figura 58: Micrografie SEM a 400X del campione con vetro Eutettico Tedesco trattato a 900°C e a 1100°C

Si noti come aumentando la temperatura a cui è portato il campione durante il trattamento termico la densificazione sia più evidente, sintomo di omogeneità e completezza della sinterizzazione. Questa densificazione non corrisponde però a una riduzione di porosità a rivelare il carattere aperto e superficiale di quest'ultima.

La presenza di cricche da ritiro è più evidente nei campioni con flussante noti dove la porosità è allungata e disposta ordinatamente secondo linee.

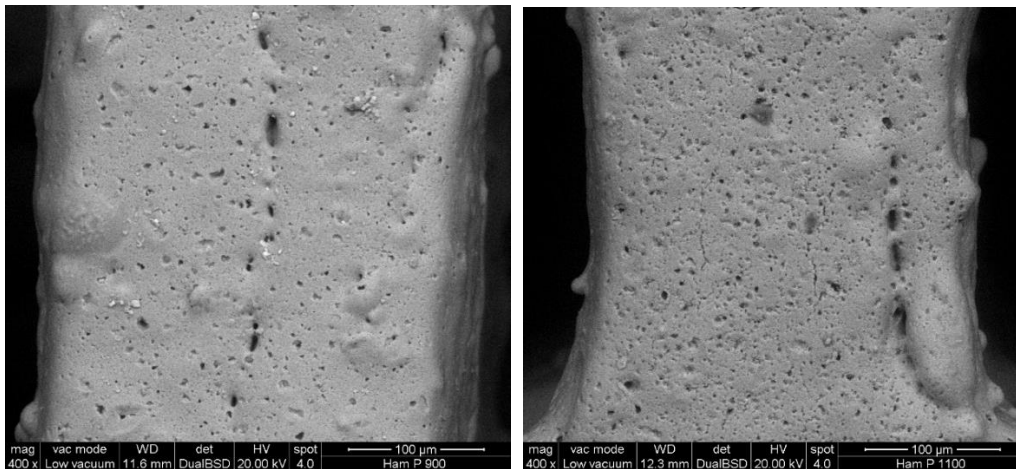


Figura 59: Micrografie SEM a 400 X del campione con vetro con Flussante noto trattati a 900 e 1100°C

Si notano anche per questi campioni superfici sovrapposte che sembrano corrispondere a cinetiche di fusione e rifusione del ceramico dove la sinterizzazione è avvenuta in tempi consecutivi. Si evidenziano anche microcricche create da porosità interna ai cui bordi nucleano cristalli molto più fini rispetto ai campioni precedenti.

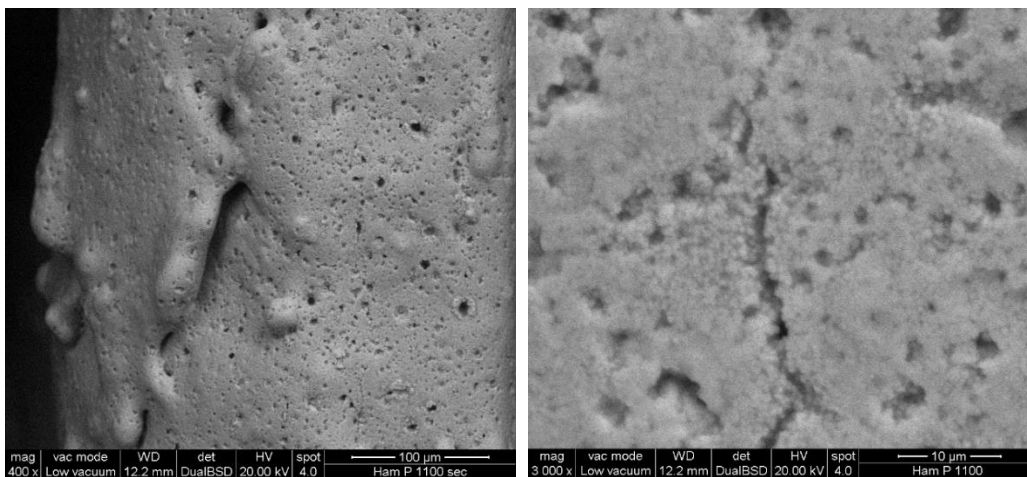


Figura 60: Campioni di Vetro con Flussante Noto trattati a 1100°C. A sinistra, (micrografia a 400X) superfici di sinterizzazione successiva; a destra, microcricche con presenza di cristallinità fine(3000X)

La microstruttura fine voluta si riscontra nei campioni di vetro in miscela eutettica nota dove la cristallinità ha un aspetto sferico e rigonfiato e causa una forte densificazione della struttura reticolare a fronte di una porosità molto elevata.

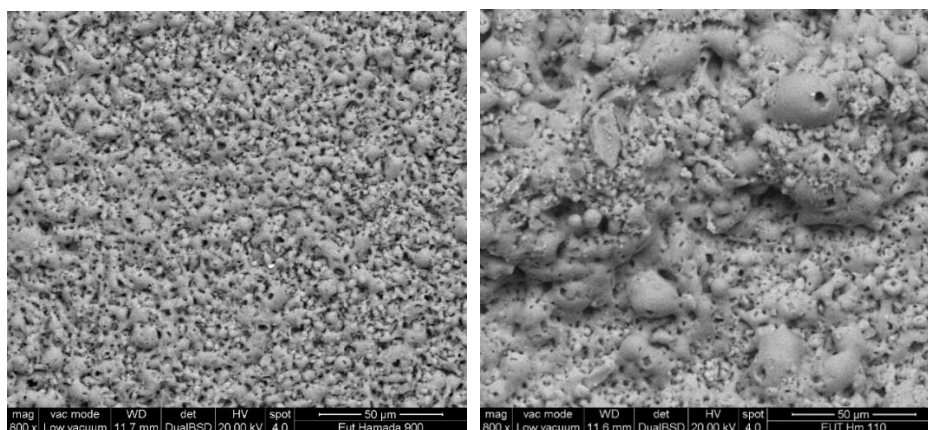


Figura 61: Micrografie SEM a 800X del campione con vetro Eutettico noto trattato a 900°C e a 1100°C

E' bene sottolineare che la rugosità superficiale della superficie proprio come la porosità affiorante in superficie sono caratteristiche particolarmente richieste soprattutto per la realizzazione di uno scaffold a contatto con i fluidi biologici: l'attacco cellulare è infatti specialmente favorito in queste condizioni rispetto al contatto che gli organismi cellulari possono avere con una superficie liscia. A questo proposito è utile aggiungere che anche la convessità superficiale della sezione in contatto con un potenziale fluido biologico costituisce un ostacolo per lo sviluppo e alla proliferazione delle cellule perché non permette un'efficace interazione tra biovetro e osteoblasti. La realizzazione di superfici biocompatibili piane e rugose è dunque un requisito fondamentale per un'efficace osteointegrazione.

6.2 Analisi di densità

Con un picnometro a elio si è determinata la densità dei campioni di stampa stereolitografica trattati a 800, 900 e 1100°C.

Riassunto Densità (g/cm³)

Temperatura di Trattamento	Vetro con flussante tedesco	Vetro con Flussante Noto	Vetro Eutettico tedesco	Vetro Eutettico noto
800°C	2.79	2.88	2.91	2.95
900°C	2.87	2.81	2.93	3.03
1100°C	2.94	2.71	3.04	3.12

Tabella 11: Dati di densità rilevati dal picnometro a Elio

Si noti come i valori di densità siano tutti crescenti con l'aumento di temperatura di trattamento a differenza del vetro con flussante noto che denota una diminuzione di densità con la temperatura tradotto nel rigonfiamento riscontrato per i campioni composti con questa

polvere. I dati corrispondono a un accrescimento cristallino da parte delle fasi wollastonite e diopside avvicinandosi per alte temperature ai valori di densità propri del cristallo puro.

Fase cristallina	Densità (g/cm ³)
Wollastonite(CaSiO ₃)	2.86-3.09
Diopside(CaMgSi ₂ O ₆)	3.22-3.38

Tabella 12: Densità del Cristallo di Wollastonite e Diopside¹⁹



Figura 62: Cristalli di Wollastonite (a sinistra) e Diopside (a destra)

6.3 Analisi di Porosità

Dopo aver determinato il valore di densità reale degli scaffolds trattati termicamente per le diverse polveri alle diverse temperature, si è proceduto a valutare la loro densità geometrica data dal semplice rapporto tra massa e volume grazie ai dati di ritiro misurati con il calibro

$$\rho_{geo} = \frac{m}{V}$$

Dal rapporto tra densità geometrica e densità reale si è poi risaliti al valore medio stimato di porosità interna agli scaffolds grazie alla seguente formula:

$$P = \left(1 - \frac{\rho_{geo}}{\rho_{reale}}\right) \cdot 100$$

Temperatura di Trattamento	Vetro con flussante tedesco	Vetro con Flussante Noto	Vetro Eutettico tedesco	Vetro Eutettico noto
800°C	42.2%	66.9%	71.5%	82.6%
900°C	40.5%	67.6%	58%	80.3%
1100°C	33%	67.3%	60%	82%

Tabella 13: Valori di Porosità degli scaffolds stimati

Il comportamento della porosità interna con il trattamento termico non ha dimostrato una relazione con la temperatura dei trattamenti termici: per i campioni di polvere di provenienza tedesca la porosità si abbassa notevolmente passando da 800 a 1100°C con un comportamento coerente con la densificazione della struttura già rilevato. Per le polveri già note invece la porosità si mantiene relativamente costante per tutte le temperature studiate dimostrando valori molto alti (superiori all'80%) per il vetro eutettico noto.

6.4 Prove Meccaniche

Si sono sottoposti infine i campioni di vetroceramica ottenuti a una prova a compressione monoassiale tramite la macchina per prove meccaniche Instron®. Le prove sono state condotte con un programma di compressione a salita costante preimpostato a una velocità di 0.5 mm/min. Per garantire l'uniformità di carico applicato sulla superficie degli scaffolds e scongiurare inflessioni dovuti a buckling si è ricorsi a un rivestimento in gomma. E' infatti da sottolineare che il ritiro volumetrico sperimentato dagli scaffolds ha indotto consistenti deformazioni sul reticolo cubico e che è stato necessario garantire una superficie piana all'azione della pressa per la correttezza dei dati rilevati. Le prove sono state condotte fino a frattura del campione e hanno condotto ai dati nella tabella sottostante composti da valore medio e deviazione standard

σ_c (Mpa)	800°C	900°C	1100°C
Vetro con Flussante Tedesco	45.08±11.33	33.49±9.58	46.63±3.87
Vetro Eutettico Tedesco	7.82±1.72	31.7±4.69	33.64±6.42
Vetro con Flussante Noto	9.44±1.48	12.2±1.83	10.29±1.57
Vetro Eutettico Noto	6.03±0.46	9.17±3.2	13.67±3.37

Tabella 14: Riassunto valori Prove a compressione su scaffolds trattati a 800°,900 e 1100°C

I dati hanno una correlazione diretta con la presenza di porosità e i valori più alti di resistenza (prossimi a 50 MPa) si registrano in corrispondenza degli scaffolds con la porosità più bassa calcolati nel paragrafo precedente. La presenza di cricche distribuite nel reticolo dei campioni con Flussante di vetro di composizione nota è causa di bassi valori di resistenza raggiunti nonostante la porosità si mantenga a valori non troppo elevati. Nei vetri di provenienza tedesca invece i valori rilevati di resistenza a compressione sono più elevati a scapito della perdita sostanziale della forma reticolare con chiusura dei vuoti manifestata principalmente dal vetro con flussante.

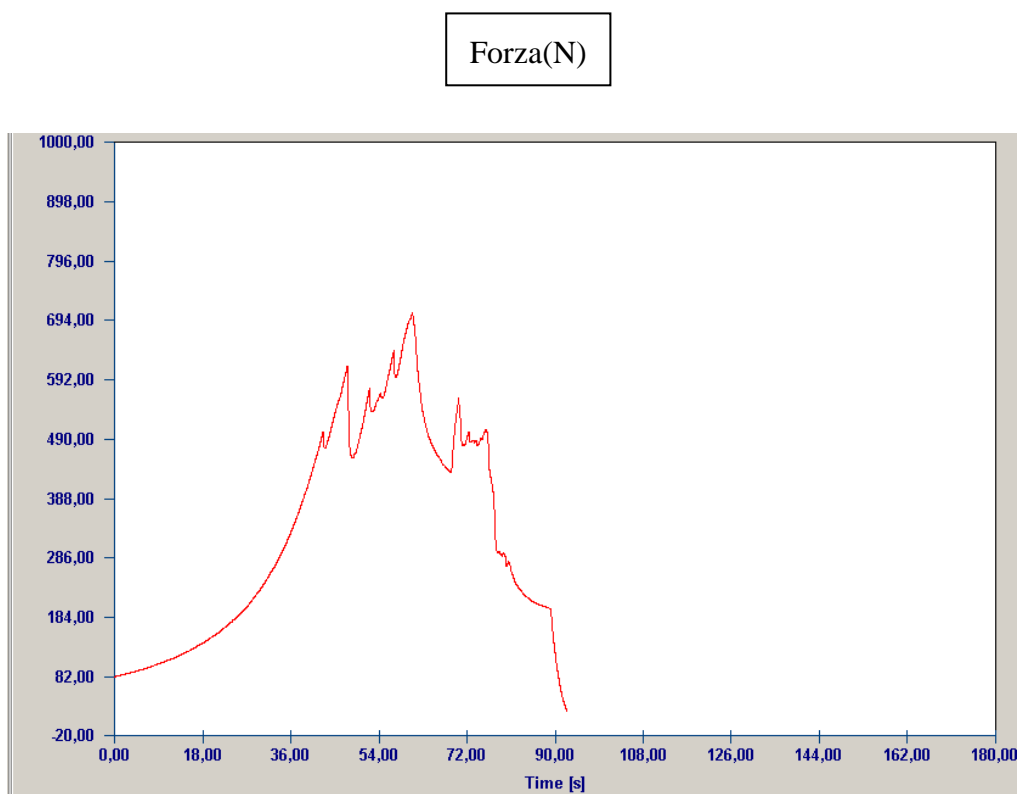


Figura 63: Curva Forza(N)-tempo(s) delle prove a compressione di campione di Vetro con Flussante Tedesco trattato a 800°C

Conclusioni

La presente tesi di Laurea è stata volta a studiare i parametri ottimali di stampa tridimensionale nella produzione di scaffolds biomedicali atti alla osteorigenerazione concentrandosi sulla tecnica Robocasting (DIW) e soprattutto sulla Stereolitografia(SL) basata sulla fotopolimerizzazione e ha dimostrato la validità di entrambe le tecniche di manifattura additiva nella realizzazione di questi componenti.

Nella prima tecnica si è dimostrato il ruolo rilevante del legante e disperdente a base di carbossimetilcellulosa(CMC) e metilcellulosa (MC) che offrono entrambe il desiderato comportamento pseudoplastico all'inchiostro estruso permettendo allo stesso tempo un'omogenea distribuzione delle particelle al suo interno e evitando impaccamento e agglomerazione soprattutto nel caso di consistenti cariche ceramiche: nella tesi si è raggiunto una concentrazione di ceramica del 73%. Si è evidenziato anche il ruolo di tensioattivi antischiuma aggiunti in piccola quantità (0.05%) in miscele Robocasting di questo tipo per evitare insorgenza di comportamenti dilatanti e nel contempo ridurre il più possibile la presenza di aria in miscela che rende difficoltosa e irregolare l'estrusione.

Nella tecnica stereolitografica si è dimostrata l'efficienza della fotopolimerizzazione della resina a base di acrilati assorbenti lunghezze d'onda comprese tra 400 e 500 nm e della tecnica DLP. L'introduzione di particelle vetrose all'interno della stessa fino al 63% in percentuale ponderale non altera l'assorbimento e non impedisce la realizzazione di strutture tridimensionali di dimensioni ridotte ma adatte alla produzione di scaffold osteorigenerativi. L'estensione a strutture più voluminose comporta o l'adozione di un sistema sofisticato di assorbitori che evitino l'agglomerazione incontrollata e l'estensione della polimerizzazione a zone non desiderate o la diminuzione di carica ceramica per ridurre la viscosità della miscela. Il tempo corretto di esposizione delle strutture studiate per una luminosità e contrasto di 65-55 che garantisca la formazione delle strutture più fini ed eviti al contempo il fenomeno di *overexposure* si colloca a 2.5 secondi per strato fotopolimerizzato. Diminuendo del 15 % la luminosità e il contrasto si ottengono aumenti di quasi tre volte del tempo ottimale di esposizione.

Nella trasformazione del componente stampato con la manifattura additiva allo scaffold ceramico vero e proprio è stato fondamentale studiare il trattamento termico per garantire per un materiale vetroceramico il perfetto bilanciamento tra sinterizzazione e cristallizzazione delle particelle e il raggiungimento di una elevata densità senza trascurare la difficile conservazione della forma geometrica nello step di necessario ritiro volumetrico dovuto alla rimozione del legante ad elevate temperature. Per tutte le polveri è stato necessario prevedere

due soste termiche di cui la prima destinata alla rimozione totale del legante (per il nostro polimero è risultata una temperatura di 500°C). Per le polveri dimostranti un elevato flusso viscoso (vetro con flussante tedesco e eutettico tedesco) si è verificata l'utilità di alzare la velocità di riscaldamento a valori prossimi a 40°C/min e all'inserimento diretto in forno per stimolare la cristallizzazione, rendendo l'intervallo tra rammollimento e cristallizzazione più veloce possibile mentre per le polveri con cristallizzazione già accentuata ed esiguo flusso viscoso (vetro con flussante noto e eutettico noto) è stato necessario invece alzare la temperatura di trattamento termico (fino a 1100°C per le miscele note) per favorire la densificazione e rendere la morfologia meno disomogenea. La valutazione delle analisi dilatometriche e di calorimetria differenziale della miscela di ossidi particolare sono di conseguenza fondamentali per la conduzione di processi di sintercristallizzazione di vetroceramica di questo tipo. I risultati di trattamento più soddisfacenti dal punto di vista di mantenimento della forma e di omogeneità di cristallizzazione sono stati rilevati con la miscela eutettica di origine nota mentre la presenza del flussante non si è dimostrata utile ai fini dell'omogeneità strutturale dello scaffold, dimostrando per la polvere di origine tedesca un eccessivo ritiro e una perdita sostanziale delle caratteristiche geometriche e per la polvere nota un'eccessiva presenza di microcriccature e di vere cricche.

La stampa tridimensionale si rivela la tecnica più adatta alla costruzione di apparecchiature biomedicali come gli scaffolds di dimensioni ridotte e possedenti dei vuoti reticolari dell'ordine delle centinaia di micron. In questo senso nella tesi si è stati in grado di produrre in tutti i casi reticoli aventi vuoti di dimensioni dai 100 ai 500 µm estremamente adatti all'integrazione cellulare degli osteoblasti all'interno dell'organismo. In questo senso la creazione di strutture che mantenessero la forma e che non cedessero sotto il proprio peso è stato un risultato ricercato grazie all'impiego di una miscela di ossidi in grado di trasformarsi in vetroceramica bioattiva, materiale dalle proprietà meccaniche superiori rispetto al BioGlass soprattutto grazie alla forte presenza del Magnesio, rispetto al silicio e al calcio. Il raggiungimento di resistenze a compressione fino a 50 MPa è da considerarsi un risultato molto soddisfacente soprattutto per applicazioni osteorigenerative sottoposte a carichi consistenti come negli arti inferiori. E' stata chiara a questo proposito l'influenza esercitata dalla porosità, che risulta inversamente proporzionale ai valori di resistenza rilevati.

L'ottenimento infine di strutture rugose superficialmente o porose e discontinue non va del resto osteggiato per le applicazioni biomediche: la creazione di un ambiente disponibile alla proliferazione cellulare che offra agganci e bordi netti e ortogonali ai liquidi biologici è una prerogativa essenziale per tali componenti e in tal senso l'impiego della stereolitografia si rivela vincente rispetto alla tecnica DIW per la sua capacità di fornire strutture ortogonali senza bordi convessi lisci come quelli di filamenti estrusi da siringa.

Bibliografia

- ¹ L.Fiocco, “Bioceramici Porosi da polimeri preceramici e fillers”, Tesi di Laurea, Università di Padova(2011)
- ² <http://www3.imperial.ac.uk/imperialmaterial/materialsatimperial/jjones>
- ³ I. K. Sabree, “Fabrication of Bioactive Glass Scaffold by Stereolithography for Bone Tissue Engineering”, Tesi di Laurea, University of Manchester (2014)
- ⁴ M. N. Rahaman, D. E. Day, B. S. Bal, Q. Fu, S. B. Jung, L. F. Bonewald, A. P. Tomsia, “Bioactive glass in tissue engineering”, *Acta Biomaterialia*, 7, 2355-2373 (2011)
- ⁵ www.chemtube3d.com/solidstate/SShydroxyapatite.htm
- ⁶ <https://it.wikipedia.org/wiki/Wollastonite>
- ⁷ <https://crystallography365.wordpress.com>
- ⁸ A.Zocca,P.Colombo,C.M.Gomes,J.Günster,”Additive Manufacturing of Ceramics:Issues,Potentialities,and Opportunities”*J.Am.Ceram.Soc.*,**98**[7] 1983-2001(2015)
- ⁹ <https://vito.be/en/materials/design-of-ceramic-and-metallic-components/3d-robocasting-technology>
- ¹⁰ M.Genet,M.Houmard,S.Eslava,E.Saiz,A.P.Tomsia,”A two-scale Weibull approach to the failure of porous ceramic structures made by Robocasting: possibilities and limitations”*J.Eur.Ceram.Soc* **33** 679-688(2013)
- ¹¹ R. Gmeiner, G. Mitteramskogler, J. Stampfl, A.Boccaccini, “Stereolithographic Ceramic Manufacturing of High Strength Bioactive Glass” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **12** [1] 38–45 (2015)
- ¹² <https://en.wikipedia.org/wiki/Photopolymer> e I.Gibson,Rosen,Stucker ”Additive Manufacturing Technologies”, pp.78-119,Springer,NewYork,2015
- ¹³ C. Hinczewski, S. Corbel, T. Chartier”Ceramic Suspensions suitable for Stereolithography” *Journal of the European Ceramic Society* **18** 583-590(1998)
- ¹⁴ A.V.Cassol, “Vetroceramici innovativi a base di Wollastonite e diopside per applicazioni biomediche”,Tesi di Laurea Magistrale, Università di Padova(2015)
- ¹⁵ A.Zocca,Additive Manufacturing of Porous Ceramic Structures from Preceramic Polymers, Tesi di dottorato (2015)
- ¹⁶ D.Guarino,”Stampa 3D di materiali fotosensibili”, Tesi di Laurea Magistrale
- ¹⁷ RobotFactory, Le nostre resine, gennaio 2015, corollario alla stampante
- ¹⁸ R.Feltzmann,S.Gruber,G.Mitteramskogler,P.Tesavibul,A.Boccaccini,R.Liska,J.Stampfl, “Lithography-Based additive manufacturing of Cellular Ceramic Structures” *Adv.Engineering Materials*, **14** (2012) 1052-1058
- ¹⁹ www.mindat.org