

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE**

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica



TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**OTTIMIZZAZIONE DELLA MANIFATTURA  
ADDITIVA DI SCAFFOLD A BASE VETROSA**

*Relatore: Prof. Enrico Bernardo*

*Correlatore: Dott. Hamada Elsayed*

*Laureando: MATTEO SOTTORIVA*

*Matricola: 1177958*

ANNO ACCADEMICO 2018-2019



# Sommario

La manifattura additiva è una tecnologia produttiva oramai affermata per materiali metallici e polimerici. Per quanto riguarda la stampa di materiali ceramici, la tecnica non è banale, in quanto questi materiali presentano delle elevate temperature di processo. L'idea adottata in questa tesi è quella di polverizzare la materia prima e creare l'inchiostro da stampare mescolando la polvere assieme ad un legante sacrificale. In seguito, il componente solido e denso è ottenuto mediante una sinterizzazione. Le tecnologie di manifattura additiva impiegate sono il *direct ink writing* (DIW) e il *digital light processing* (DLP). In questo lavoro sono stati affrontati due obiettivi principali: il primo riguarda la creazione di *scaffold* porosi e trasparenti mediante DIW e il secondo mira ad ottenere *scaffold* per applicazioni biomediche grazie al DLP, utilizzando due biovetroceramiche distinte. Questa varietà di materiali e obiettivi ha permesso di poter operare con diversi tipi di sinterizzazione: per ottenere lo scaffold trasparente è intervenuta la sinterizzazione per puro flusso viscoso, mentre per i due vetroceramici la situazione è diversa in quanto bisogna considerare la cristallizzazione del materiale.



# Indice

<b>Capitolo 1</b>	<b>1</b>
<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Obiettivi della tesi</b>	<b>1</b>
1.1.1 Supporti in vetro poroso e trasparente per film sensibili al gas	1
1.1.2 Scaffold porosi in vetroceramica per applicazioni biomediche	4
<b>1.2 Vetri e vetroceramiche</b>	<b>7</b>
1.2.1 Lo stato vetroso	7
1.2.2 Vetroceramiche	9
1.2.2 Sinterizzazione e sintercristallizzazione	11
<b>1.3 Biomateriali</b>	<b>14</b>
1.3.1 Biosilicate®	15
1.3.2 Wollastonite-diopside	16
<b>1.4 Tecnologie di manifattura additiva</b>	<b>18</b>
1.4.1 Direct ink writing (DIW)	19
1.4.2 Digital light processing (DLP)	19
<b>Capitolo 2</b>	<b>21</b>
<b>Materiali e metodi</b>	<b>21</b>
<b>2.1 I materiali</b>	<b>21</b>
2.1.1 Vetro "NEG"	21
2.1.2 WDE	23
2.1.3 Biosilicate®	24
<b>2.2 La strumentazione</b>	<b>25</b>
2.2.1 Picnometro	25
2.2.2 Prova di compressione e flessione	25
2.2.3 Forni	26
2.2.4 Stampanti	27
2.2.4.1 Stampante DIW	27
2.2.4.2 Stampante DLP	28
2.2.5 Microscopi	29
2.2.5.1 Stereomicroscopio ottico	29
2.2.5.2 Microscopio elettronico a scansione	29

2.2.6	Diffrattometria a raggi X.....	30
<b>2.3</b>	<b>Procedura sperimentale .....</b>	<b>32</b>
2.3.1	Scaffolds di vetro NEG prodotti tramite direct ink writing.....	32
2.3.1.1	Geometria 3D e g-code .....	32
2.3.1.2	Preparazione dell'inchiostro .....	38
2.3.1.3	Stampa DIW .....	39
2.3.1.4	Essiccazione e trattamento termico .....	40
2.3.1.5	Prodotto finito .....	41
2.3.2	Scaffolds di WDE prodotti tramite digital light processing.....	42
2.3.2.1	Geometria 3D e file STL.....	42
2.3.2.2	Preparazione dell'inchiostro .....	45
2.3.2.3	Stampa DLP .....	47
2.3.2.4	Essiccazione e trattamento termico .....	50
2.3.2.5	Prodotto finito .....	51
2.3.3	Scaffolds di Biosilicate® prodotti tramite digital light processing.....	51
2.3.3.1	Preparazione dell'inchiostro .....	51
2.3.3.2	Stampa DLP .....	52
2.3.3.3	Trattamento termico .....	52
2.3.4	Scaffolds di Biosilicate® prodotti tramite direct ink writing.....	53
2.3.4.1	Geometria 3D e g-code .....	53
2.3.4.2	Preparazione dell'inchiostro .....	53
2.3.4.3	Stampa DIW, trattamento termico e prodotto finito .....	54
<b>2.4</b>	<b>Caratterizzazione dei componenti.....</b>	<b>55</b>
2.4.1	Densità geometrica .....	55
2.4.2	Densità apparente .....	56
2.4.3	Densità vera.....	56
2.4.4	Porosità .....	57
2.4.5	Prova di compressione .....	57
2.4.6	Prova di flessione .....	59
2.4.7	Analisi XRD.....	60
2.4.7	Ritiro lineare .....	60
2.4.7	Analisi dell'incertezza .....	61
<b>Capitolo 3</b>	<b>.....</b>	<b>63</b>
<b>Risultati e discussioni</b>	<b>.....</b>	<b>63</b>
<b>3.1</b>	<b>Reticoli di vetro "NEG" da Direct Ink Writing.....</b>	<b>63</b>
3.1.1	Risultati stampa DIW .....	63

3.1.2 Risultati dopo trattamento termico.....	68
3.1.3 Caratterizzazione degli scaffold ottenuti con vetro NEG .....	75
<b>3.2 Scaffold di WDE da digital light processing .....</b>	<b>78</b>
3.2.1 Risultati stampa DLP .....	78
3.2.2 Risultati dopo trattamento termico.....	81
3.2.3 Caratterizzazione degli scaffold di WDE .....	85
<b>3.3 Scaffold di Biosilicate® da digital light processing.....</b>	<b>91</b>
3.3.1 Risultati stampa DLP .....	91
3.3.2 Risultati dopo trattamento termico.....	92
3.3.3 Caratterizzazione degli scaffold di Biosilicate® .....	95
<b>3.4 Scaffold di Biosilicate® da direct ink writing .....</b>	<b>98</b>
<b>Conclusioni.....</b>	<b>101</b>
<b>Appendice A.....</b>	<b>103</b>
<b>Esempio di g-code per la stampa DIW.....</b>	<b>103</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>107</b>
<b>Ringraziamenti.....</b>	<b>111</b>









# Capitolo 1

## Introduzione

*Questo primo capitolo introduttivo ha il compito di contestualizzare il lavoro presentato. Prima di tutto sono stati illustrati gli obiettivi perseguiti da questa tesi: il fine è fornire una chiave di lettura sul perché delle scelte effettuate e motivare la presenza degli argomenti esposti in questo e nei successivi capitoli. Successivamente, è quindi stata presentata la classe di materiali impiegati in questa tesi. Il capitolo si conclude con l'esposizione delle tecnologie produttive impiegate.*

### 1.1 Obiettivi della tesi

Nei prossimi sottoparagrafi, sono illustrati in dettaglio i due principali argomenti in cui è suddiviso questo lavoro di tesi magistrale. Ciò nonostante, come suggerisce il titolo “*ottimizzazione della manifattura additiva di scaffold a base vetrosa*”, questa tesi è figlia di un unico macroargomento, ossia la manifattura additiva di strutture a porosità ingegnerizzata, prodotte a partire da diverse composizioni di materie prime che comprendono sempre in quantità preponderante la silice. I due argomenti non risultano quindi indipendenti e in essi si ripercorrerà lo stesso filo logico: dalla preparazione del *file* contenente la geometria da stampare, alla preparazione dell'inchiostro, fino al trattamento termico più idoneo dopo la stampa dei campioni.

#### 1.1.1 Supporti in vetro poroso e trasparente per film sensibili al gas

Il primo obiettivo consiste nel produrre degli *scaffold* porosi e trasparenti, i quali serviranno poi da supporto per un film sensibile alla presenza di gas. In letteratura sono citati diversi esempi di film che cambiano indice di rifrazione interagendo con gas nocivi [1].

L'idea su cui si basa la produzione di questi sensori è rappresentata in figura 1.1: un fascio di luce incide lo *scaffold* perpendicolarmente al flusso di gas; l'intensità della luce uscente dipende dalla presenza o meno di gas all'interno dello scaffold. Un sensore posto all'uscita determina l'intensità della luce proveniente dallo *scaffold* e di conseguenza si definisce la presenza o meno del gas [2].

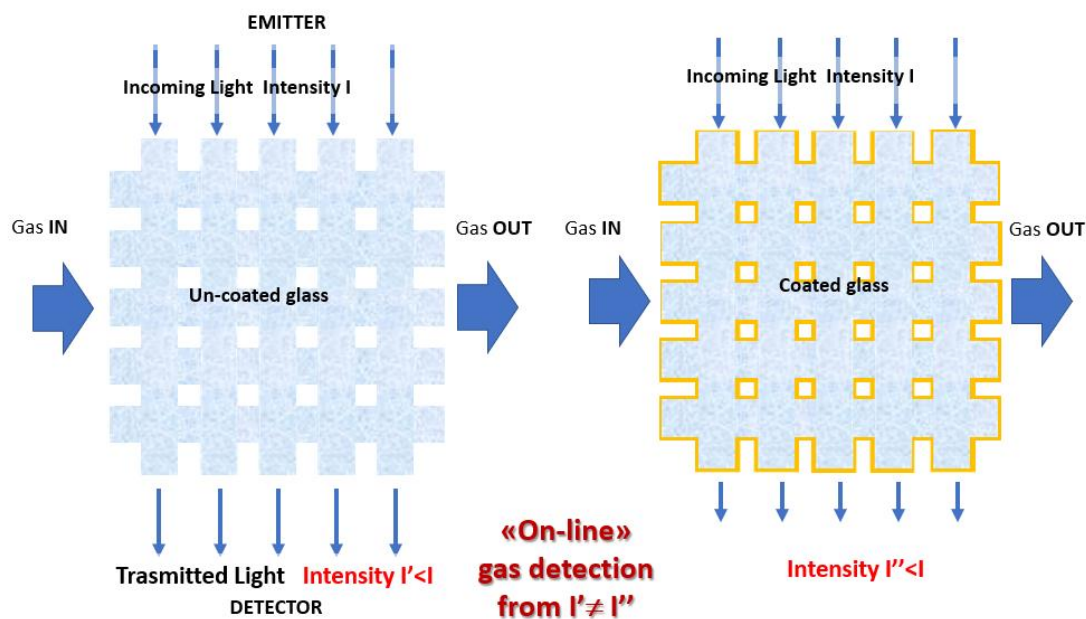


Figura 1.1: *concept* di rilevatore di gas.

Lavorando a questo progetto, ci si sono posti ulteriori vincoli di produzione:

- La materia prima deve provenire da vetri già industrializzati, cioè non creati appositamente per questo scopo.
- La produzione dei componenti deve avvenire dopo aver definito una procedura affidabile e replicabile di manifattura additiva.
- Una sinterizzazione per flusso viscoso deve essere presente: questo punto è conseguenza del precedente.

La volontà di usare un vetro già industrializzato porta ad un risparmio economico per la possibilità di ottenere la materia prima dal riciclo di prodotti alla fine del loro ciclo di vita. Due materiali sono stati presi in considerazione: il Duran<sup>®</sup> e un vetro proveniente da schermi LCD prodotto dalla *Nippon Electric Glass*. Il Duran<sup>®</sup> è un borosilicato ed è disponibile in polvere di grandezza di circa 0.8  $\mu\text{m}$ , mentre il secondo è un alluminosilicato ed è stato ridotto in polvere a partire da fogli che facevano parte dello schermo di *tablet*.

La sinterizzazione per flusso viscoso, senza pressatura, è attiva 100 – 150 °C sopra al punto di rammollimento dilatometrico [3]. Allo scopo di produrre un vetro poroso e trasparente, è indispensabile che non collassi e non cristallizzi, ossia che mantenga la forma stampata e che non presenti cristalli che causerebbero lo *scattering* della luce riducendo la trasparenza. Il Duran<sup>®</sup> possiede il punto di rammollimento dilatometrico  $T_D$  a 600°C e, partendo dalla polvere di 0.8 micrometri, se sinterizzato a 750 °C risulta cristallizzato in cristobalite e borato di sodio [2]. Per questo motivo, questo vetro si è ritenuto non adatto. Questo, invece,

non accade per il vetro alluminosilicato, il quale, ridotto in polvere minore di  $38\ \mu\text{m}$ , non cristallizza se sinterizzato  $150^\circ\text{C}$  sopra  $T_D$ . Di conseguenza, il vetro scelto per questo progetto è l'alluminosilicato riciclato dallo schermo dei tablet, prodotto dalla *Nippon Electric Glass*, le cui caratteristiche vengono descritte ampiamente nella sezione §2.1.1.

Nei laboratori utilizzati per questo progetto di tesi sono disponibili due tecnologie di manifattura additiva: il *direct ink writing* (DIW) e il *digital light processing* (DLP), le quali saranno descritte in §1.4. Per la stampa di questi *scaffold*, che saranno usati come sensori ottici e le imprecisioni di forma sono da minimizzare, si è deciso di utilizzare la tecnologia DIW. Il motivo è che nella stampa DLP è presente il fenomeno della sedimentazione della polvere e, quindi, i primi *layer* stampati sono meno ricchi di polvere di vetro rispetto agli ultimi. L'evoluzione dell'inchiostro durante la stampa comporta delle imprecisioni e distorsioni nella struttura, fenomeno rilevato per il secondo obiettivo e ampiamente discusso nei capitoli 2 e 3. Al contrario, l'inchiostro per la stampa DIW non subisce questo evento e, inoltre, passando attraverso l'ugello risulta compattato, ciò diminuisce la possibilità che la struttura si afflosci appena dopo esser stata stampata e durante il trattamento termico.

Per stampare mediante *direct ink writing*, è necessario creare un inchiostro con la viscosità adatta sia ad attraversare l'ugello sia a mantenere la forma una volta fuoriuscito (§1.4.1). L'idea è mescolare il vetro polverizzato con un legante sacrificale, che evaporerà durante il trattamento termico, prima della sinterizzazione. Ridurre il vetro in polvere fine ed unirlo ad un legante sacrificale è un'idea vincente per applicare la stampa DIW a materiali che altrimenti, stampati da soli, raggiungerebbero la viscosità idonea ad attraversare l'ugello solo dopo riscaldamento a temperature elevate. L'ispirazione a questo procedimento proviene dalla stampa di componenti a base vetrosa per applicazioni biomediche [4] [5].

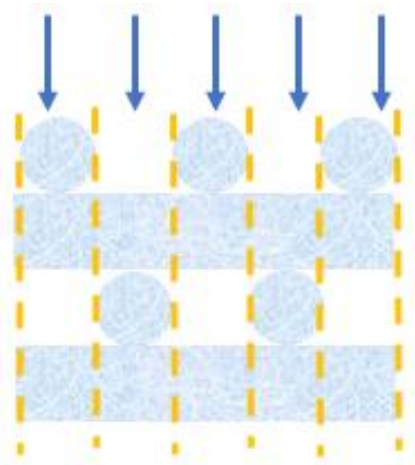


Figura 1.2: *concept* del reticolo mascherante.

Allo scopo di un funzionamento corretto del sensore, tutto il fascio di luce deve passare attraverso una porzione di materiale, altrimenti la media l'intensità della luce uscente risulta alterata rispetto al valore corretto. Dato che la stampa DIW produce dei filamenti, l'idea è quella di creare un reticolo come quello in figura 2.2 che mascheri completamente dalla luce incidente. Questo tipo di reticolo può essere utilizzato anche in altri modi oltre che per i sensori per il gas: ad esempio, può condurre la radiazione UV e fare da supporto ad un rivestimento di  $TiO_2$  per un'azione di purificazione per produrre acqua potabile [6].

Riassumendo quanto esposto in questo paragrafo, il primo obiettivo di questa tesi è la produzione di *scaffold* porosi e trasparenti mediante *direct ink writing*. Il materiale scelto è un alluminosilicato proveniente dal riciclo di schermi di dispositivi elettronici. L'inchiostro che fuoriesce dall'ugello è formato dalla polvere di vetro e un legante sacrificale che deve evaporare durante il trattamento termico, prima della fase di sinterizzazione per flusso viscoso vera e propria. La geometria prodotta deve rispettare lo schema raffigurato nell'immagine 1.2.

### ***1.1.2 Scaffold porosi in vetroceramica per applicazioni biomediche***

Il secondo obiettivo si pone all'interno dell'ingegneria tissutale, ossia quel ramo dell'ingegneria che tratta la riparazione o sostituzione di tessuti malati o danneggiati [7]. In particolare, questa parte di tesi tratta la creazione di componenti per la riparazione di tessuti ossei. La rigenerazione di tessuti ossei può essere aiutata da substrati, detti *scaffold*, i quali devono essere biocompatibili, osteoconduttivi e bioattivi, ed inoltre biorisorbibili alla stessa velocità della ricrescita del nuovo tessuto osseo [8]. La ricrescita è condizionata, oltre dalla composizione chimica del materiale adottato, anche dalla morfologia dello *scaffold*, il quale deve avere una porosità aperta e interconnessa, con pori di grandezza maggiore di 100  $\mu m$ , al fine di permettere il passaggio di cellule e nutrienti [9]. La manifattura additiva permette di controllare con precisione la morfologia degli scaffold prodotti e quindi le proprietà biologiche risultano ottimizzate [7]; inoltre il controllo della struttura permette di massimizzare le proprietà meccaniche e rendere lo scaffold pressoché *net-shape*.

Gli *scaffold* sono stati prodotti in due biovetroceramiche promettenti dal punto di vista dei materiali biocompatibili. La presentazione di questi materiali è rimandata alla sezione §1.3.

Tra le strutture stampabili, si è posta attenzione a quelle derivanti dalle *Triply Periodic Minimal Surface*. Queste superfici hanno curvatura media nulla e si replicano nelle tre direzioni dello spazio. Le strutture create, dando spessore a queste superfici, sono state già impiegate in ambito biomedico in quanto presentano una porosità aperta e interconnessa, grande rapporto superficie-volume, basso fattore di concentrazione delle tensioni e possibilità di dare spessore alle superfici in modo graduato in modo da creare una porosità variabile [10] [11] [12].

Tra le *Triply Periodic Minimal Surface* (TPMS), si è deciso di utilizzare il giroide, una superficie brevettata nel 1970 da Schoen [13]. Questa superficie può essere approssimata dalla seguente equazione trigonometrica:

$$\cos x \cdot \sin y + \cos y \cdot \sin z + \cos z \cdot \sin x = 0 \quad (1.1)$$

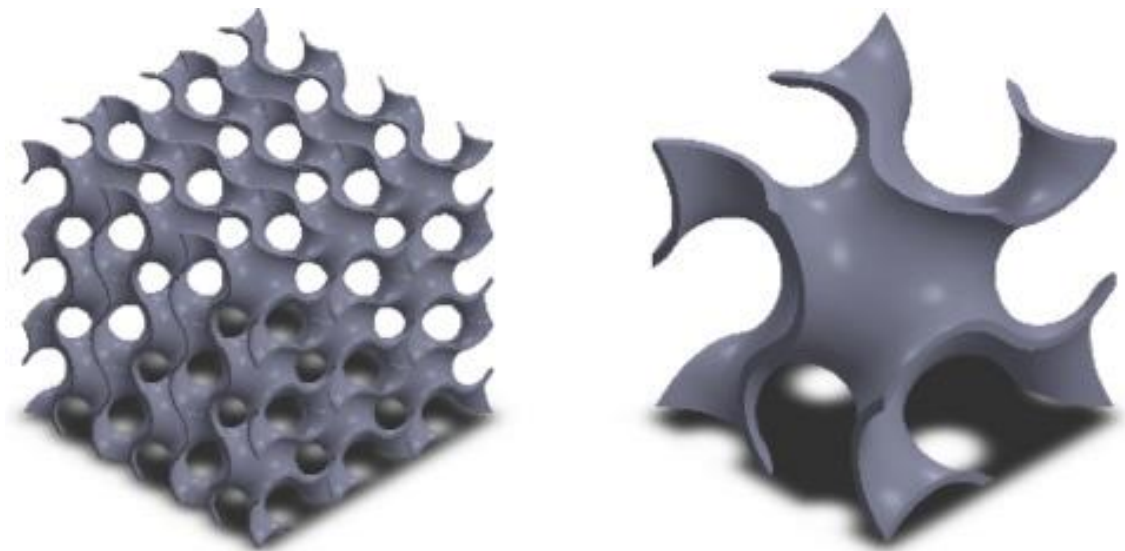


Figura 1.3: giroide ripetuto nello spazio (sinistra) e unità base (destra) [14].

Il giroide è ritenuto adatto per questa applicazione biomedica [15] [16] in quanto ha una disposizione spaziale delle superfici che può essere maggiormente bagnata e penetrata dai fluidi e questo risulta in una più profonda e omogenea colonizzazione cellulare. Questo tipo di *scaffold* è già stato stampato mediante manifattura additiva in altri materiali biocompatibili, ad esempio Ti-6Al-4V [17] [18], e le proprietà meccaniche sono state valutate [19] [20].

Questi *scaffold*, generati mediante l'utilizzo delle TPMS, difficilmente possono essere prodotti tramite DIW, come fatto per le strutture del primo obiettivo. Infatti, le varie strutture che hanno a che fare con l'Implicit Surface Modeling, famiglia che racchiude le TPMS, sono

tipicamente realizzate con metodi di manifattura additiva che fotosensibilizzano il materiale, come la stereolitografia (SLA) o il DLP o, parlando di polveri di metallo sinterizzate, l'SLS (*Selective Laser Sintering*) o l'SLM (*Selective Laser Melting*) [21]. Tra le tecnologie sopra citate, sono da escludere le ultime due adatte invece ai metalli. Il laboratorio dispone di una stampante DLP, di conseguenza il materiale ceramico di partenza sarà ridotto in polvere e miscelato assieme ad una resina fotosensibile che sarà fatta evaporare durante il trattamento termico di sinterizzazione.

Riassumendo, il secondo obiettivo di questo lavoro di tesi riguarda la stampa mediante manifattura additiva di *scaffold* di vetroceramiche biotattive e biorisorbibili per rigenerazione ossea. L'unità base adottata è il giroide, che sarà stampato in componenti a porosità costante e variabile. I componenti risultanti hanno una struttura complicata, di conseguenza la tecnologia scelta è il *digital light processing*. Il fine è valutare la fattibilità della stampa di questa combinazione di materiali e struttura, inoltre si vuol verificare che ottimizzando la distribuzione del materiale si aumenta la resistenza meccanica degli *scaffold*.



## 1.2 Vetri e vetroceramiche

### 1.2.1 Lo stato vetroso

Viene chiamato vetro ogni sostanza allo stato solido amorfo capace di transizione vetrosa. L'ASTM (*American society for testing and materials*) definisce il vetro come un prodotto inorganico della fusione raffreddato ad una condizione di rigidità senza che esso possa cristallizzare [22]. La definizione data di vetro è la più generale possibile, infatti comprende tutte le sostanze che formano lo stato vetroso. Tra queste si possono citare ad esempio i polimeri e composti organici come glicerina e glucosio. Tuttavia, i materiali a cui ci si riferisce tradizionalmente come vetri sono degli ossidi inorganici ottenuti per progressivo irrigidimento di un liquido, il quale non è riuscito a cristallizzare durante il raffreddamento.

Il vetro è un materiale amorfo che è quindi caratterizzato dalla irregolarità strutturale. Questa irregolarità strutturale, diffusa e omogenea, comporta una assoluta isotropia. Come già affermato, lo stato vetroso è causato da una solidificazione senza cristallizzazione. Un liquido sotto la temperatura di fusione tende a diventare un solido cristallino e la trasformazione non è istantanea ma richiede del tempo affinché le fasi di nucleazione e accrescimento dei grani cristallini possano avvenire. L'assemblaggio della struttura cristallina è tanto più complesso e richiede tanto più tempo quanto è maggiore la viscosità del liquido. Se la velocità di raffreddamento è maggiore della velocità di organizzazione interna, le unità strutturali non riescono ad organizzarsi, il materiale rimane amorfo e si mantiene la struttura disordinata tipica di un liquido. In questo tipo di materiali si presenta il fenomeno della transizione vetrosa: la temperatura al di sotto della quale le unità strutturali non riescono più a muoversi a causa dell'altissima viscosità ed il materiale si può considerare solido.

La silice fusa, a 1720 °C circa, ha una viscosità di circa  $10^6$  Pa·s contro i  $10^{-3}$  Pa·s dell'acqua, infatti è una tipica sostanza che porta allo stato vetroso.

Per capire meglio lo stato vetroso si può seguire il percorso di raffreddamento di un materiale che non cristallizza (curva A E) e di uno che cristallizza (curva A F G).

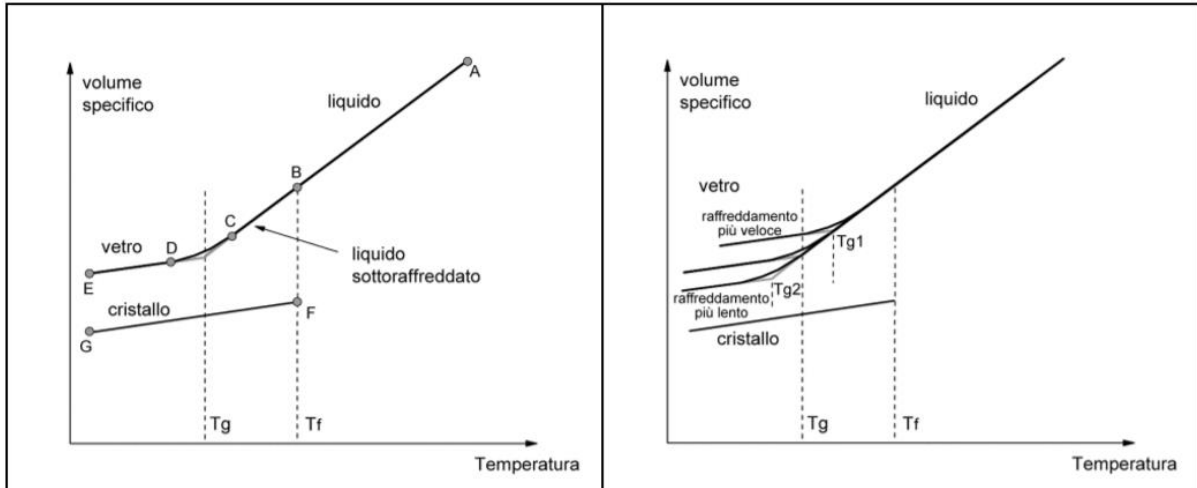


Figura 1.4: Relazione tra gli stati vetroso, liquido e solido (cristallino) a sinistra; variazione della temperatura di transizione vetrosa con la velocità di raffreddamento a destra [23].

Immaginiamo che il raffreddamento parta per entrambi i materiali al punto A e che il punto di solidificazione sia a  $T_f$ . La curva del materiale che cristallizza presenta una discontinuità, da B a F, dove la diminuzione di volume è causata dal passaggio da una struttura disordinata ad una ordinata. Continuando a diminuire la temperatura, il volume si contrae ad una velocità minore rispetto a prima della solidificazione: il motivo è che ora la contrazione è dovuta solamente al fatto che l'ampiezza di vibrazione degli atomi diminuisce, a differenza della contrazione in fase liquida dove c'è anche un impaccamento strutturale. La curva che rappresenta la solidificazione di un materiale che cristallizza è una successione di fasi in equilibrio termodinamico. Ora supponiamo di raffreddare un materiale adatto ad ottenere uno stato vetroso. Raggiunta la temperatura di solidificazione non è presente alcuna discontinuità; continuando a diminuire la temperatura il volume si riduce con la stessa pendenza di prima e in questo caso si ha un liquido in equilibrio termodinamico metastabile. Tuttavia, continuando a diminuire la temperatura l'impaccamento strutturale risulta sempre più impedito a causa della viscosità crescente. Infatti, si arriva ad una certa temperatura, detta temperatura di transizione vetrosa  $T_G$ , alla quale c'è un cambio di pendenza della variazione di volume. Da questo punto la viscosità è così elevata che il volume si riduce solo a causa dell'ampiezza di vibrazione degli atomi che diminuisce, come per un materiale solido e cristallizzato. Di conseguenza il materiale non è più un liquido sottoraffreddato, ma è in uno stato di equilibrio instabile che si può definire stato vetroso.

Al fine della lavorazione del vetro, assumono particolare importanza determinati valori di viscosità, che per ogni vetro sono associati a temperature ben precise:

- Il punto di lavorazione, temperatura associata ad una viscosità di  $10^3$  Pa·s. A questa temperatura il vetro può subire i processi di formatura.
- Il punto di rammollimento “*litleton*”, temperatura associata ad una viscosità di  $10^{6.6}$  Pa·s. A questa temperatura il vetro scorre ancora in modo apprezzabile ma mantiene la forma in assenza di carichi.
- Il punto di rammollimento dilatometrico  $T_D$ , temperatura associata ad una viscosità di  $10^{11.5}$  Pa·s. Temperatura alle quale un vetro può essere sinterizzato grazie all’azione contemporanea di pressatura.
- Il punto di ricottura, temperatura associata ad una viscosità di  $10^{12}$  Pa·s. A questa temperatura le eventuali tensioni interne possono essere rilassate nell’ordine dei minuti.
- Il punto di tensione, temperatura associata ad una viscosità di  $10^{13.5}$  Pa·s. Sotto questa temperatura il vetro può essere raffreddato rapidamente senza introdurre tensioni rilevanti e permanenti.

A causa del carattere instabile, il vetro tende a cristallizzare per portarsi in una condizione stabile: questo fenomeno viene detto devettrificazione. Tuttavia, il processo di devettrificazione a temperatura ambiente impiega centinaia di anni per completarsi [22]. Al contrario, la condizione di sinterizzazione, dove il vetro è riscaldato sopra la temperatura di ramollimento dilatometrico ed è polverizzato finemente, è una condizione favorevole (§1.2.3). Il vetro adottato per il primo obiettivo, e illustrato in §2.1.1, è stato selezionato appunto perché rimane amorfo anche in queste condizioni critiche.

## 1.2.2 Vetrocamiche

Si può definire vetroceramica il prodotto proveniente da una controllata o ingegnerizzata cristallizzazione di un vetro di partenza [24]. Le vetroceramiche vengono prodotte con l’obiettivo di combinare le caratteristiche di un materiale vetroso con quelle di un solido cristallino. Il risultato è un materiale che presenta dei vantaggi rispetto sia ai ceramici tradizionali che ai vetri di partenza. Rispetto al vetro di partenza risulta migliorata la resistenza meccanica, la durezza e la resistenza alla propagazione della frattura. A causa della presenza dei grani cristallini, le vetroceramiche risultano solitamente opache, tuttavia per certe composizioni e con tecniche particolari si possono ottenere vetroceramiche trasparenti.

Le vetroceramiche sono materiali costituiti da una o più fasi cristalline immerse in una matrice amorfa vetrosa. Le tecnologie principali di produzione sono la nucleazione e accrescimento o la sintercristallizzazione e questi metodi inducono la cristallizzazione a

partire dal materiale amorfo [25]. La produzione tradizionale di vetroceramiche consiste nel sottoporre un vetro, già formato, ad un trattamento termico che faccia avvenire la nucleazione ed in seguito l'accrescimento di grani cristallini.

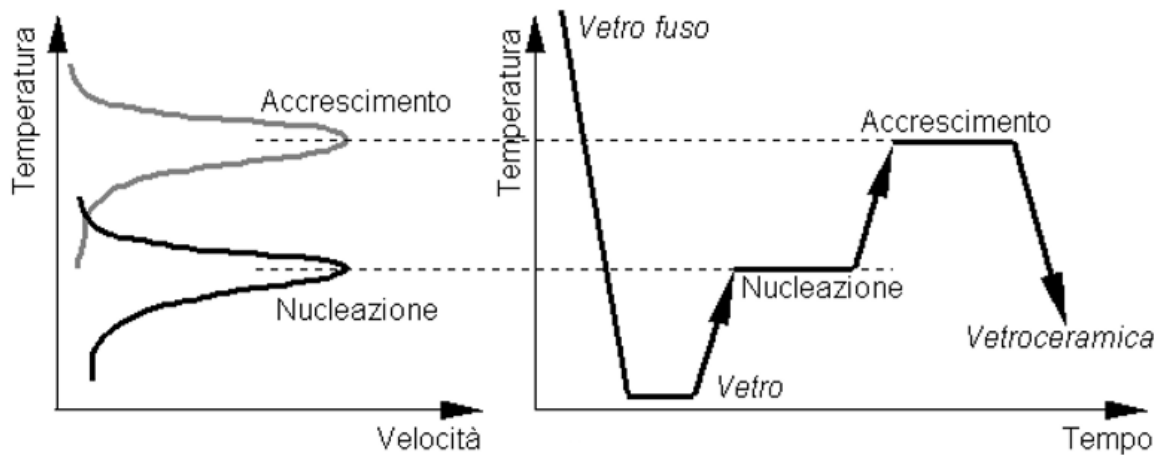


Figura 1.5: Trattamento di nucleazione ed accrescimento per ottenere cristallizzazione [23].

La figura 1.5 mostra come il trattamento termico di nucleazione ed accrescimento sia solitamente un trattamento bistadio. La temperatura di nucleazione è la temperatura alla quale è massima la formazione dei nuclei dei grani. Il numero di nuclei formati è proporzionale al tempo di mantenimento alla temperatura di nucleazione. Successivamente, il materiale viene portato ad una temperatura superiore, ossia la temperatura a cui è massimo l'accrescimento dei grani, la quale è diversa dalla temperatura di nucleazione. Tempi e temperature devono essere attentamente controllati al fine di ottenere la microstruttura desiderata e dipendono dalla composizione del vetro di partenza. I tempi richiesti per questo tipo di trattamenti sono molto lunghi, tipicamente dalle 10 alle 20 ore. Per ridurre la lunghezza del trattamento si può ricorrere ad una nucleazione di tipo eterogeneo, ossia quella in cui alla composizione del vetro vengono aggiunti degli agenti nucleanti come  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$  o  $ZrO_2$  che fungono da siti di nucleazione preferenziale. Tuttavia, i tempi rimangono elevati ed il costo delle materie prime aumenta.

I tempi di trattamento possono essere di gran lunga ridotti utilizzando la seconda tecnologia: la sintercristallizzazione. Data l'importanza in questa tesi di sinterizzazione e sintercristallizzazione, a questi ultimi viene dedicato un paragrafo a parte.

### 1.2.3 Sinterizzazione e sintercristallizzazione

Per sinterizzazione si intende il processo che porta da un insieme di polveri, denominato “verde”, ad un solido denso. Il processo è termodinamicamente favorito in quanto viene rilasciata una grande quantità di energia superficiale, ossia le interfacce solido-gas vengono sostituite da interfacce solido-solido meno energetiche [23]. Anche se applicata anche a materiali metallici e polimerici, la sinterizzazione è tipica dei materiali ceramici. Sostanzialmente, per i materiali ceramici esistono tre tipi di sinterizzazione:

- Sinterizzazione allo stato solido: il meccanismo fondamentale è la diffusione.
- Sinterizzazione in presenza di fase liquida: c'è la presenza di diffusione e flusso viscoso.
- Sinterizzazione per flusso viscoso: tutta la massa vetrifica.

Questa tesi tratta materie prime allo stato vetroso, quindi la sinterizzazione che ci interessa è quella per flusso viscoso. Confrontato con i ceramici cristallini, il vetro può essere sinterizzato a temperatura e in tempi minori dato che la densificazione è causata dalla presenza di una consistente frazione di liquido ad alta viscosità e non devono intervenire fenomeni di diffusione. La sinterizzazione dei vetri ha il vantaggio che il componente finale è ottenuto ad una temperatura moderata (850°C – 1000°C) rispetto alle temperature tipiche di fusione (> 1400°C) [26].

La temperatura di sinterizzazione per flusso viscoso è collegata alla temperatura di rammollimento dilatometrico, la quale si trova leggermente sopra alla temperatura di transizione vetroso [26]. La temperatura di rammollimento dilatometrico è quella temperatura alla quale l'espansione termica è esattamente controbilanciata dalla contrazione del vetro, a causa del flusso viscoso, indotta da un'azione esterna. È evidente che questo punto, che corrisponde ad una viscosità di  $10^{11.5}$  Pa·s, rappresenta la temperatura minima per la sinterizzazione del vetro adottabile con pressatura a caldo, dove l'azione esterna è maggiore rispetto a quella durante una prova dilatometrica. Una temperatura ideale di sinterizzazione, senza pressatura, è circa 100°C sopra alla temperatura di rammollimento dilatometrico [3], che resta comunque ben sopra alla temperatura di rammollimento, dove la viscosità è  $10^{6.6}$  Pa·s, che corrisponde ad un rilevante flusso viscoso. In questo modo il risultato ottenuto è un solido esente da pori interni, con ritiro lineare omogeneo e con la forma del verde che si è ben mantenuta. Nella sinterizzazione per flusso viscoso sono più semplici da trattare i vetri definiti lunghi, ossia quei vetri dove una temperatura leggermente maggiore alla temperatura ottimale di sinterizzazione non porta ad una grande diminuzione di viscosità, col rischio di collasso della struttura.

Il vetro adottato per il primo è un materiale che risponde a quanto appena scritto, cioè ben si presta ad una sinterizzazione per flusso viscoso. Il risultato, come si potrà osservare, sarà uno *scaffold* composto da un vetro amorfo ma che ha mantenuto la forma originale.

Durante il processo di sinterizzazione alcuni vetri cristallizzano. Questo è dovuto al fatto che l'interfaccia vetro-atmosfera è un sito preferenziale per la nucleazione [27] [28]. Questo fenomeno può essere sfruttato per ottenere le vetroceramiche, descritte nel paragrafo precedente, al posto del processo tradizionale. La sintercristallizzazione, ossia la sinterizzazione e cristallizzazione sovrapposte, offrono degli importanti vantaggi in termini economici e qualitativi, rispetto alla nucleazione e accrescimento [26]. Nel processo tradizionale che agisce sul solido pieno, i difetti interni al solido, come le bolle di gas, rimangono all'interno; al contrario la sintercristallizzazione porta ad un solido libero da macropori. Dal punto di vista economico, si può affermare che la nucleazione superficiale è più veloce rispetto all'interna, anche in assenza di agenti nucleanti.

Il processo di sintercristallizzazione è più complicato rispetto alla sola sinterizzazione, dato che la buona riuscita del trattamento dipende dal bilanciamento di densificazione e cristallizzazione. Qualitativamente parlando, un buon processo di sintercristallizzazione si ottiene se il picco di cristallizzazione è collocato ad una temperatura opportunamente superiore rispetto al punto di rammollimento dilatometrico, ovvero la temperatura alla quale il flusso viscoso diventa rilevante [9] [29]. La cristallizzazione provoca un grande aumento di viscosità che blocca il flusso viscoso. Se il picco di cristallizzazione è troppo a ridosso della temperatura di rammollimento dilatometrico, il flusso viscoso risulta bloccato e due particelle di vetro adiacenti possono sviluppare solo il collo di sinterizzazione, portando alla formazione di una grossa quantità di porosità residua [30]. Al contrario, se il picco di cristallizzazione è posto troppo in alto rispetto alla temperatura di rammollimento, il componente risulterà deformato o collassato a causa del flusso viscoso prima che avvenga la cristallizzazione. Il picco di cristallizzazione dipende dal materiale impiegato e dalla dimensione di polvere utilizzata: un esempio si può vedere in figura 1.7, la quale riporta  $T_D$  e picco di cristallizzazione di un materiale usato in questa tesi e che ben si presta ad una efficace sintercristallizzazione.

Se la combinazione di materiale e dimensione della polvere pongono il picco di cristallizzazione opportunamente sopra al punto di rammollimento dilatometrico, si potrà adottare una temperatura di sinterizzazione maggiore rispetto ai circa 100 °C sopra a  $T_D$  utilizzati per una sinterizzazione senza cristallizzazione e la struttura non collasserà a causa dell'aumento di viscosità garantito dai cristalli. Importante è anche la velocità di

riscaldamento fino alla temperatura di sinterizzazione: una velocità troppo lenta potrebbe far collassare la struttura prima della cristallizzazione.

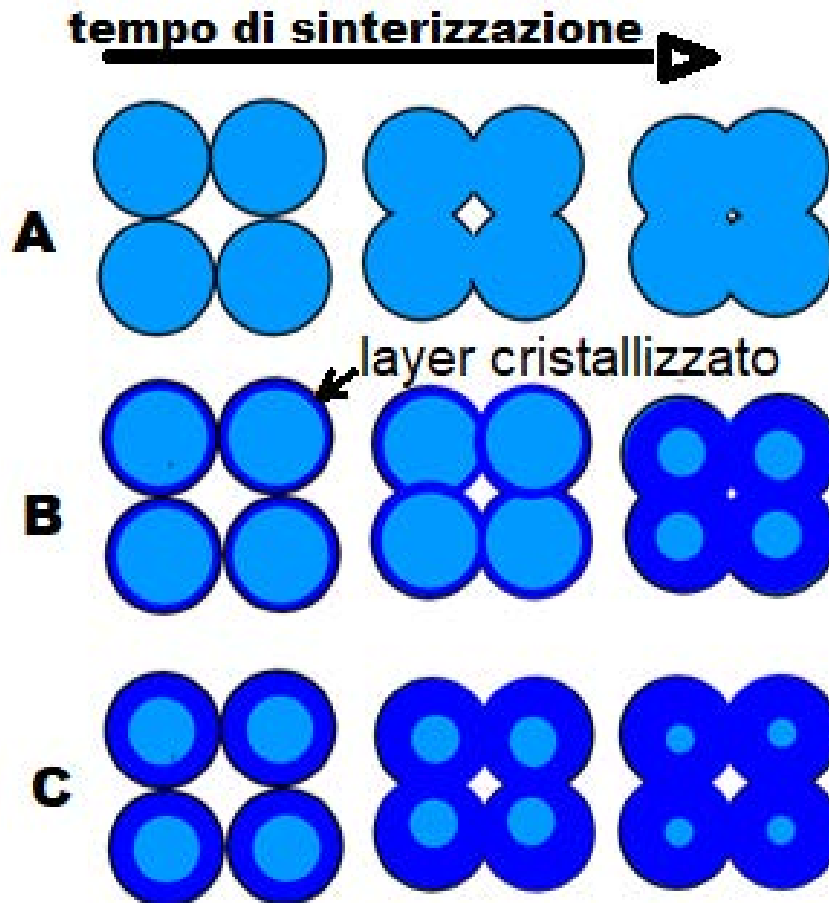


Figura 1.6: evoluzione della sinterizzazione in tre diversi casi. A: sinterizzazione per puro flusso viscoso. B: sintercristallizzazione ottimamente bilanciata. C: flusso viscoso bloccato dalla cristallizzazione.

La figura 1.6 riassume quanto detto per sinterizzazione e sintercristallizzazione. La sequenza A mostra una sinterizzazione per puro flusso viscoso. Questo tipo di processo è effettuato su materiali che devono rimanere amorfi e, per quanto detto, sinterizzando ad una temperatura di circa  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  sopra  $T_D$  si può assicurare una completa densificazione con il mantenimento della forma. La sequenza B mostra una successione di eventi ottimale per l'ottenimento di una vetroceramica di qualità: densificazione e cristallizzazione progrediscono simultaneamente. La sequenza C mostra un materiale in cui il picco di cristallizzazione è a temperatura troppo bassa rispetto a  $T_D$ : in questo caso il flusso viscoso è bloccato dalla cristallizzazione anticipata e la densificazione non è soddisfacente.

Il trattamento termico per gli *scaffold* del primo obiettivo verrà ottimizzato per avere una sinterizzazione del tipo A, mentre quelli del secondo mirano a una del tipo B.

## 1.3 Biomateriali

Una definizione di biomateriale, stabilita durante il *II International Consensus Conference on Biomaterials*, Chester, Gran Bretagna, nel 1991, può essere la seguente: “Si definisce biomateriale un materiale concepito per interfacciarsi con i sistemi biologici per valutare, dare supporto o sostituire un qualsiasi tessuto, organo o funzione del corpo”. Per considerare materiale come un biomateriale deve avere le seguenti proprietà [31]:

1. Deve essere biocompatibile, ossia non deve stabilire interazioni non sfavorevoli con i sistemi viventi con cui viene a contatto.
2. Deve essere biofunzionale, cioè deve essere in grado di riprodurre una determinata funzione dal punto di vista fisico e meccanico.

Le prime ricerche in questo campo si sono concentrate solamente sulle prestazioni meccaniche dei dispositivi d'impianto. Da queste esperienze si è capito che per certi materiali il corpo reagiva in modo negativo, di conseguenza una prima selezione di biomateriali è stata fatta solo tenendo in considerazione quei materiali in cui non c'era stata una reazione negativa, chiamati inerti, rispetto a quelli con un'evoluzione dannosa tra il dispositivo impiantato e l'organismo vivente [31]. Questa prima esperienza ha permesso di prendere coscienza sul fatto che il passo successivo dovesse riguardare il trovare una interazione positiva e non solamente neutra [21]. Di conseguenza, in base all'interazione impianto/tessuto, i biomateriali sono stati divisi in tre generazioni:

- Prima generazione: materiali biologicamente inerti dove la corrosione ed il rilascio di ioni e particelle sono ridotti per minimizzare la risposta immunitaria.
- Seconda generazione: materiali bioattivi che interagiscono favorendo la risposta biologica e materiali riassorbibili che si degradano mentre il tessuto si rigenera.
- Terza generazione: materiali sia bioattivi che biorisorbibili che stimolano la ricrescita dei tessuti [32].

Un materiale può essere definito bioattivo se favorisce un'interazione biochimica diretta con il tessuto biologico, il quale può crescere sulla superficie del materiale stesso. Un materiale può essere definito biorisorbibile se subisce una progressiva degradazione all'interno del sistema biologico, senza provocare reazioni di rigetto o effetti tossici. I biomateriali di terza generazione, oltre ad essere bioattivi, sono biorisorbibili, in quanto la ricrescita del tessuto biologico è preferita rispetto al mantenimento definitivo della protesi. Si può affermare, quindi, che l'ingegneria tissutale punta alla ricrescita di un nuovo tessuti e questa ricrescita avviene grazie a cellule viventi che in questo processo sono guidate proprio dal substrato aggiunto. Questo substrato, lo *scaffold*, deve essere di conseguenza biocompatibile, bioattivo e biorisorbibile. Per la ricrescita di tessuti come ossa e denti sono necessari scaffolds



ceramici, i quali si sono rivelati adatti a queste funzioni e sono scelti soprattutto per la loro elevata biocompatibilità [31]. Inoltre, i ceramici si sono preferiti a metalli e polimeri in quanto hanno un modulo elastico paragonabile a quello dell'osso duro umano evitando così fenomeni di *stress shielding* [25].

I due materiali usati in questa tesi per il secondo obiettivo sono due biovetroc ceramiche di terza generazione: il Biosilicate<sup>®</sup> e il wollastonite-diopside. Prima viene presentato il Biosilicate<sup>®</sup>, la quale è una vetroceramica ottenuta dal miglioramento del primo biomateriale di terza generazione prodotto.

### 1.3.1 Biosilicate<sup>®</sup>

Il primo biomateriale di terza generazione è stato inventato da L.L. Hench. Il nome di questo vetro è Bioglass<sup>®</sup> 45S5, il quale ha una composizione in peso di 5Na<sub>2</sub>O–24.5CaO–45.0SiO<sub>2</sub>–6.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%) che è vicina ad un euttetico ternario del sistema Na<sub>2</sub>O–CaO–SiO<sub>2</sub> [33]. La scoperta principale fu il fatto che questo vetro formava un legame così forte con l'osso che l'eventuale rottura si presentava sul vetro e non sull'interfaccia. Questa qualità è stata collegata alla capacità di formare uno strato di idrossiapatite carbonata (HCA) una volta in contatto con i fluidi corporei. Negli anni Novanta, si tentò di unire l'ottima bioattività di questo vetro con le ottime caratteristiche meccaniche delle vetroceramiche. Tuttavia, si notò che questo vetro se fatto cristallizzare formava meno HCA: questo significa che la produzione di HCA è associata alla quantità di vetro amorfo residua [34].

Il Biosilicate<sup>®</sup> è stato progettato al fine di rimediare a questo fatto, infatti esso viene ricoperto da uno strato di HCA anche quando è quasi completamente cristallizzato. Esso appartiene al sistema Na<sub>2</sub>O–CaO–SiO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ed è progettato per subire una parziale cristallizzazione dopo un trattamento termico a doppio stadio. La composizione in peso iniziale è 23.75% Na<sub>2</sub>O, 23.75% CaO, 48.5% SiO<sub>2</sub> e 4.0% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La cristallizzazione di questo vetro porta alla formazione di una o due fasi cristalline: la fase principale è un silicato di sodio-calcio (Na<sub>2</sub>Ca–Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) e la secondaria è un fosfato di sodio-calcio (NaCaPO<sub>4</sub>). Il Biosilicate<sup>®</sup> è stato testato e ha dimostrato le ottime qualità di osteoconduttività e biocompatibilità ottenute col Bioglass<sup>®</sup> 45S5 [35].

### 1.3.2 Wollastonite-diopside

Tra i bioceramici silicatici la Wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{CaO-SiO}_2$ ) è il ceramico silicatico di calcio più semplice che esista, che consiste in rapporto molare tra  $\text{CaO}$  e  $\text{SiO}_2$  di 1:1 [21]. La wollastonite ha mostrato buona bioattività e resistenza meccanica, tuttavia la sua biodegradabilità è troppo rapida [36]. L'alto tasso di degradazione comporta una eccessiva diminuzione delle proprietà meccaniche e non permette la formazione del nuovo tessuto osseo. L'aggiunta di ossido di magnesio ha permesso di ottenere un materiale che oltre ad essere caratterizzato da un'ottima biocompatibilità e bioattività presenta una velocità di degradazione adeguata alla ricrescita di tessuto osseo. Esso fa quindi parte dei materiali bioceramici di terza generazione ed è stato per la prima volta proposto da Sainz et al [37]. Gli ossidi principali sono presenti in rapporto molare  $2\text{CaO}:0.96\text{MgO}:2.96\text{SiO}_2$  [29] che si traduce in un rapporto in peso di 53.98%  $\text{SiO}_2$ , 34.85 %  $\text{CaO}$  e 11.7%  $\text{MgO}$  [7]. Dopo il trattamento termico con cristallizzazione questo sistema porta a due fasi: circa il 52% molare di wollastonite ( $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) e circa il 48% in peso di diopside ( $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ). Da qui il riferimento WDE (*Wollastonite Diopside Eutettico*).

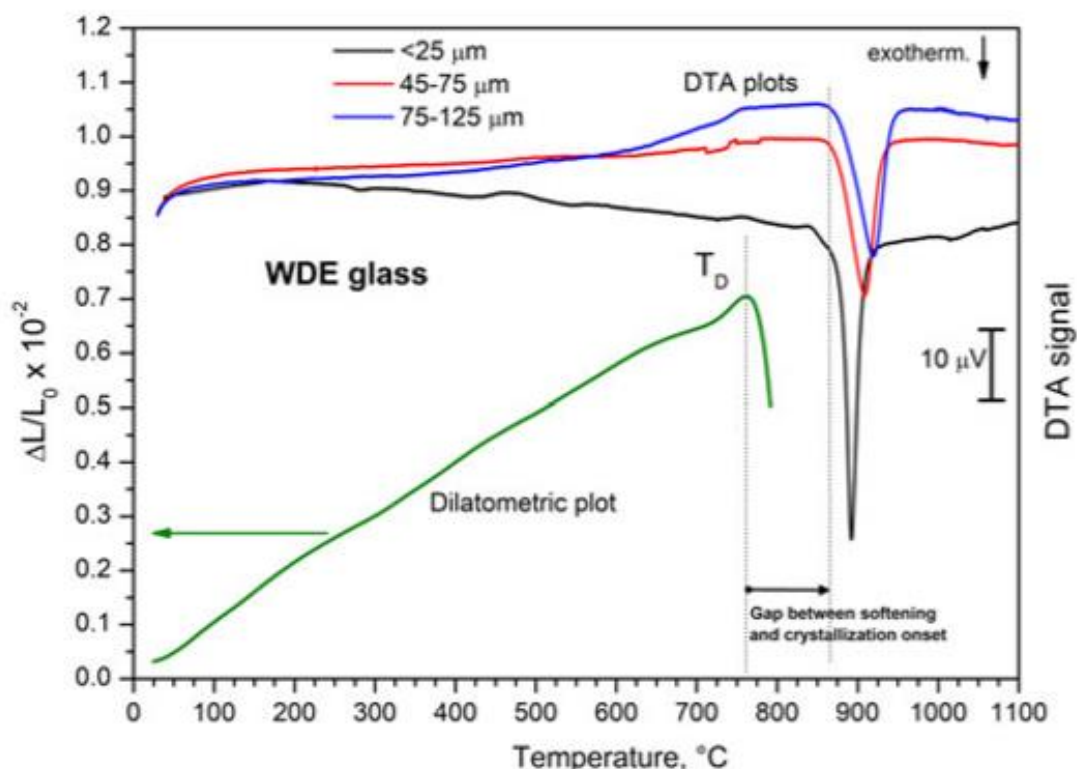


Figura 1.7: valutazione della finestra di sintercristallizzazione per il WDE [29].

Per quanto riguarda questo materiale, interessante è riportare che esso ben si presta alla sintercristallizzazione. Il suo picco di cristallizzazione è posto circa 150 °C sopra alla

temperatura di rammollimento dilatometrico (fig. 1.8), infatti una sinterizzazione a 1000 o 1100 °C, come descritto nel capitolo 3, porta ad uno *scaffold* cristallizzato che ha ben mantenuto la forma. La figura 1.8 permette inoltre di osservare come il picco di cristallizzazione vari al cambiare della dimensione della polvere quindi variare la dimensione della polvere può essere un modo per regolare il bilanciamento di sinterizzazione e cristallizzazione.

## 1.4 Tecnologie di manifattura additiva

La manifattura additiva, generalmente conosciuta anche con i termini *additive manufacturing*, *solid freeform fabrication*, prototipazione rapida o stampa 3D, comprende una classe di tecnologie differenti. Essa può essere definita dalla ASTM F2792-12 (*Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies*) come “*the process of joining materials to make objects from 3D model data, usually layer upon layer, as opposed to subtractive manufacturing methodologies, such as traditional machining*”, cioè tradotto “il processo di unione di materiali per creare oggetti da modelli 3D, generalmente strato su strato, al contrario di metodologie sottrattive, come le lavorazioni alle macchine utensili tradizionali”.

Questo tipo di processo produttivo è stato finora prevalentemente usato per materiali metallici e polimerici, ma solo di recente è stato impiegato per i materiali ceramici a causa di problematiche di processo. I materiali ceramici richiedono alte temperature di processo, quindi si ha necessità di formare il componente a partire dal ceramico in polvere grazie all'utilizzo di leganti organici che poi dovranno essere rimossi, completata la stampa, in un trattamento di *debinding* e sinterizzazione.

La manifattura additiva viene impiegata sui materiali bioceramici, quali quelli impiegati in questa tesi, per la possibilità di personalizzare gli *scaffold* in base alla necessità del paziente. Proprio per i principi su cui si basa la manifattura additiva, il disegno tecnico del componente tridimensionale non ha limitazione nella forma, a differenza dei normali processi sottrattivi. Inoltre, ciò che caratterizza maggiormente l'impiego di queste tecnologie per i materiali bioceramici, è la possibilità di ingegnerizzare la porosità interna come difficilmente applicabile con altre tecnologie. Tra gli svantaggi si ricorda che la manifattura additiva è molto suscettibile all'inchiostro adoperato, ossia per raggiungere una buona qualità di stampa è necessario prestare molta attenzione alla dimensione di polvere utilizzata e al rapporto di quantità con il legante sacrificale [38].

Tra le tecnologie di stampa si può fare una macro suddivisione tra tecnologie di stampa diretta e tecnologie di stampa indiretta.

Nelle tecnologie di stampa diretta il materiale viene direttamente depositato nel punto di interesse e all'oggetto viene conferita da subito la forma finale. Le principali tecniche di questa categoria sono: *direct ink writing* (DIW) o *Robocasting*, *fused deposition modelling* (FDM) e *direct inkjet printing* (DIP).

Nelle tecniche di stampa indiretta, solitamente c'è un primo strato completo che forma un basamento per la struttura e i *layer* successivi vengono realizzati mediante il passaggio di laser, raggi UV o leganti su uno strato di materiale già depositati. Il materiale in eccesso rimane presente attorno e all'interno della struttura e dovrà successivamente essere rimosso. Tra le tecnologie di questa categoria si riporta: il *powder based 3D printing* (P-3DP) dove si effettua una compattazione di strati di polvere tramite collanti, il *selective laser sintering* (SLS) dove il materiale sinterizza grazie all'azione di un raggio laser e la *stereolitografia* (SL) che è basata sulla fotopolimerizzazione localizzata.

Vengono ora riportate con maggiore dettaglio le due tecnologie adoperate in questo lavoro di tesi magistrale.

#### 1.4.1 *Direct ink writing (DIW)*

La tecnologia denominata *direct ink writing* o *robocasting* è stata brevettata nel 1996 e sviluppata da Cesarano et al. presso i "Sandia National Laboratories" negli Stati Uniti con il nome di *Robocasting* [38]. La tecnica consiste nell'estrusione di un filamento di inchiostro e l'ugello viene movimentato seguendo una serie di indicazioni su posizioni e velocità di movimento contenute solitamente in un file scritto in righe di comandi detto *g-code*. La deposizione del filamento strato su strato permette di ottenere la struttura tridimensionale desiderata, che può essere monolitica o a porosità controllata. Un esempio di stampante DIW in funzione è visibile in figura 2.17. Il controllo della reologia dell'inchiostro è fondamentale per ottenere un buon componente finale: un buon inchiostro inizialmente deve comportarsi come un fluido pseudoplastico, ossia un fluido dove la viscosità diminuisce quando è presente uno sforzo di taglio (passaggio attraverso l'ugello) e aumenta di nuovo concluso lo sforzo, cioè dopo l'estrusione, così da mantenere la forma. In seguito alla fuoriuscita dall'ugello l'inchiostro, nel nostro caso che utilizza un legante comprendente un solvente come isopropanolo, essicca leggermente e questo permette un miglior mantenimento della forma. [39].

#### 1.4.2 *Digital light processing (DLP)*

Il *digital light processing* fa parte delle tecnologie di manifattura additiva indirette, esso è compreso nella famiglia della stereolitografia. La stereolitografia si basa sulla fotopolimerizzazione di un polimero fotosensibile e lo *scaffold* viene stampato strato su strato grazie ad un fascio di raggi UV che polimerizza seguendo quanto indicato nel modello 3D caricato nel programma di gestione della stampante. Il materiale non polimerizzato, che

circonda il componente stampato, dovrà essere successivamente rimosso. La stereolitografia è caratterizzata dal fatto che il polimero fotosensibile non è di supporto per gli strati successivi, quindi nel caso si volesse stampare qualche oggetto con delle parti particolarmente esposte bisognerà progettare un sistema di supporti che dovranno poi essere rimossi.

Il *digital light processing* fa parte della famiglia della stereolitografia e la sua caratteristica fondamentale è il fatto che grazie ad un sistema complesso di specchi tutta l'area da polimerizzare è investita contemporaneamente. Questo permette di ridurre di molto il tempo di stampa [40]. La configurazione di stampa può essere *bottom-up* o *top-down*. La configurazione *top-down* è di più recente sviluppo e in essa l'oggetto in costruzione non è completamente immerso nell'inchiostro, ma è sufficiente la presenza di un leggero strato e ciò permette un risparmio di materiale.

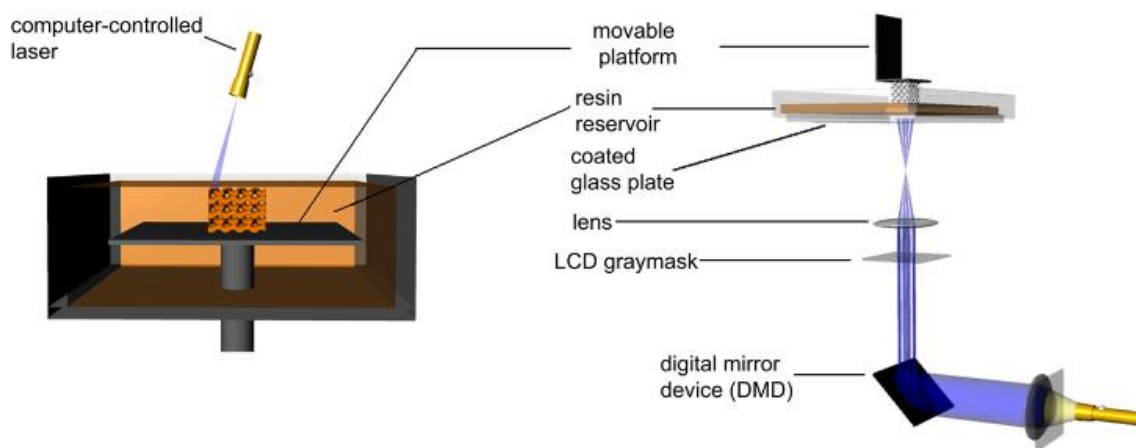


Figura 1.8: a sinistra stereolitografia *bottom-up*, a destra DLP *top-down* [40].

La figura 1.7, a sinistra, mostra un esempio di stereolitografia tradizionale con il sistema *bottom-up*, nel quale la piattaforma completamente immersa nell'inchiostro scende progressivamente strato dopo strato. A destra è visibile un sistema DLP *top-down* dove la piattaforma a cui è attaccato l'oggetto sale progressivamente. Questo secondo metodo è quello che è stato impiegato in questa tesi.

# Capitolo 2

## Materiali e metodi

*In questo capitolo inizialmente vengono presentati i materiali utilizzati. Successivamente, è illustrata la strumentazione principale impiegata per la stampa, il trattamento termico e la caratterizzazione dei reticoli tridimensionali a base vetrosa. In seguito, viene descritta la procedura sperimentale dalla preparazione delle polveri per l'inchiostro all'ottenimento del campione finale. Infine, è spiegato come sono stati caratterizzati gli scaffolds ottenuti.*

### 2.1 I materiali

#### 2.1.1 Vetro "NEG"

In questa tesi con vetro NEG ci si riferisce al vetro alluminosilicato prodotto dall'azienda giapponese *Nippon Electric Glass*. Questo vetro viene usato nei *display* a cristalli liquidi LCD e la sua composizione è progettata per avere un'alta trasmittanza [2], cioè il rapporto tra l'intensità di luce trasmessa e l'intensità di luce incidente.

<i>Composizione</i>	<i>Percentuale in peso [%]</i>
SiO <sub>2</sub>	70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20
CaO	09
MgO, CaO, Na <sub>2</sub> O	<1

Tabella 2.1: composizione del vetro alluminosilicato "NEG".

La scelta di questo materiale è mirata al primo obiettivo, cioè quello di produrre uno *scaffold* poroso e trasparente: infatti, questo vetro possiede le caratteristiche, illustrate in §1.2, adatte ad ottenere una buona sinterizzazione per flusso viscoso senza cristallizzazione. Inoltre, detiene il suo intervallo ottimale di sinterizzazione ad una temperatura abbastanza alta per far evaporare completamente il legante sacrificale, evitando dei residui che comprometterebbero composizione e trasparenza finale. Non meno importante rispetto agli altri motivi, questo vetro non è progettato specificatamente per questo utilizzo di manifattura additiva, ma proviene dal riciclo di *display* originari da dispositivi elettronici: ciò permette di avere una grande disponibilità di materia prima a basso costo.

La figura 2.1 e la figura 2.2 giustificano quanto detto:

- Il punto di rammollimento dilatometrico del vetro alluminosilicato NEG è a 800 °C, perciò l'intervallo di sinterizzazione, posto tra 900 e 950 °C, è ben più alto della temperatura a cui viene effettuato il *debinding*.
- Dopo il punto di rammollimento la viscosità non diminuisce eccessivamente: ciò permette di evitare il collasso della struttura e diminuire le distorsioni della forma.
- Il vetro dopo trattamento termico risulta completamente amorfo, cioè non presenta cristallizzazione, perfino all'estremo superiore dell'intervallo (950 °C).

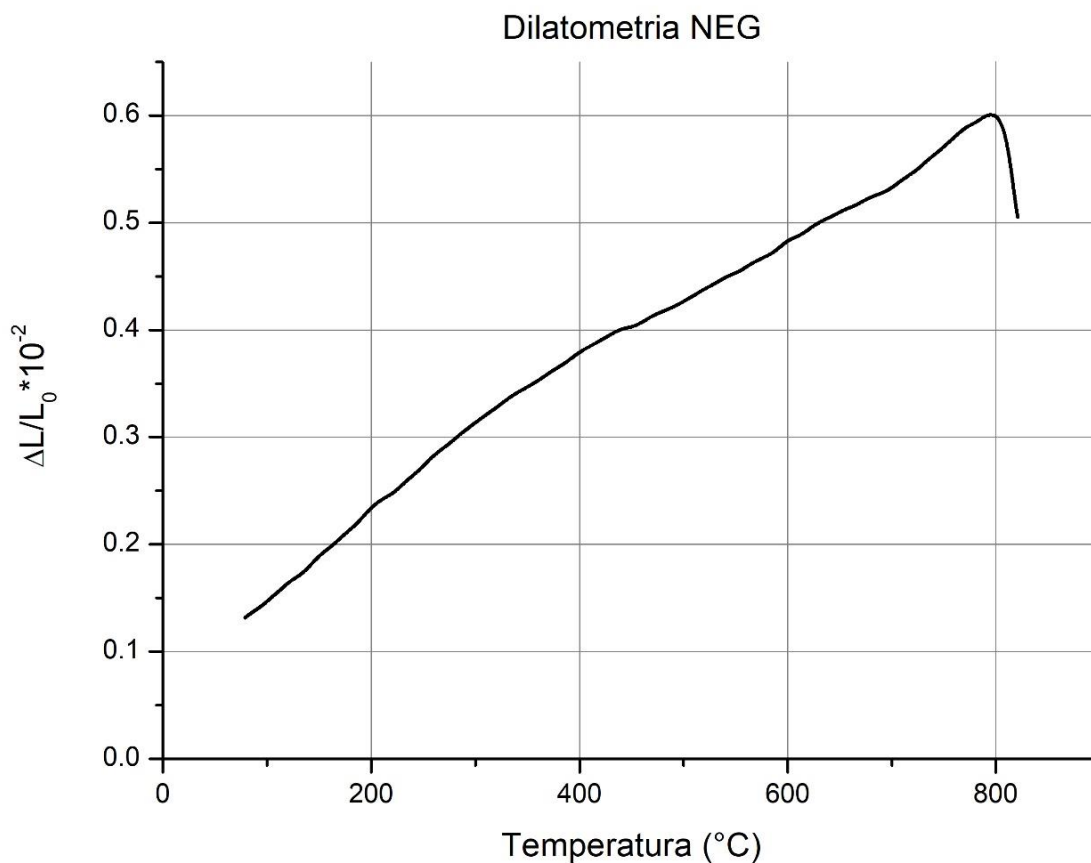


Figura 2.1: dilatometria del vetro alluminosilicato. Si noti la temperatura di rammollimento dilatometrico  $T_D = 800^\circ\text{C}$ .



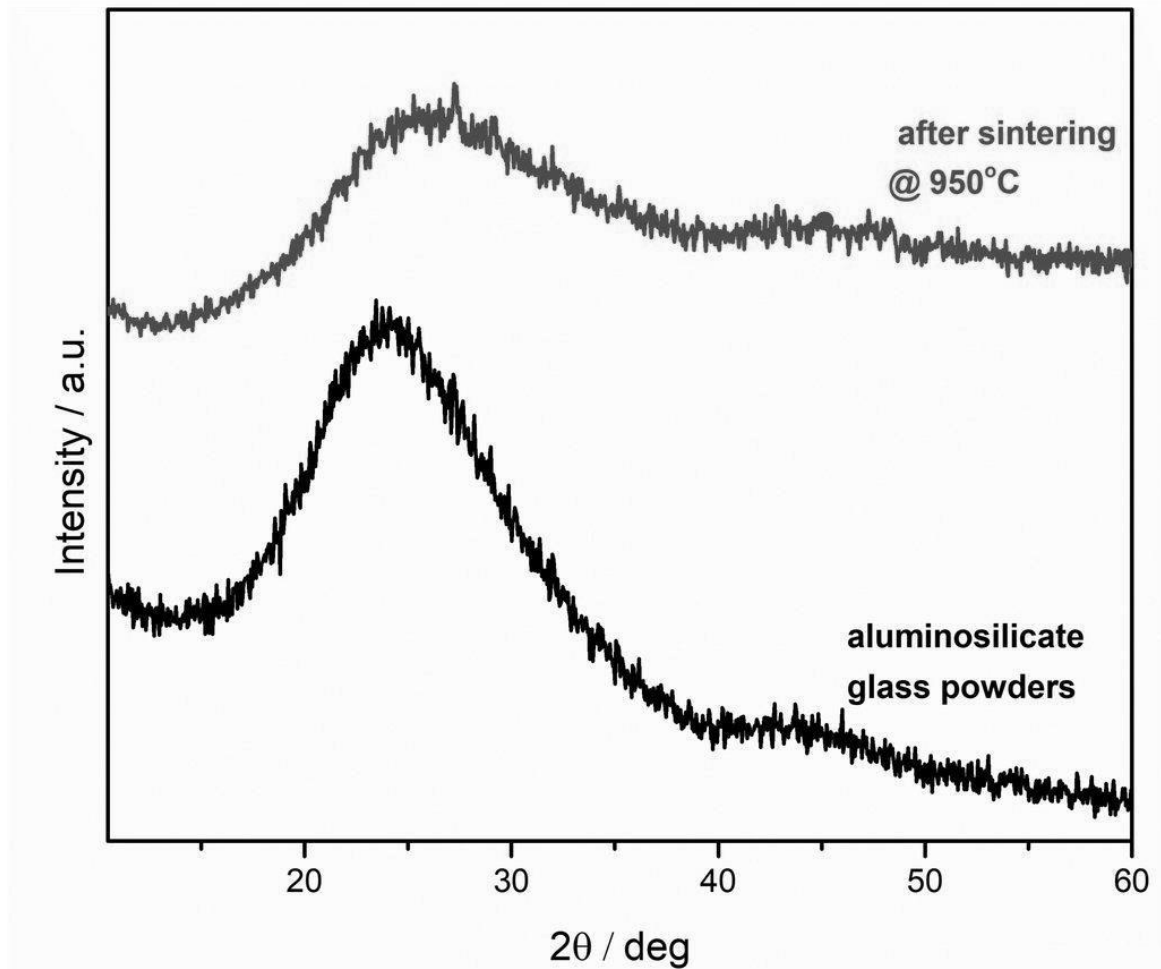


Figura 2.2: analisi XRD della polvere di vetro allumosilicato (sotto) e del vetro dopo sinterizzazione a 950 °C (sopra).

### 2.1.2 WDE

Il vetro a cui ci si riferisce come WDE ha la composizione corrispondente all'eutettico nel diagramma di fase di CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>. Esso fa parte dei materiali bioceramici di terza generazione descritti nel primo capitolo ed è stato per la prima volta proposto da Sainz et al. [37]. Gli ossidi principali sono presenti in rapporto molare 2CaO:0.96MgO:2.96SiO<sub>2</sub> [9] che si traduce in un rapporto in peso di 53.98% SiO<sub>2</sub>, 34.85 % CaO e 11.7% MgO [7].

Dopo il trattamento termico con cristallizzazione questo sistema porta a due fasi: circa il 52% molare di wollastonite (CaO·SiO<sub>2</sub>) e circa il 48% in peso di diopside (CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>). Da qui il riferimento WDE (*Wollastonite Diopside Eutettico*).

### 2.1.3 Biosilicate<sup>®</sup>

Il Biosilicate<sup>®</sup> è già stato presentato nella parte riservata alle vetroceramiche biocompatibili del capitolo 1. Esso appartiene al sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  ed è progettato per subire una parziale cristallizzazione dopo un trattamento termico a doppio stadio. La composizione in peso iniziale è 23.75%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 23.75%  $\text{CaO}$ , 48.5%  $\text{SiO}_2$  e 4.0%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . La cristallizzazione di questo vetro porta alla formazione di una o due fasi cristalline: la fase principale è un silicato di sodio-calcio ( $\text{Na}_2\text{Ca} - \text{Si}_2\text{O}_6$ ) e la secondaria è un fosfato di sodio-calcio ( $\text{NaCaPO}_4$ ).

Per questo lavoro di tesi, il Biosilicate<sup>®</sup> è stato disponibile sottoforma di polvere con dimensione  $< 5 \mu\text{m}$ . Questa polvere deriva da un materiale già sottoposto al trattamento sopracitato ed è stata effettuata un'analisi XRD per controllare la correttezza delle fasi presenti nella polvere iniziale.

## 2.2 La strumentazione

Di seguito vengono descritti i principali strumenti utilizzati nella procedura sperimentale per la creazione degli *scaffold* e per la loro caratterizzazione.

### 2.2.1 Picnometro

Il picnometro è lo strumento utilizzato per misurare la densità apparente e reale dei campioni. La versione utilizzata è un picnometro ad elio MICROMETRICS ACCUPYC 1330. Il picnometro sfrutta il legame tra la pressione di un gas ed il volume che occupa. Il primo passo è la calibrazione, che avviene grazie ad una sfera di volume noto; successivamente si estrae la sfera e si inserisce il campione da misurare: lo strumento calcola il volume occupato a partire dalla pressione del gas. La massa del provino viene inserita manualmente e la densità viene calcolata di conseguenza. La densità risultante è una media di un numero N, deciso dall'utilizzatore, di misurazioni ripetute e assieme viene anche fornita la deviazione standard. Il gas utilizzato è l'elio: la sua ridotta dimensione atomica gli permette di diffondere più facilmente nelle cavità del campione.

### 2.2.2 Prova di compressione e flessione

La macchina utilizzata per le prove meccaniche di resistenza è una INSTRON 1121 Universal Testing Machine. La macchina lavora a spostamento imposto e il carico viene applicato attraverso una testa sorretta da una traversa mobile movimentata in direzione verticale.

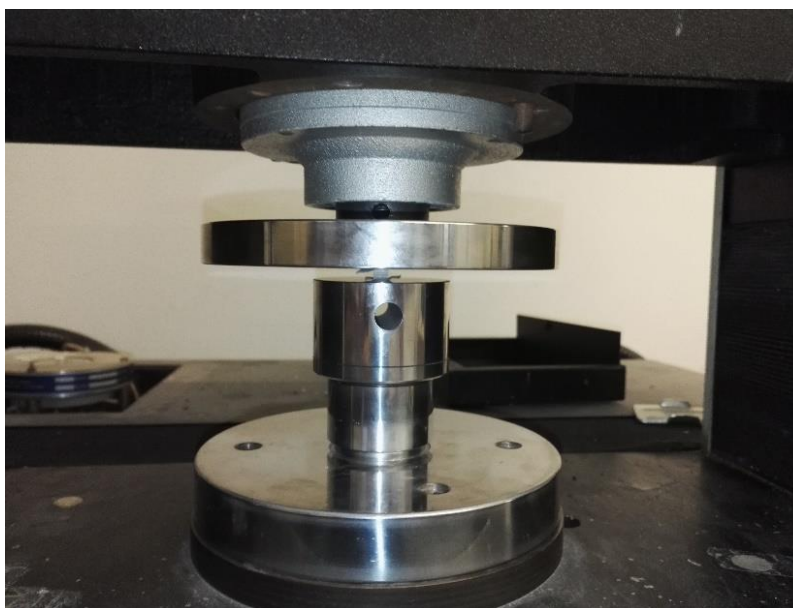


Figura 2.3: configurazione per la prova di compressione.

Le prove che si possono effettuare sono trazione, compressione e flessione a tre o quattro punti. Con la presente tesi sono state effettuate prove di compressione e di flessione a quattro punti.

Nella prova di compressione la macchina viene equipaggiata con due piatti d'acciaio (fig. 2.3): quello inferiore sostiene il campione, mentre quello superiore imprime il carico.

Nella prova di flessione, invece, a quattro punti la parte inferiore è fissa e su essa sono presenti due appoggi che sono posizionabili alla distanza desiderata grazie all'aiuto di una scala graduata incisa; sulla parte superiore mobile viene fissata la testa premente che consiste in due travi posizionabili a 8, 16, 32mm di distanza in base alla configurazione scelta (fig. 2.4).



Figura 2.4: configurazione per la prova di flessione a 4 punti.

Per entrambe le prove il carico in Newton viene misurato da una cella di carico di portata 10000 N e la forza viene riportata e diagrammata in funzione del tempo sullo schermo del pc.

### 2.2.3 Forni

I trattamenti termici sono stati effettuati mediante l'utilizzo di due forni elettrici a muffola operanti in aria: uno è prodotto da Carbolite ed è in grado di raggiungere la temperatura massima di 1100°C, l'altro da Lenton e la sua temperatura massima di esercizio è 1300°C. I

forni sono programmabili attraverso dei segmenti: Carbolite fornisce la possibilità di programmare 8 segmenti scegliendo tra il riscaldamento attraverso una rampa lineare o mantenimento della temperatura per un tempo scelto dall'utilizzatore, mentre il Lenton prevede 8 segmenti ognuno formato da rampa e mantenimento.

## 2.2.4 Stampanti

Gli *scaffold* di questa tesi sono stati fabbricati mediante due tecnologie distinte di stampa 3D: DIW (*direct ink writing*) e DLP (*digital light processing*). Le stampanti utilizzate per l'una e l'altra tecnologia sono ora presentate.

### 2.2.4.1 Stampante DIW

Per la produzione degli *scaffold* mediante tecnologia DIW è stata usata la stampante DELTA WASP 20x40 TURBO 2 prodotta dall'azienda italiana WASP, Massa Lombarda, Italia. La stampante è visibile in fig. 2.5. L'inchiostro è contenuto in una siringa e viene estruso attraverso un ugello conico, il quale viene prodotto dall'azienda statunitense Nordson EFD ed è disponibile in diverse dimensioni per quanto riguarda il diametro di estrusione.

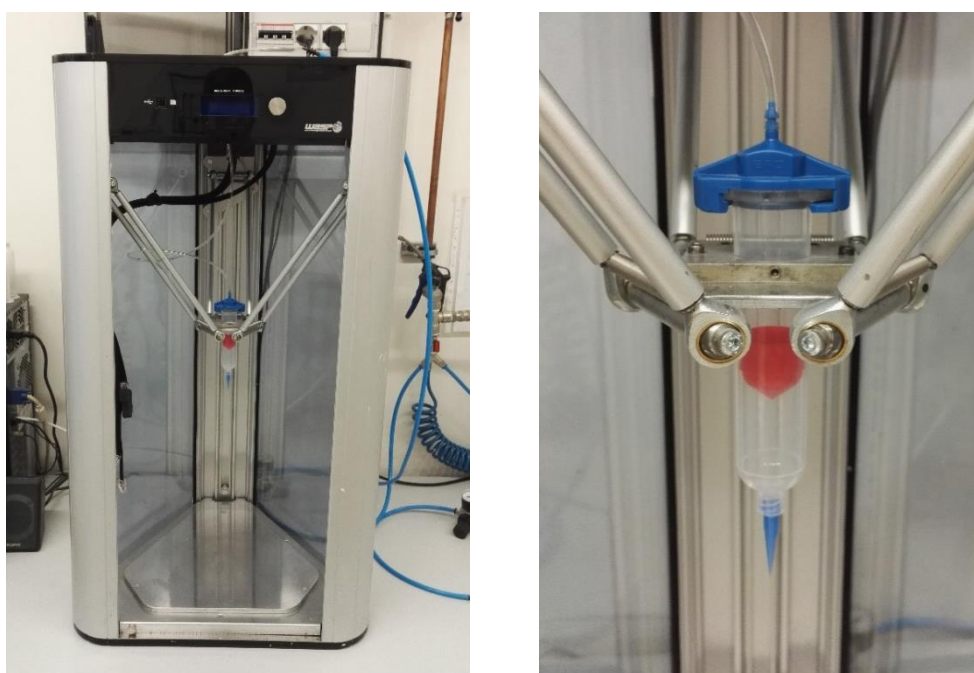


Figura 2.5: stampante DIW a sinistra e dettaglio di siringa ed estrusore a destra.

L'inchiostro fuoriesce grazie alla pressione esercitata dal tappo (elemento rosso in figura 2.5). La forza che il tappo imprime deriva dalla pressione dell'aria compressa che entra nella siringa dall'estremità superiore. La pressione dell'aria compressa è manualmente regolabile grazie ad una valvola e di conseguenza varia la portata di inchiostro che attraversa l'ugello. La stampante è dotata di display dal quale si sceglie che programma avviare, si effettua lo zero macchina e si regola la velocità di movimentazione della siringa.

#### 2.2.4.2 Stampante DLP

La stampante utilizzata è la 3DL Printer-HD 2.0 prodotta dall'azienda Robotfactory S.r.l. La stampante ha subito delle modifiche rispetto all'originale [38] per meglio adattarsi all'utilizzo di una vaschetta più piccola che permette di stampare con una quantità minore di inchiostro. La stampante è raffigurata il fig. 2.6:

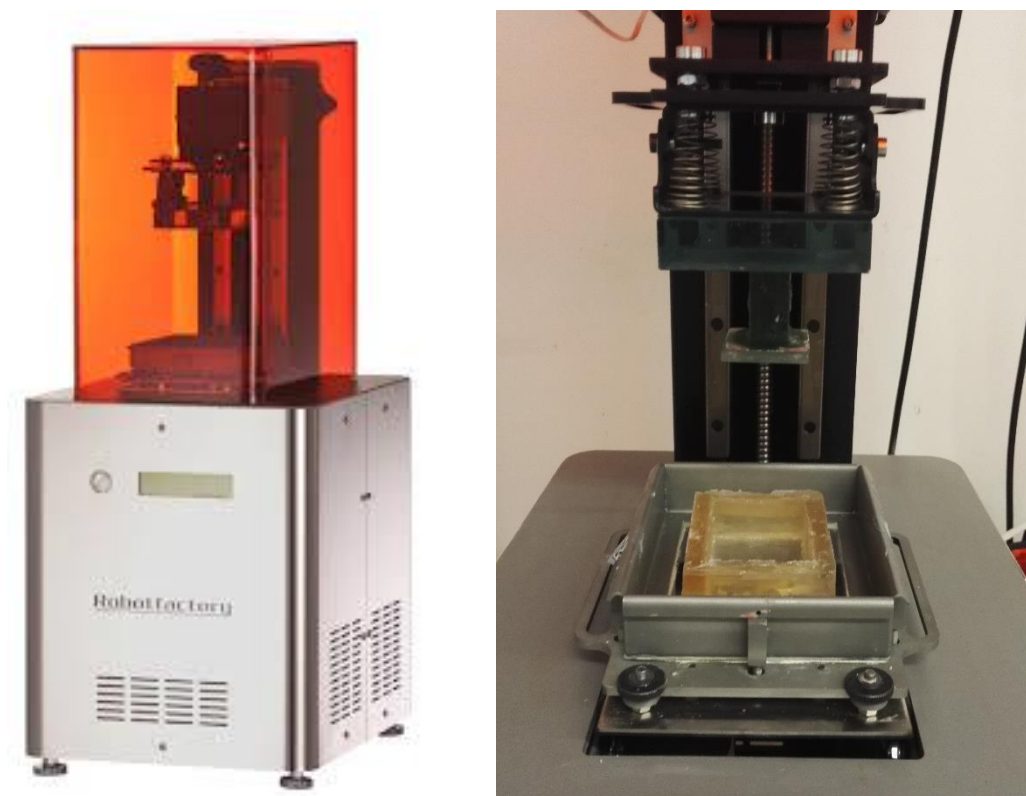


Fig. 2.6: stampante 3DL Printer-HD 2.0 originale a sinistra e dettaglio della zona di stampa modificata a destra.

La stampante è principalmente composta da una piastra, formata da un blocco di vetro, che è collegata ad un sistema a vite che le permette di traslare in verticale durante lo stampaggio

dopo il completamento di ogni strato. A questo componente originale sono stati aggiunti un blocco in resina verde e una nuova piattaforma in vetro di dimensioni minori: è qui dove il primo strato dell'oggetto in fase di stampa risulta ora ancorato.

La vaschetta, che contiene l'inchiostro formato da polvere di vetro e resina polimerica fotosensibile, è stata prodotta di dimensioni minori rispetto all'originale in vetro, permettendo così di impiegare una minore quantità di inchiostro per la realizzazione di un singolo campione. La vaschetta deve essere trasparente così da non interferire con la radiazione luminosa che polimerizza la resina. Essa è stata prodotta miscelando con rapporto 8:1 SYLGARD™ 184 Silicone Elastomer Kit con SYLGARD™ 184 Silicone Elastomer Curing Agent, poi colando la miscela nella forma adatta e infine è stato effettuato il trattamento termico a 75°C per 24h.

La stampante è collegata al pc grazie al software *Printer 3DLP*, fornito dall'azienda produttrice, il quale provvede a fare lo *slicing* dell'oggetto da stampare una volta indicato lo spessore dello strato da stampare, aver orientato come si preferisce l'oggetto e deciso se aggiungere una base o meno. Mediante questo software si decide inoltre il tempo di esposizione degli strati alla radiazione luminosa, permettendo un valore diverso tra la base e l'oggetto vero e proprio.

## 2.2.5 Microscopi

### 2.2.5.1 Stereomicroscopio ottico

Per poter valutare la qualità dei reticoli tridimensionali ottenuti si è usato uno stereomicroscopio ottico *Zeiss Stemi 2000C*. Lo strumento permette di osservare i campioni con un ingrandimento fino a 5X. La strumentazione ottica è associata all'apparecchiatura digitale AxioCam ERc5s, la quale è collegata ad un pc che grazie ad un opportuno programma riesce a filtrare le immagini e scattare delle foto.

### 2.2.5.2 Microscopio elettronico a scansione

Lo stereomicroscopio permette una prima valutazione delle strutture ottenute, tuttavia per visualizzare il livello di densificazione e l'eventuale presenza di porosità o discontinuità interne è necessario utilizzare il microscopio elettronico a scansione. Lo strumento utilizzato per le micrografie SEM è un *FEI Quanta 200 ESEM*. Le immagini sono ottenute bombardando la superficie del campione con degli elettroni incidenti e le informazioni vengono ottenute dagli elettroni prodotti [31].



## 2.2.6 Diffrazione a raggi X

Per lo studio delle fasi cristalline è stata usata la tecnica della diffrazione a raggi-X delle polveri. Lo strumento utilizzato è un Bruker AXS D8 Advance (fig. 2.7).



Figura 2.7: Bruker AXS D8 Advance per la diffrattometria delle polveri.

I raggi X sono delle radiazioni elettromagnetiche che hanno lunghezze d'onda  $\lambda$  minori di  $10^{-9}$  m e vengono prodotti dal frenamento in un materiale pesante, ad esempio rame o piombo, di elettroni accelerati da differenze di potenziale superiori al migliaio di volt [41]: gli elettroni entrano nei primi strati del bersaglio e, risentendo dei fortissimi campi elettrici locali, subiscono una grande decelerazione che genera l'emissione dei raggi X. Un reticolo cristallino, i cui atomi sono disposti in strutture regolari con distanze reciproche molto piccole, costituisce un reticolo di diffrazione per i raggi X che hanno lunghezze d'onda confrontabili con quelle interatomiche. Qui risiede la motivazione dell'utilizzo dei raggi X per questo tipo di analisi.

Quando un fascio di raggi X colpisce un reticolo cristallino, gli atomi del cristallo emettono in tutte le direzioni radiazione elettromagnetica della stessa lunghezza d'onda di quella incidente, cioè si comportano come un sistema tridimensionale di sorgenti coerenti di radiazione X. Detto  $\theta$  l'angolo di radenza formato tra la direzione dei raggi X incidenti e la superficie del cristallo, se la direzione di osservazione dei raggi diffusi è lo stesso valore  $\theta$ , si ha interferenza costruttiva delle onde emesse dalle sorgenti coerenti solamente quando è soddisfatta la legge di Bragg,  $2d\sin\theta = m\lambda$  con  $m$  numero intero maggiore di zero. Trovando i valori  $\theta$  per i quali c'è interferenza costruttiva è così possibile risalire alla distanza dei piani reticolari  $d$ . Nelle analisi sperimentali si fa variare l'angolo  $\theta$  dell'emettitore e assieme



si muove il ricevitore per rispettare quanto detto sopra e il risultato è un diffrattogramma, cioè un grafico intensità/ $2\theta$  che riporta l'intensità della radiazione riflessa per quel determinato  $2\theta$  ed è caratterizzato dalla presenza di picchi che forniscono indicazioni sul tipo di fase cristallina presente. Dall'intensità dei picchi è possibile stimare la quantità di fase cristallina presente.

Per quanto riguarda l'emissione dei raggi X lo strumento è stato impostato con una differenza di potenziale di 40 kV e un'intensità di corrente di 40 mA. L'angolo  $2\theta$  è stato fatto variare da  $10^\circ$  a  $70^\circ$  con un incremento di  $0.05^\circ$  ogni due secondi.

## 2.3 Procedura sperimentale

Il primo passo consiste nel generare la geometria 3D del componente ricordando che l'output dovrà essere un formato leggibile dalla macchina (*g-code* o *file .stl* in base alla macchina di stampa utilizzata). Successivamente si passa alla parte sperimentale di laboratorio vera e propria, che consiste nella preparazione dell'inchiostro, stampa, essiccazione, trattamento termico, pulizia dai supporti e caratterizzazione dei componenti stampati.

### 2.3.1 Scaffolds di vetro NEG prodotti tramite *direct ink writing*

#### 2.3.1.1 Geometria 3D e *g-code*

Il reticolo tridimensionale è stato progettato ricordando che deve godere delle seguenti proprietà:

- la luce proveniente perpendicolarmente deve incontrare sempre una porzione di materiale in modo da passare solo attraverso il vetro e non oltrepassarlo liberamente: in altre parole in una delle tre proiezioni ortogonali (superiore in fig. 2.8) deve essere presente solo materiale,
- lo scaffold deve possedere una porosità aperta e interconnessa per permettere al fluido di passare liberamente in esso.

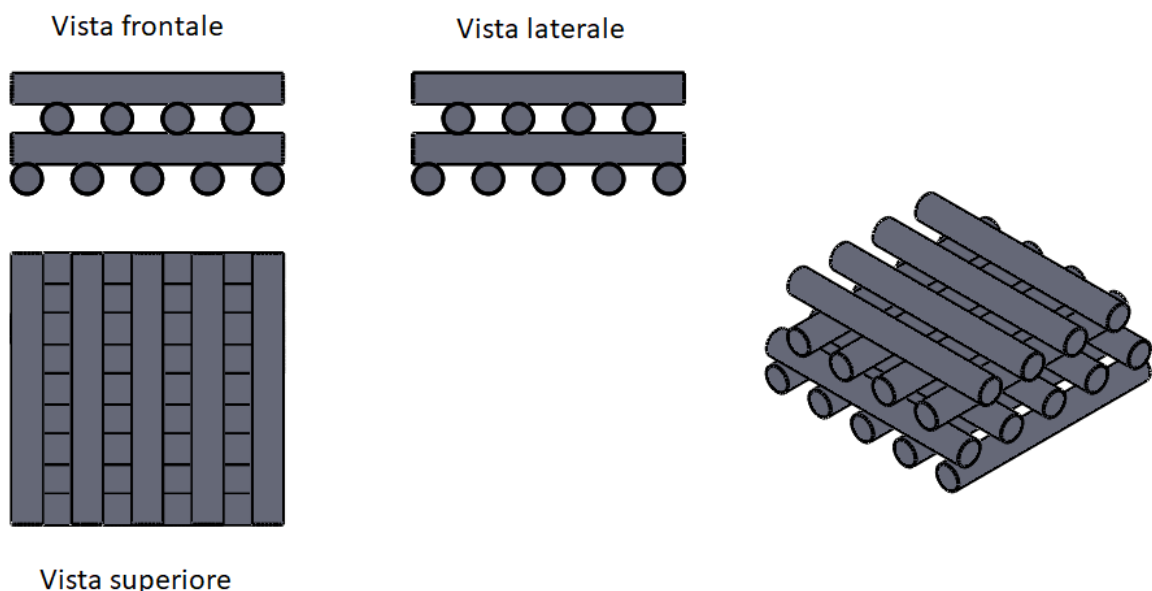


Figura 2.8: schema del reticolo tridimensionale prodotto grazie a Solidworks®.

Per questa parte della tesi la tecnologia di stampa scelta è il *direct ink writing*, quindi lo scaffold dovrà essere ottenuto a partire da un filamento continuo. La geometria adottata è un reticolo incrociato a 90° molto semplice da produrre con il DIW, ma molto efficace per rispettare le proprietà descritte sopra. Nella immagine 2.8 sono riportate le proiezioni ortogonali del prototipo 3D dello scaffold.

Come si può vedere dalla figura 2.8, si è scelto di sfasare i reticoli non solo lungo una direzione, ma anche in quella perpendicolare. Di conseguenza, i filamenti sono visibili sfalsati sia nella vista frontale che nella laterale. Questo doppio sfasamento è stato adottato per aumentare la probabilità di ottenere uno scaffold che maschera la luce nonostante la distorsione di qualche filamento durante la stampa od il trattamento termico. Nell'immagine è riportato un reticolo a 4 *layer*, ma si può passare ad un numero superiore (ad esempio 6, 8, ecc.) semplicemente ripetendo sopra la prima coppia o più coppie di *layer*.

Dallo schema 3D teorico bisogna passare al percorso dell'estrusore tenendo conto dei seguenti fattori:

- gli ugelli che si è scelto di utilizzare hanno diametro 0.016" (0.4064 mm) e 0.033" (0.8382 mm).
- Il filamento è estruso in modo continuo e questo è dovuto al fatto che il flusso d'inchiostro è controllato dalla pressione dell'aria compressa presa dalla rete e regolata da una valvola esterna alla stampante.
- Ogni *layer* è sostenuto da quello antecedente che sta sotto. Questi strati prodotti da filamenti non riescono ad autoreggersi.
- Affinché tra due *layer* successivi ci sia una buona unione è efficace che la distanza tra i due piani successivi sia 0.8 volte il diametro del filamento.
- L'interasse tra due filamenti adottato è circa 0.8 volte il diametro dell'ugello e anche questa scelta è causata dalla volontà di avere un margine di sicurezza da eventuali distorsioni. Se la porosità finale risultasse insoddisfacente, per avere un corretto passaggio del fluido l'interasse può essere aumentato fino al diametro del filamento.
- La velocità di avanzamento scritta inizialmente nel *g-code* è indicativa in quanto può essere variata dal display della stampante.
- La stampante utilizzata si muove solamente descrivendo dei segmenti: non permette di inserire nel *g-code* dei raggi se non approssimati da segmenti.

Il percorso utensile viene descritto da una serie di istruzioni chiamato *g-code*. Il blocco fondamentale del *g-code* è così formato:

G1 X\_ Y\_ Z\_

dove G1 indica che si sta lavorando a coordinate incrementali, cioè che i numeri affiancati alle coordinate X, Y, Z sono l'incremento rispetto alla posizione precedente. Oltre a questo blocco fondamentale che viene ripetuto per ogni movimento sono presenti delle altre istruzioni come la velocità di avanzamento, ecc. che sono visibili nell'esempio di g-code riportato in appendice A. Il g-code può essere ottenuto a partire da un disegno 3D grazie ad opportuni software, tuttavia in questa tesi si è scelto di optare per la scrittura manuale delle varie righe di codice data la semplicità delle strutture create. La scrittura è stata effettuata con l'ausilio della pagina web [ncviewer.com](http://ncviewer.com) che permette di visualizzare il percorso dell'estrusore indicato col g-code.

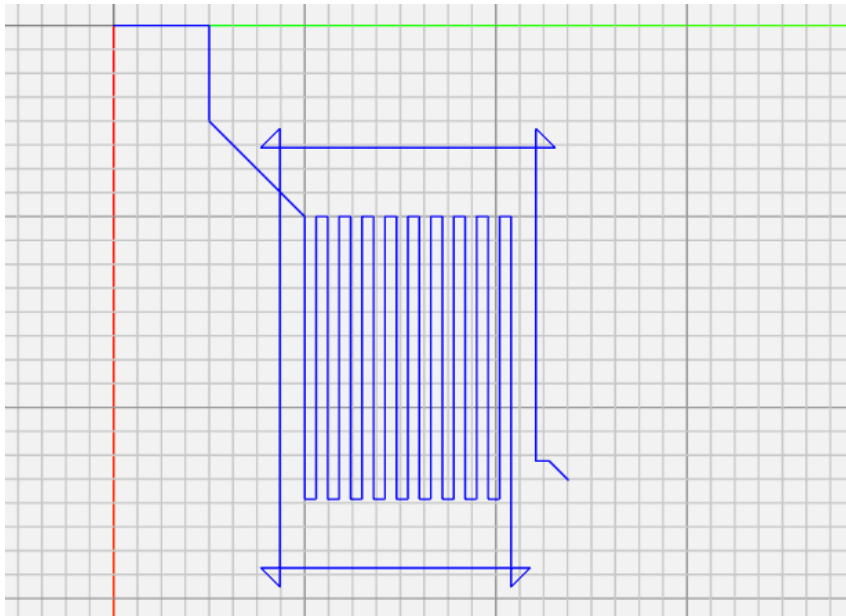


Figura 2.9: visualizzazione del primo *layer* dello *scaffold*.

La figura 2.9 riporta il percorso dell'estrusore del primo layer dello scaffold. Si possono osservare il punto di partenza dallo zero macchina (corrispondente all'intersezione tra le linee verde e rossa che corrispondono ad asse Y e X rispettivamente), il corpo principale dello *scaffold*, cioè il reticolo al centro, i supporti allo strato successivo, ossia le linee attorno che supporteranno i capi del reticolo principale dello strato soprastante (fig. 2.10) ed il punto finale dove avviene l'aumento della quota Z.

In figura 2.10, il reticolo principale consiste nella scacchiera di filamenti al centro, mentre i supporti verranno manualmente rimossi dopo il trattamento termico.

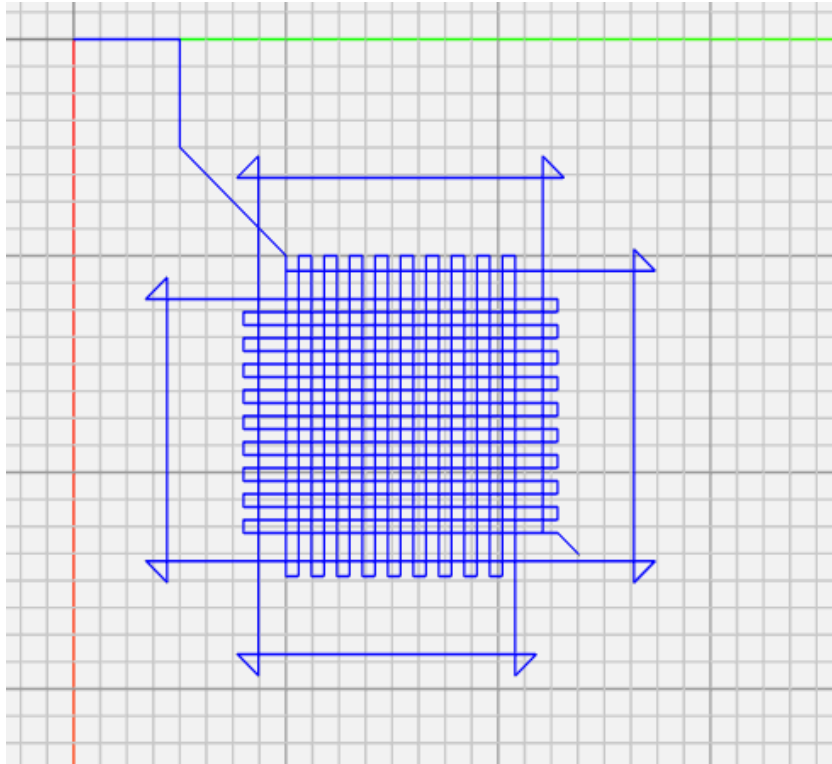


Figura 2.10: visualizzazione dei primi 2 *layer* dello *scaffold*.

I primi due piani formano un classico reticolo formato da filamenti perpendicolari. I filamenti del terzo piano si pongono nell'interasse di quelli del primo per fornire l'effetto mascherante desiderato.

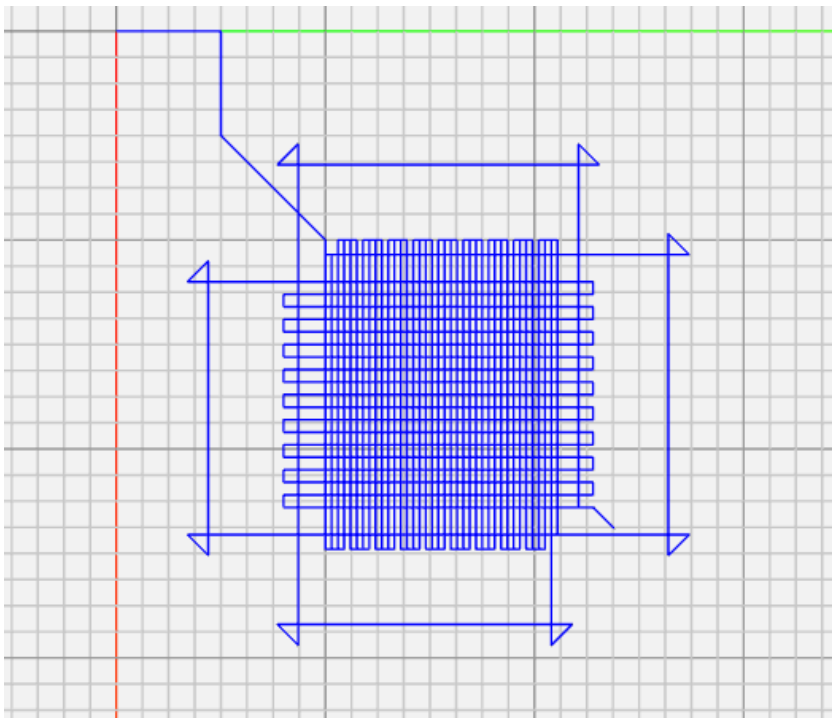


Figura 2.11: i filamenti del terzo *layer* nell'interasse tra quelli del primo.

Il quarto *layer* si pone nell'interasse del secondo e così la struttura è ultimata. Per creare strutture a più di 4 piani è sufficiente copiare e incollare le righe di codice già scritte. La pagina web [ncviewer.com](http://ncviewer.com) permette di visualizzare il percorso utensile da altre viste per controllare tridimensionalmente il risultato ottenuto (fig. 2.12).

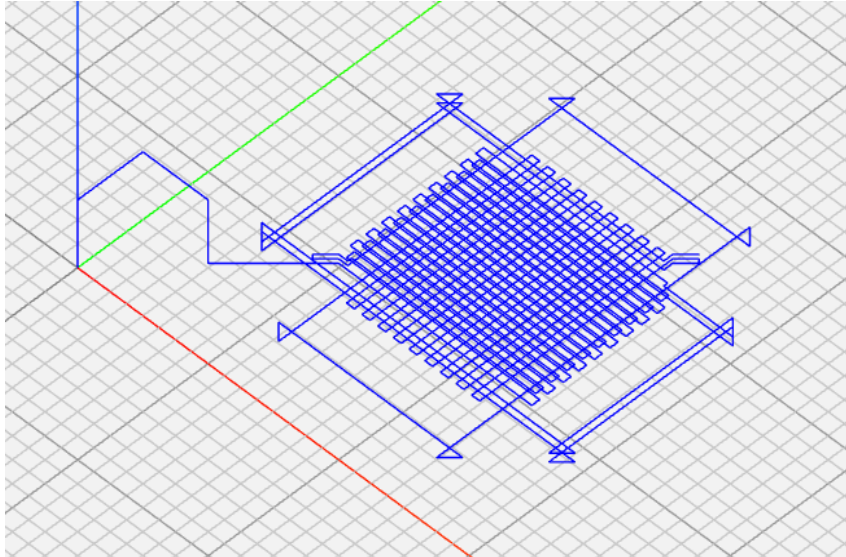


Figura 2.12: il percorso utensile completo.

Seguendo le stesse modalità è stato creato uno scaffold cilindrico, caratterizzato però da assenza di supporti e dall'aumento di coordinata Z internamente al reticolo principale. L'obiettivo è stato quello di avvicinarsi il più possibile ad una struttura *net-shape*. La forma del cerchio è stata approssimata grazie all'utilizzo di AUTODESK® AUTOCAD®, come mostrato in fig. 2.13.

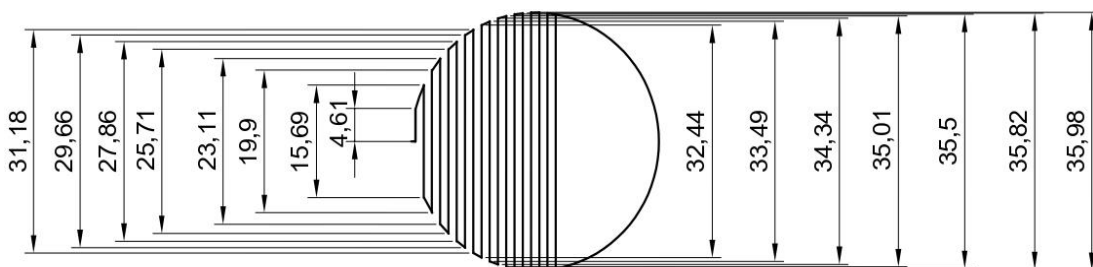


Figura 2.13: percorso utensile per creare un cerchio di diametro 36mm.

Il processo è stato ripetuto per tutti i 4 *layer* che compongono l'unità fondamentale di questi *scaffold* con reticoli sfalsati e il risultato è riportato nella seguente immagine.

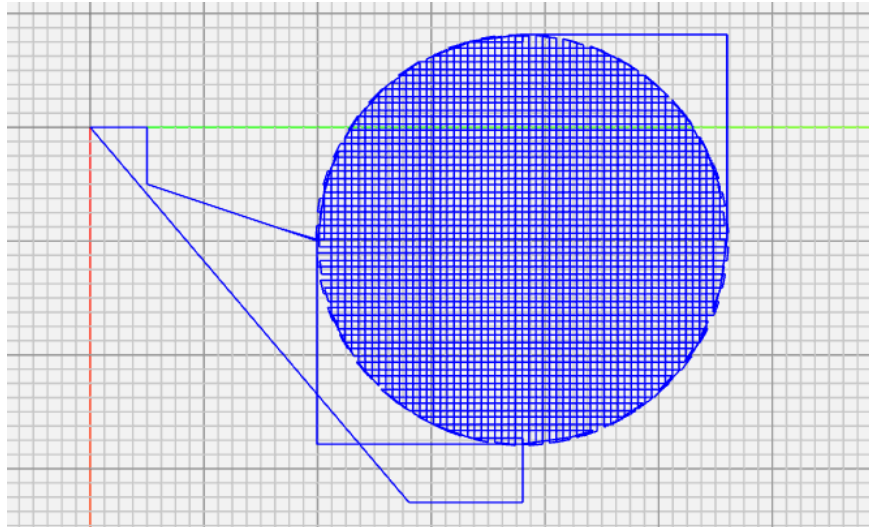


Figura 2.14: lo scaffold cilindrico, diametro 36mm.

Questi *g-code* sono stati creati sia per quanto riguarda il diametro dell'ugello di 0.016" che per 0.033". Sono state inoltre provate diverse dimensioni assolute del reticolo quadrato a partire da un lato di 10 mm fino a 30 mm. Infine, sono stati creati dei percorsi utensile di reticoli rettangolari 30x6 mm, con 4 e 8 *layer*, utilizzati poi per le prove di resistenza meccaniche a flessione e compressione.

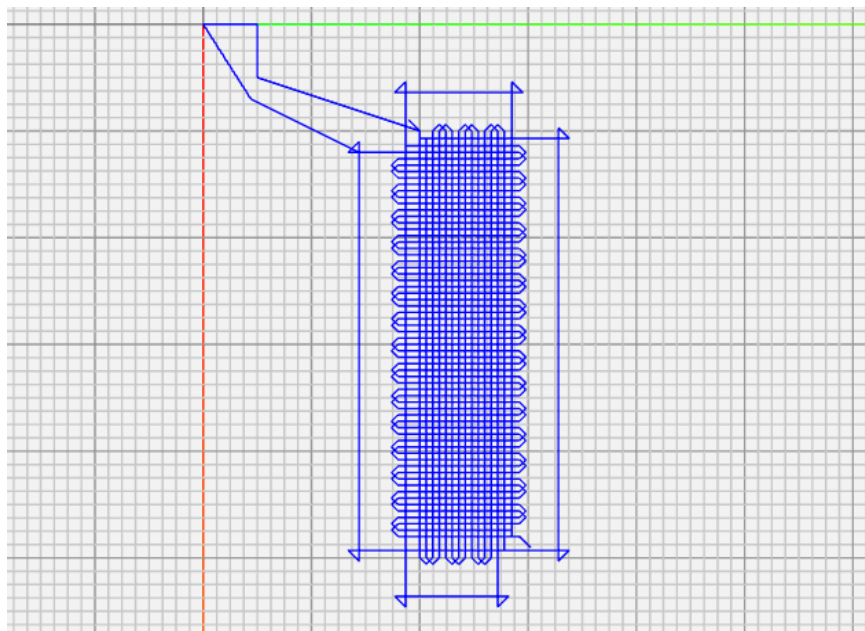


Figura 2.15: campione destinato alla prova di flessione a 4 punti.

### 2.3.1.2 Preparazione dell'inchiostro

L'inchiostro per la stampa DIW del vetro NEG è composto dalla polvere di NEG e da un legante sacrificale che serve per tenere unita la polvere e per dare la giusta viscosità all'inchiostro in fase di stampa. Quest'ultimo evapora durante la prima fase del trattamento termico.

Il NEG è stato riciclato da fogli di dimensioni 30x20mm provenienti da dispositivi elettronici.

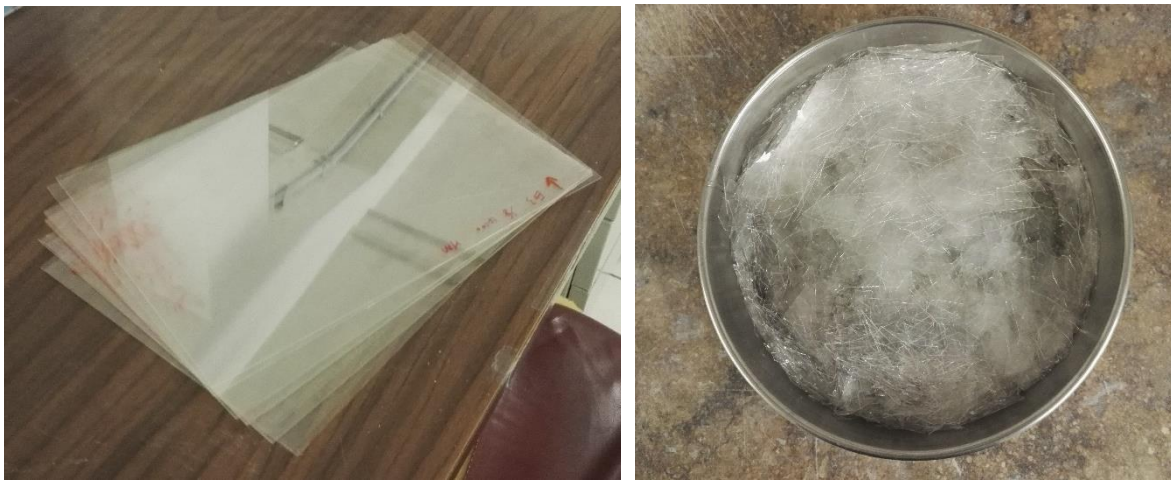


Figura 2.16: i fogli di vetro NEG prima (sinistra) e dopo (destra) essere stati puliti.

I fogli di vetro sono stati accuratamente puliti e grossolanamente spezzettati. I pezzi ottenuti sono stati sottoposti a macinazione meccanica in un mulino a palle per 3h a 350 giri/min. Le 3h sono state suddivise in cicli da 15 minuti di macinazione e 5 minuti di riposo per evitare di surriscaldare il mulino a palle. Il passo successivo è stato quello di setacciare meccanicamente la polvere per ottenere una dimensione  $\leq 38\mu\text{m}$ . Le polveri con diametro maggiore sono state sottoposte a nuova macinazione fino ad ottenere la quantità di polvere desiderata.

Contemporaneamente, è stato preparato il legante sacrificale. Esso viene prodotto rispettando le proporzioni espresse nella tabella seguente:

<i>Prodotto</i>	<i>Quantità</i>
Alcol polivinilico	2 grammi
Isopropanolo	15 millilitri
Glicole polietilenico	1 grammi

Tabella 2.2: composizione del legante sacrificale.



I componenti vengono poi lasciati mescolare fino a che le componenti solide non si disciolgono completamente e il legante diviene trasparente.

L'inchiostro vero e proprio viene prodotto unendo la polvere di vetro NEG ed il legante sacrificale seguendo le proporzioni della tabella 2.3:

<i>Diametro ugello [pollici]</i>	<i>Quantità polvere NEG [%]</i>	<i>Quantità legante sacrificale [%]</i>
0.016	75	25
0.033	77	23

Tabella 2.3: composizione dell'inchiostro per la stampa DIW del vetro NEG per i due diametri di ugello impiegati.

Usando un diametro di ugello maggiore, la parte interna al filamento impiega più tempo ad essiccare in aria, quindi si è preferito usare una quantità di polvere maggiore in proporzione, così da evitare che la struttura collassi durante l'essiccazione.

L'inchiostro viene manualmente mescolato e poi messo in un mixer a miscelare a 1200 giri/min per 3 min. Successivamente l'inchiostro viene inserito nella siringa e viene effettuato il *defoaming* per 3 minuti a 2000 giri/min.

### 2.3.1.3 Stampa DIW

La siringa contenente l'inchiostro è posizionata come in fig. 2.5 ed è collegata all'aria compressa della rete attraverso una valvola regolatrice di pressione. Sopra la base viene aggiunto un foglio di plastica siliconata in modo da non stampare direttamente sulla base della stampante dovendo quindi rimuovere subito il campione senza lasciarlo essiccare adeguatamente. Il passo successivo consiste nell'effettuare lo zero macchina, cioè quel punto lungo l'asse verticale Z in cui la macchina inizia ad effettuare il programma avviato. Lo zero macchina adottato è stato di 0.3 mm sopra la base per l'ugello da 0.016" e di 0.5 mm per l'ugello da 0.033". Il valore corretto è stato raggiunto dopo diversi tentativi: se il valore è troppo piccolo i filamenti del primo strato risultano schiacciati e deformati, invece se la distanza tra ugello e base è troppo grande il filamento si deforma e la stampa risulta distorta.

Adempiuto questo passaggio, si può selezionare il *g-code* desiderato dal display e attivare il flusso di aria compressa. La velocità di avanzamento del porta siringa è regolabile dal display in termine di percentuale rispetto a quella indicata nel *g-code*. A causa delle diverse

condizioni ambientali presenti nei diversi giorni, l'inchiostro può risultare più o meno viscoso: la pressione dell'aria compressa e la velocità di avanzamento vanno regolate di conseguenza con l'obiettivo di ottenere un filamento che mantenga la forma cilindrica e non subisca distorsioni.

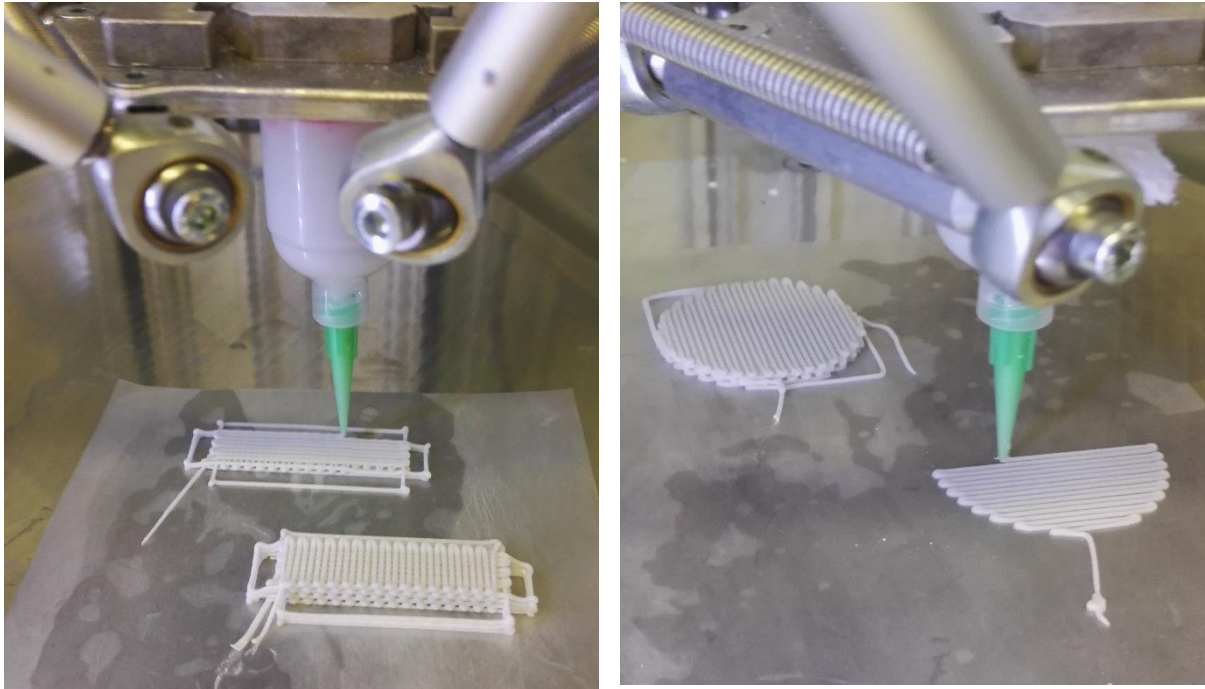


Figura 2.17: stampante DIW in azione.

#### ***2.3.1.4 Essiccazione e trattamento termico***

I campioni, dopo essere stati stampati, sono stati lasciati essiccare in aria per un minimo di 3 ore ancora attaccati al foglio di plastica siliconata. Successivamente, sono rimossi facendo molta attenzione a non comprometterne l'integrità. Essi vengono posizionati su dei pezzi piani di materiale refrattario ed inseriti nel forno.

Il trattamento termico per le strutture ottenute dalla polvere di vetro NEG è composto da 4 fasi:

1. Rampa lineare di 0.5 °C/min da temperatura ambiente a 650°C.
2. Mantenimento a 650 °C per 3 ore.
3. Rampa lineare di 10 °C/min da 650 °C fino alla temperatura di sinterizzazione scelta.
4. Mantenimento per un tempo prescelto alla temperatura di sinterizzazione.

Le variabili da ottimizzare in questo processo sono la temperatura di sinterizzazione ed il tempo di mantenimento a questa temperatura. Le temperature di sinterizzazione provate sono

900, 925 e 950 °C per quanto detto in §2.1.1, mentre il tempo di mantenimento provato va da 0.5 a 1.5 h. Le fasi 1 e 2 sono dedicate al *debinding*, cioè sono destinate all'evaporazione del legante sacrificale. Le fasi 3 e 4 si riferiscono alla sinterizzazione della polvere vera e propria. Una rappresentazione qualitativa del trattamento termico è fornita dalla figura seguente.

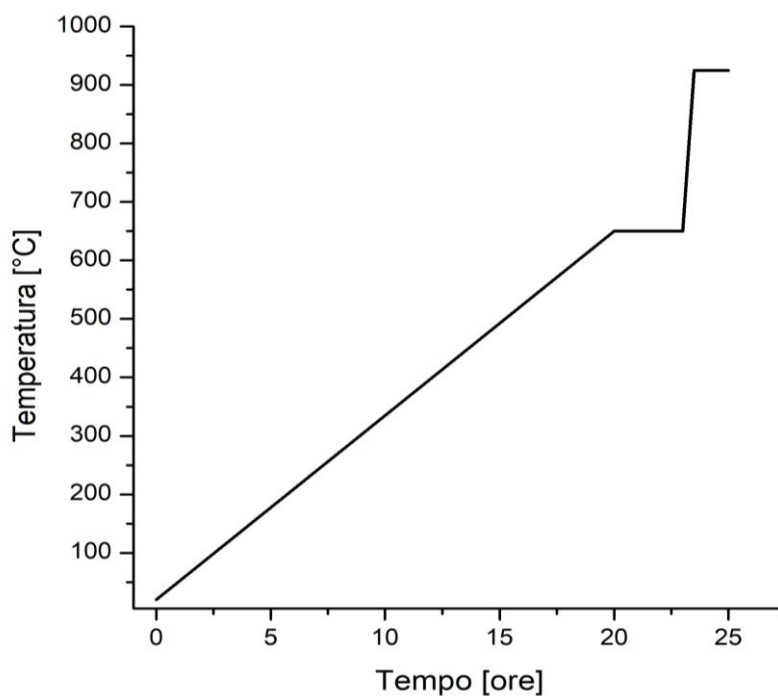


Figura 2.18: rappresentazione qualitativa del trattamento termico per il NEG

Una volta completato il trattamento termico, gli *scaffold* sono stati estratti dal forno e lasciati raffreddare a temperatura ambiente.

### 2.3.1.5 Prodotto finito

Dato che gli *scaffold* comprendono ancora i filamenti usati come supporto per la struttura principale, per ottenere il prodotto finale è necessario rimuovere questa parte in eccesso mediante una levigatrice con carta diamantata.

I passaggi a partire dal verde fino al prodotto finale ripulito dai supporti sono rappresentati in figura 2.19.

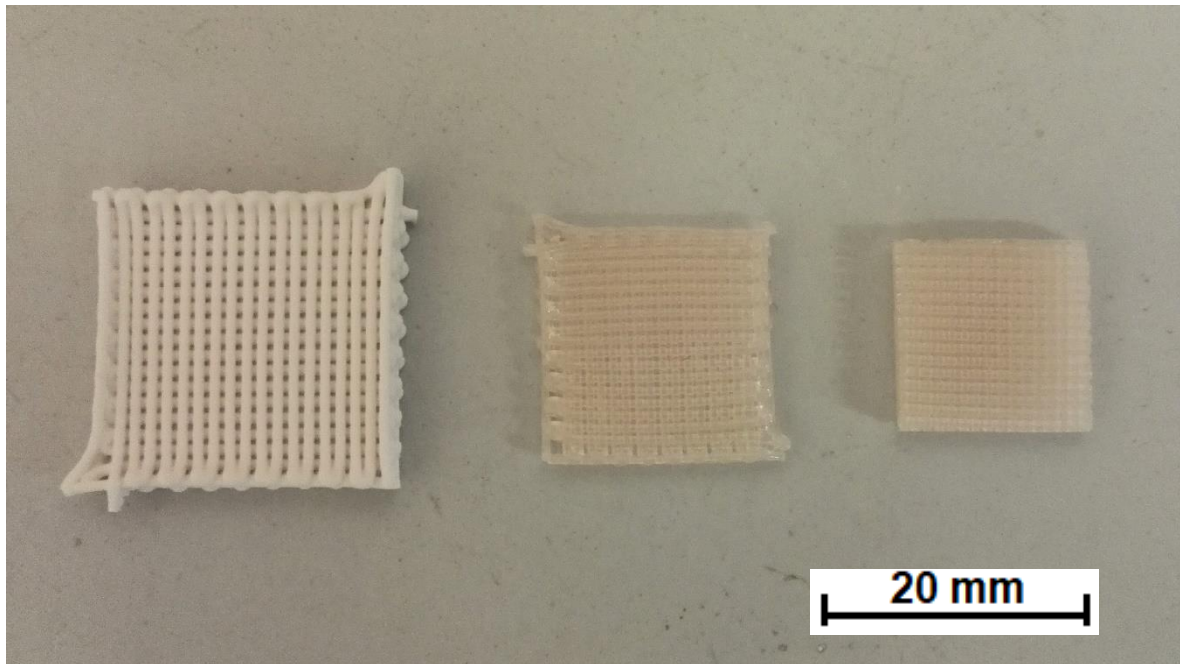


Figura 2.19: Passaggi dal verde al risultato dopo sinterizzazione e pulizia dai supporti.

## 2.3.2 Scaffolds di WDE prodotti tramite digital light processing

### 2.3.2.1 Geometria 3D e file STL

Il giroide e le sue proprietà sono già state discusse in §1.1.2 . Il giroide è concepito come una superficie matematica e per poterlo stampare bisogna passare dall'equazione della superficie ad una geometria 3D con un determinato spessore, il quale è direttamente collegato ad una determinata porosità. Per effettuare le prove di flessione, si è scelto di produrre delle barrette da 50x8x6 di lunghezza, profondità e altezza rispettivamente dove la struttura interna fosse una ripetizione di una unità base di giroide. L'unità base del giroide impiegata è un cubo di lato 1 mm. Uno degli obiettivi di questa parte della tesi è quello di produrre dei campioni a porosità costante e in seguito degli altri aventi una porosità variabile atta ad aumentare il modulo di resistenza a flessione. Per quanto riguarda le barrette a porosità variabile, si è adottata la stessa porosità media di quelle costanti per permettere un confronto di resistenza che non fosse alterato da porosità medie diverse. La porosità media scelta è di 75% e nel giroide variabile si è assunta una porosità massima di 85% e una minima di 65% distribuite come riportato nel grafico riportato in figura 2.20, in modo da avere complessivamente una porosità media del disegno pari a 75%.

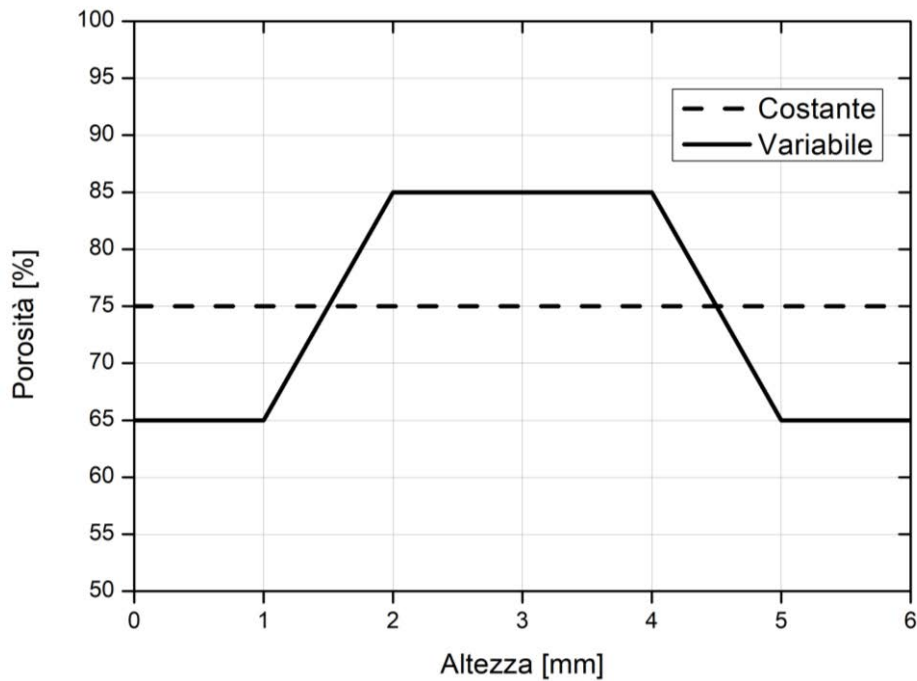


Figura 2.20: distribuzione di porosità all'interno delle barrette.

L'approccio adottato per realizzare i due tipi di campioni è quello proposto da Savio, Meneghello, Concheri [42]. Questo approccio parte dalla seguente equazione che è analoga alla formulazione già riportata (§ 1.1.2):

$$\sin 2\pi x \cos 2\pi y + \sin 2\pi y \cos 2\pi z + \sin 2\pi z \cos 2\pi x = 0 \quad (2.1)$$

I principali passaggi di modellazione geometrica sono i seguenti.

- L'unità base del giroide è creata: essa viene ottenuta ruotando e/o specchiando una porzione elementare di *mesh* di superficie tra i vertici che sono dei punti che soddisfano l'equazione 2.1.
- L'unità base viene scalata e ripetuta fintanto che il *design space* non risulta riempito.
- Eventualmente sarebbe possibile anche deformare la struttura.
- La risoluzione della superficie viene aumentata usando un algoritmo di suddivisione. L'algoritmo impiegato è il *Catmull-Clark subdivision scheme* che crea dei nuovi vertici a partire dai precedenti.
- Uno spessore viene assegnato ad ogni vertice: si trova la normale alla *mesh* per ognuno e si creano due nuove *mesh* a partire dai vertici che hanno subito un *offset* di  $\pm$  mezzo spessore lungo la normale. I vertici che fanno parte del bordo vengono uniti da una *mesh* al fine di chiudere la geometria.
- La geometria può essere ritagliata per ottenere la forma desiderata.



L'*offset* assegnato ai vertici può variare in base alla posizione del vertice stesso. In questo modo, si può ottenere la porosità variabile. La relazione spessore-porosità è stata ricavata empiricamente interpolando i valori di densità relativa ottenuti a partire da valori di spessori scelti come campione. Il risultato di questa modellazione geometrica è una *mesh* di superficie, ossia un file *.stl* (*Standard Triangulation Language*) che è già adatto per essere letto dal software di gestione della stampante DLP.

La precedente procedura è stata implementata Rhinoceros® 6 by Robert McNeel & Associates CAD software usando il *RhinoCommon software development kit*.

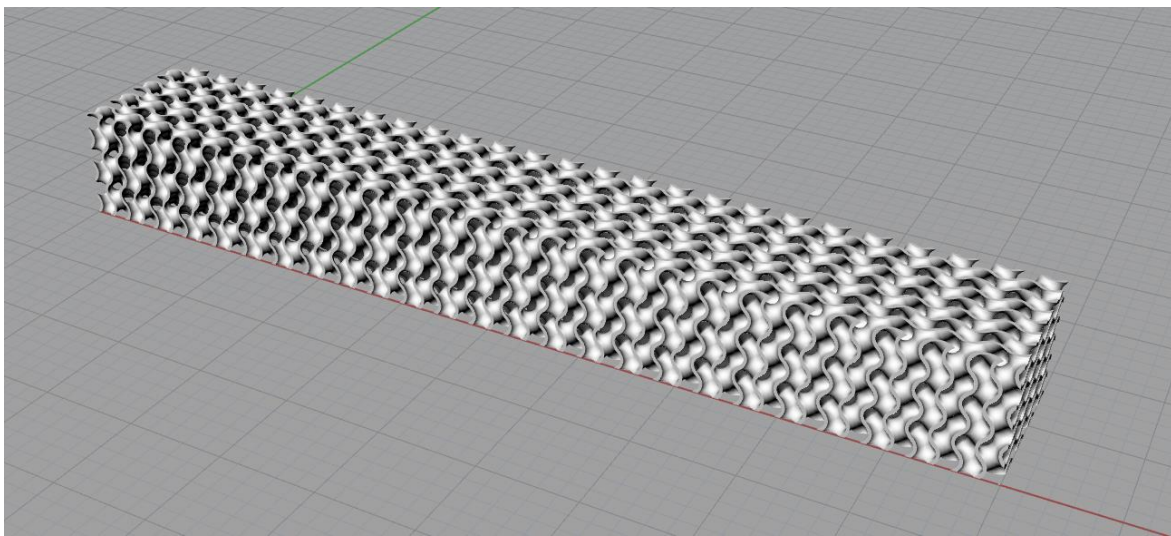


Figura 2.21: barretta costituita da giroide a porosità costante (75%) visualizzata in ambiente Rhinoceros®.

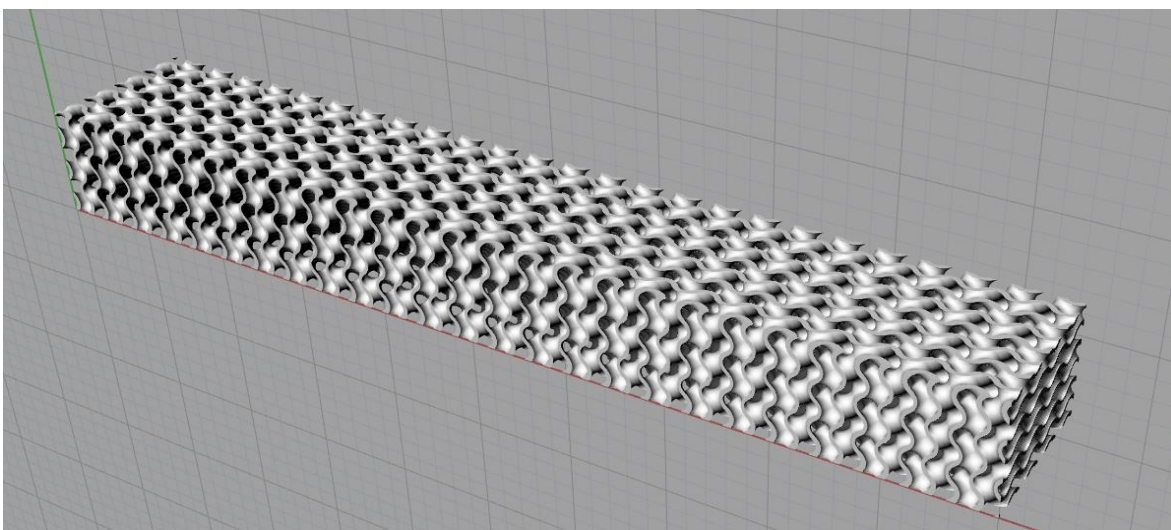


Figura 2.22: barretta costituita da giroide a porosità variabile visualizzata in ambiente Rhinoceros®.

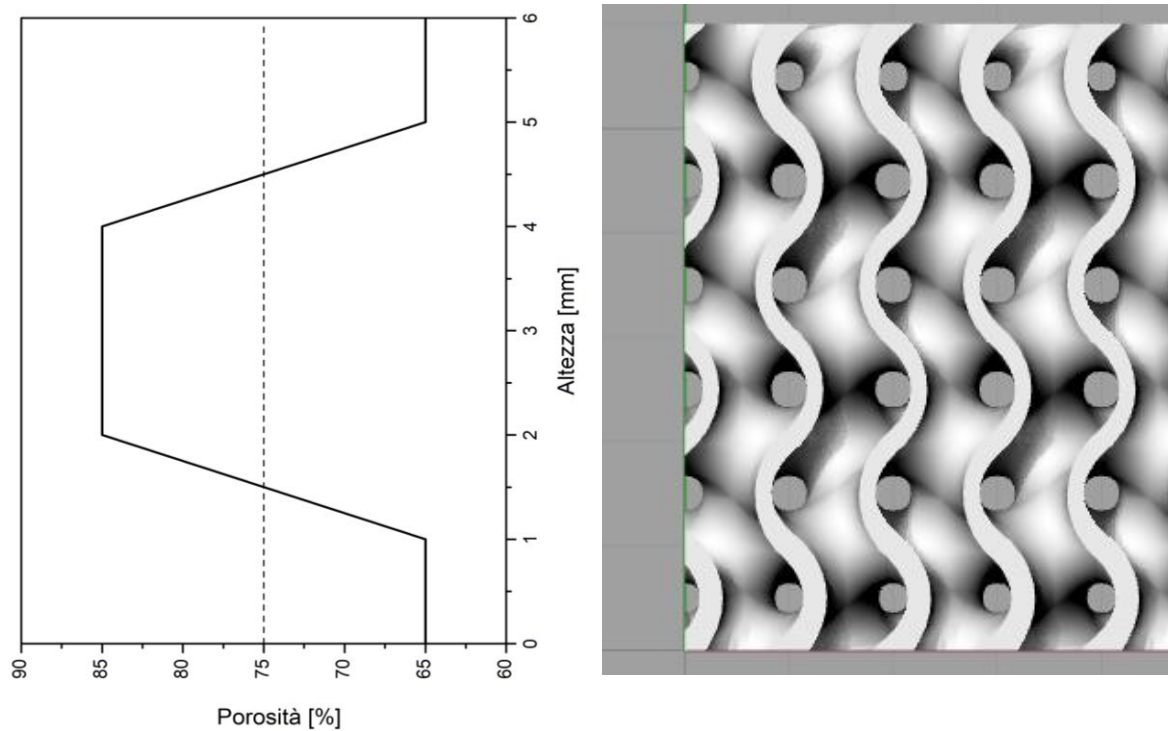


Figura 2.23: dettaglio di porosità variabile.

### 2.3.2.2 Preparazione dell'inchostro

Il materiale finalizzato all'ottenimento delle fasi Wollastonite-Diopside è stato prodotto unendo le materie prime secondo le percentuali in peso descritte nella tabella:

<i>Prodotto</i>	<i>Quantità [%]</i>
SiO <sub>2</sub>	42.392
CaCO <sub>3</sub>	48.839
MgO	8.769

Tabella 2.4: materie prime per la produzione del WDE.

Con la proporzione riportata è possibile rispettare le percentuali di ossidi costituenti descritti in § 2.1.2, in quanto nella fusione delle materie prime si libera CO<sub>2</sub>.

Le materie prime sono state fuse a 1400 °C e poi sono state fatte solidificare per contatto diretto con dei piatti freddi di acciaio per ottenere il materiale amorfo visibile in figura 2.24.



Figura 2.24: vetro nel sistema CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>.

La lastra di vetro è stata prima manualmente rotta per avere pezzi di dimensioni minori da inserire nel mulino a palle. Il vetro è stato sottoposto a macinazione e sono stati effettuati cicli da 15 minuti di macinazione e 5 di riposo fino ad ottenere una polvere fine. Successivamente, la polvere è stata setacciata in un setaccio meccanico utilizzando una rete di maglie da 38 $\mu$ m. Le polveri di diametro maggiore sono state rimesse a macinare e il ciclo è stato ripetuto fino ad ottenere la quantità di polvere desiderata. Ottenuta la polvere di vetro, si passa alla preparazione dell'inchiostro vera e propria. Come già espresso, la stampa stereolitografica richiede l'impiego di un polimero sacrificale fotosensibile. Nel nostro caso è stato utilizzato il prodotto commerciale *Standard Blend* di FunToDo<sup>®</sup>, una resina acrilica fotosensibile pigmentata di colore rosso. La percentuale di polvere e di resina che compongono l'inchiostro è stata precedentemente tarata [7], la composizione è stata attentamente verificata e si è ritenuto di mantenerla invariata. Nella taratura è stato tenuto a mente che la quantità di polimero non deve essere eccessiva altrimenti lo scaffold risulterà povero di polvere di vetro e avrà evidenti problemi in fase di *debinding* e sinterizzazione, ma non deve essere presente nemmeno in quantità troppo esigua pena una viscosità troppo alta: in questo caso l'inchiostro ancora da polimerizzare tarderà a prendere il posto nella vaschetta di quello appena polimerizzato e lo scaffold risulterà irrimediabilmente rovinato.

La tabella riassume la composizione in percentuale di peso adottata per l'inchiostro per la stampa DLP di WDE.



<i>Prodotto</i>	<i>Quantità [%]</i>
Polvere di vetro	60
Polimero Fotosensibile	40

Tabella 2.5: composizione in percentuale di peso dell'inchiostro per stampa DLP del WDE.

La polvere di vetro e il polimero fotosensibile sono stati attentamente pesati mediante una bilancia digitale ed è stata applicata una prima mescolatura manuale. In seguito, l'inchiostro è stato miscelato in mixer per 10 minuti a 2000 rpm. Il compito della miscelazione è quello di disfare gli agglomerati di polvere che andrebbero a rovinare la stampa. Si ricorda che la polvere è setacciata a 38  $\mu\text{m}$  e lo spessore di stampa provato è stato di 50 e 100  $\mu\text{m}$ . Degli agglomerati assumerebbero quindi una dimensione maggiore a quella del layer e andrebbero a deteriorare la risoluzione dello *scaffold*. Nel caso in cui dopo 10 minuti fossero ancora presenti degli agglomerati, l'inchiostro veniva messo in mixer per ulteriori minuti, il giudizio visivo è importante al fine di determinare la fine della miscelazione. Una volta ritenuto pronto, l'inchiostro viene versato nella vaschetta e la stampa può cominciare.

### 2.3.2.3 Stampa DLP

La procedura di stampa DLP inizia con un'attenta pulizia dei componenti dai residui di inchiostro di stampe precedenti. In seguito, si avvia il programma di gestione *Printer 3DLP* e si effettua lo zero macchina seguendo i comandi indicati in "*Zero Settings*". Fatto questo, è ora possibile versare l'inchiostro nella vaschetta.

Mediante il software di gestione si carica il file .stl desiderato. Il programma permette di muovere e ruotare a piacimento la geometria 3D, permettendo così di poter scegliere tra una stampa in verticale o su di un lato. È possibile inoltre aggiungere una base di spessore scelto dall'utilizzatore, il cui ruolo è quello di creare una piattaforma che media il contatto tra il pezzo vero e proprio e la base di stampa. La base permette di rimuovere il campione più agevolmente ed evitare che si danneggi. Nel caso in cui si preferisse non utilizzare la base, si può impostare un tempo di esposizione maggiore per un numero a piacimento di strati, al fine di creare un supporto più solido per quelli successivi.

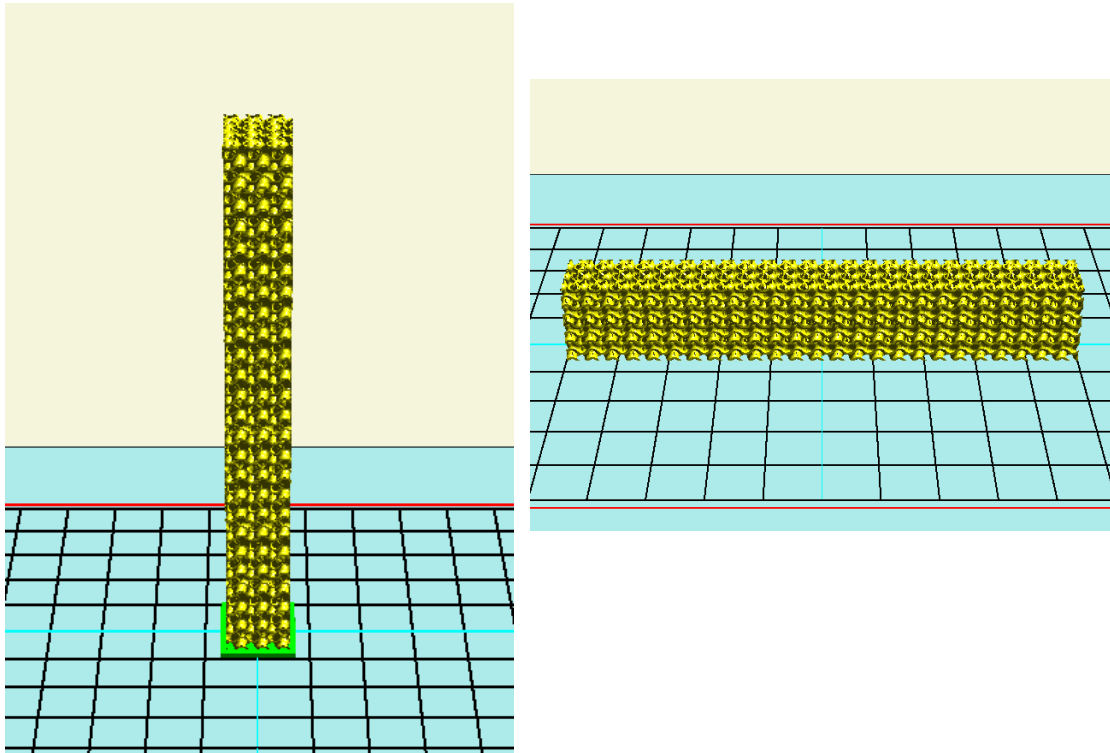


Figura 2.25: configurazione di stampa verticale con base (sinistra) e orizzontale senza base (destra).

La figura 2.25 (destra) mostra una configurazione orizzontale dove il lato su cui è appoggiato è quello lungo 6mm. In caso di stampa orizzontale, questa scelta è sempre impiegata per il giroide a porosità variabile: in questo modo la rimozione della base o dei primi strati più densificati non comporta la perdita della simmetria della porosità, cosa che comprometterebbe i miglioramenti di questo giroide rispetto al costante. Invece, il giroide a porosità costante può essere appoggiato indifferentemente sul lato di 6 o 8 mm. Definito il *layout* di stampa, l'ultimo passo è quello di scegliere lo spessore di *slicing* ed il tempo di esposizione della base o dei primi strati e del resto del campione.

L'idea iniziale era quella di stampare la barretta in verticale, in modo da ridurre la porzione di materiale a contatto con la base di stampa: infatti, essa deve essere quasi sempre rimossa a causa di un'eccessiva densificazione o della presenza di difetti. Nella realtà però, questa configurazione comporterebbe un tempo di stampa superiore alle due ore e mezza per un *layer* da 50  $\mu\text{m}$  e circa 1.5h per 100  $\mu\text{m}$  e di conseguenza, ci sarebbe una eccessiva sedimentazione della polvere nel polimero fotosensibile per effetto gravità. Inoltre un altro problema è presente, ossia il campione in verticale è stampato in un grande numero di *layer* e per ogni strato la luce viene diffusa anche nell'area vicina all'immagine da stampare, la causa è lo *scattering* del fascio luminoso dovuto alla polvere. Questo fenomeno, comporta

la polimerizzazione indesiderata del materiale circostante. Perciò, avendo rilevato questi problemi nelle prove preliminari, si è deciso di stampare i provini in orizzontale.

Lo spessore di layer adottato è di 100  $\mu\text{m}$ , valore che è un compromesso tra risoluzione e tempo di stampa. Infatti, usare 50  $\mu\text{m}$  aumenterebbe il tempo di stampa e provoca i problemi sopra espressi. Si sottolinea che un valore dimezzato di spessore rende il tempo di stampa di poco inferiore al doppio: se da un lato il numero di strati è doppio, dall'altro è necessario un tempo di esposizione ai raggi UV minore. Un valore maggiore di 100  $\mu\text{m}$  rende la superficie esterna del campione molto irregolare e ciò può provocare dei difetti o può essere sede preferenziale di innesco cricca, le quali compromettono la resistenza meccanica dello *scaffold*.

Ottimizzato lo spessore di stampa in base alle ragioni espresse, si è indagato il tempo di esposizione ideale. Il compromesso è tra il far avvenire completamente la polimerizzazione della resina fotosensibile ed evitare una eccessiva densificazione. Con i parametri di stampa riportati in tabella il tempo di stampa è di poco superiore ai 12 minuti: questi parametri sono stati adottati sia per il giroide a porosità costante che variabile. Dato che la base di stampa è lunga 39 mm, si è ridotta la lunghezza della barretta da 50 a 37.5 mm diminuendo la lunghezza del file .stl originale.

	<i>Tempo esposizione primi 3 layer</i>	<i>Tempo esposizione campione</i>
Giroide costante e variabile	6 s	4 s

Tabella 2.6: Tempo di esposizione per il layer da 100  $\mu\text{m}$  nella stampa del giroide in WDE.

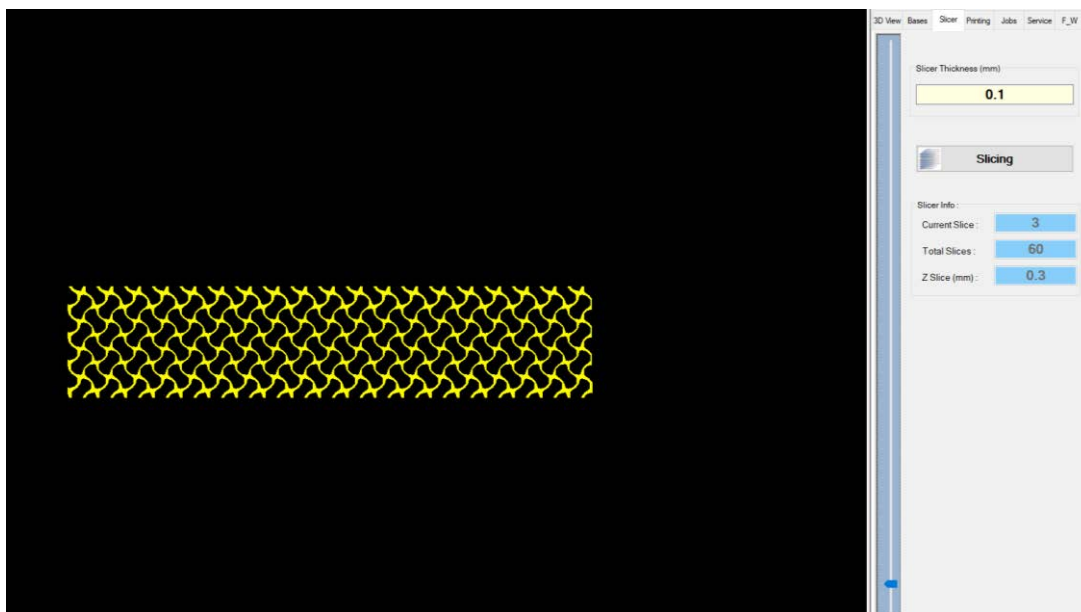


Figura 2.26: *slicing* del file .stl. Si può vedere come esempio un *layer* di stampa.

#### 2.3.2.4 Essiccazione e trattamento termico

Il campione appena stampato è stato attentamente rimosso dalla base di stampa ed è stato pulito in isopropanolo per 3 minuti mediante un bagno ad ultrasuoni. Il fine è rimuovere totalmente l'inchiostro non polimerizzato dalla porosità interna, perchè questo non fosse adeguatamente fatto, l'inchiostro bloccato all'interno andrebbe a chiudere le porosità e rovinare il campione. In seguito, il provino viene attentamente asciugato mediante aria compressa. Per assicurarsi che il polimero fotosensibile abbia polimerizzato completamente, i campioni vengono posti in un forno UV (365nm, Robofactory, Italia) e irradiati per 15 minuti. Si sottolinea che la pulizia meccanica dei primi strati viene effettuata dopo il trattamento termico in quanto gli *scaffold* in questa fase sono ancora molto fragili.

Il trattamento termico per queste strutture NEG è articolato in 4 fasi:

1. Rampa lineare di 1 °C/min da temperatura ambiente a 500°C.
2. Mantenimento a 500 °C per 3 ore.
3. Rampa lineare di 1 o 3 o 5 °C/min da 500 °C fino alla temperatura di sinterizzazione scelta (1000 o 1100 °C).
4. Mantenimento per un tempo prescelto (1h) alla temperatura di sinterizzazione.

Le prime due fasi, come per il vetro NEG, sono le fasi in cui il legante sacrificale evapora. Le ultime due, invece, sono la sinterizzazione vera e propria, la quale è il parametro da ottimizzare. La decisione finale verrà presa in base alla eventuale presenza di distorsione della struttura e in base alle fasi effettivamente presenti ottenute grazie alla analisi XRD. La discussione sulla sinterizzazione adottata viene rimandata al capitolo 3.

### ***2.3.2.5 Prodotto finito***

Gli *scaffold* comprendono ancora i primi *layer*, i quali erano a contatto con la base di stampa. Frequentemente sono risultati difettosi od eccessivamente densificati, quindi sono stati rimossi mediante una levigatrice con carta diamantata per ottenere il prodotto finale.

## ***2.3.3 Scaffolds di Biosilicate® prodotti tramite digital light processing***

In questa sezione si ripercorre quanto effettuato con il WDE nella stampa delle barrette di giroide a porosità costante e variabile. Le uniche differenze riguardano la preparazione dell'inchiostro, il tempo di esposizione alla luce UV durante la polimerizzazione ed il trattamento termico. Di conseguenza, sono presenti solo tre sottosezioni trattate brevemente. Nel caso in cui al lettore interessasse solo la parte del Biosilicate® stampato con DLP si consiglia dunque di leggere anche la sezione §2.3.3.

### ***2.3.3.1 Preparazione dell'inchiostro***

A differenza degli altri due materiali, la materia prima è già disponibile in polvere fina (< 5 µm). Prima di essere unita al polimero fotosensibile, essa viene lasciata per un'ora a 90°C per far evaporare l'umidità che ha assorbito. Successivamente, viene lavorata al mortaio per disfare gli agglomerati.

Il polimero fotosensibile utilizzato è anche in questo caso *Standard Blend* di FunToDo®. Il rapporto tra la polvere di Biosilicate® e il polimero fotosensibile, già tarato in lavori precedenti [], è stato valutato seguendo lo stesso ragionamento proposto in §2.3.2.2. Allo stesso modo, si è ritenuto di non correggerlo.

<i>Prodotto</i>	<i>Quantità [%]</i>
Biosilicate®	55
Polimero Fotosensibile	45

Tabella 2.7: composizione in percentuale di peso dell'inchiostro per stampa DLP del Biosilicate®.

La polvere ed il polimero vengono attentamente pesati rispettando la proporzione sopra riportata. Dopo una prima mescolatura a mano, l'inchiostro viene posto in mixer per circa 10 minuti, il tempo necessario a disfare tutti gli agglomerati.

### 2.3.3.2 Stampa DLP

Nella stampa DLP del Biosilicate® sono stati riscontrati gli stessi fenomeni presenti nella stampa del WDE. Di conseguenza, si è proceduto nello stesso modo a stampare col provino in orizzontale (ridotto a 37.5mm di lunghezza) appoggiato sul lato da 6mm e senza la base che media tra base di stampa e corpo del provino. Lo spessore del *layer* è di 100 µm.

L'unica differenza rispetto alla stampa del WDE sta nel tempo di esposizione ai raggi UV per la polimerizzazione della resina fotosensibile. L'obiettivo rimane avere una polimerizzazione completa senza eccessiva densificazione.

	<i>Tempo esposizione primi 3 layer</i>	<i>Tempo esposizione campione</i>
Giroide costante e variabile	9 s	7 s

Tabella 2.8: Tempo di esposizione per il layer da 100 µm nella stampa del giroide in Biosilicate®.

### 2.3.3.3 Trattamento termico

A differenza degli altri due materiali, in questo caso il trattamento termico è già stato tarato in lavori precedenti. Le fasi sono di seguito riportate:

1. Rampa lineare di 0.2 °C/min da temperatura ambiente a 350°C.
2. Mantenimento a 350 °C per 3 ore.
3. Rampa lineare di 0.2 °C/min da 350°C a 550°C.
4. Rampa lineare di 2 °C/min da 550 °C fino alla temperatura di 1100 °C.
5. Mantenimento per 1h alla temperatura di sinterizzazione di 1100 °C.

### 2.3.4 Scaffolds di Biosilicate<sup>®</sup> prodotti tramite direct ink writing

Questa parte ha come obiettivo il verificare se il Biosilicate<sup>®</sup> è stampabile mediante DIW come fatto per il vetro alluminosilicato NEG. Il principio sarà lo stesso: l'inchiostro che viene estruso dall'ugello è formato dalla polvere di Biosilicate<sup>®</sup> e da un legante sacrificale che ha il compito di tenere unita la polvere fino alla sinterizzazione e fornire la giusta viscosità durante la stampa.

#### 2.3.4.1 Geometria 3D e g-code

La struttura per la stampa del Biosilicate<sup>®</sup> grazie alla tecnologia DIW non deve rispondere a nessun obiettivo specifico, dunque si è scelto di stampare un semplice reticolo composto da 8 piani di reticoli incrociati a 90° e sovrapposti, non sfalsati come per il NEG. Il diametro di ugello utilizzato è 0.016”.

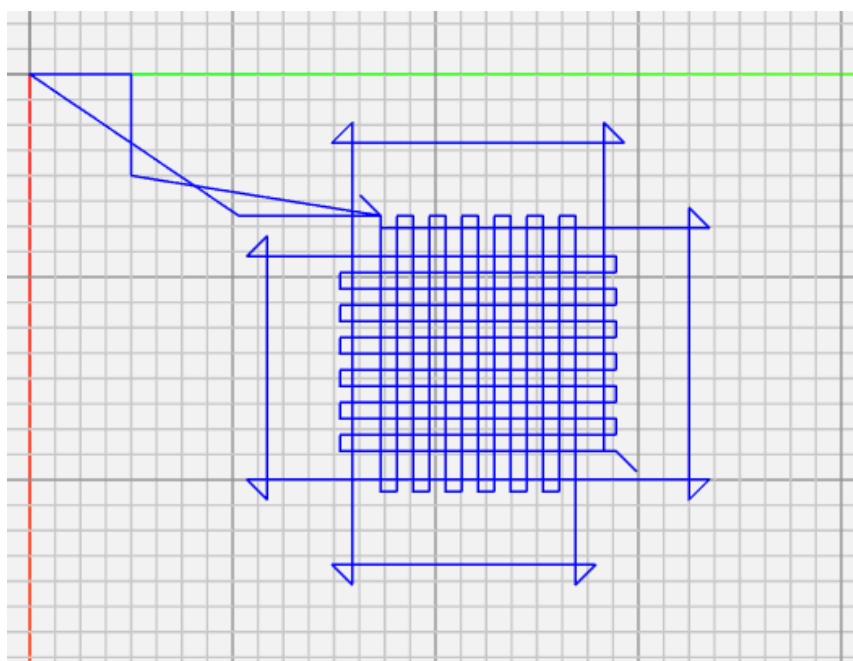


Figura 2.27: percorso estrusore per la stampa DIW del Biosilicate<sup>®</sup>.

#### 2.3.4.2 Preparazione dell'inchiostro

La polvere è la stessa usata nella procedura di stampa DLP, quindi anche in questo caso la preparazione dell'inchiostro consiste solo nel mescolare polvere e solvente nelle giuste proporzioni. Il legante sacrificale è quello riportato in tabella 2.2 e le proporzioni (tabella 2.9) sono state ideate con il fine di possedere la giusta viscosità in fase di stampa.

<i>Prodotto</i>	<i>Quantità [%]</i>
Biosilicate®	75
Legante sacrificale	25

Tabella 2.7: composizione in percentuale di peso dell'inchiostro per stampa DIW del Biosilicate®.

L'inchiostro viene manualmente mescolato e poi messo in un mixer a miscelare a 1200 giri/min per 3 min. Successivamente l'inchiostro viene inserito nella siringa e viene effettuato il *defoaming* per 3 minuti a 2000 giri/min.

#### ***2.3.4.3 Stampa DIW, trattamento termico e prodotto finito***

In queste fasi si è ripercorso esattamente quanto fatto in §2.3.1.3, §2.3.1.4 e §2.3.1.5. L'unica differenza è il trattamento termico effettuato: è stato utilizzato lo stesso impiegato per il Biosilicate® stampato con DLP e presentato in §2.3.3.3.



## 2.4 Caratterizzazione dei componenti

Gli scaffold ottenuti sia con la tecnologia DIW che con la tecnologia DLP sono stati osservati al microscopio ottico e al microscopio a scansione elettronica per poter controllare qualitativamente il reticolo tridimensionale ottenuto. Il microscopio ottico ha garantito una analisi preliminare qualitativa col fine di dare un primo giudizio sul raggiungimento di una struttura porosa che non sia collassata in fase di stampa. Successivamente al trattamento termico, gli scaffold sono stati di nuovo osservati al microscopio ottico e poi al microscopio a scansione elettronica per valutare la distorsione e l'eventuale collasso della struttura nel forno. Una analisi XRD viene eventualmente impiegata se è necessario stabilire la correttezza delle fasi ottenute nel caso delle vetroceramiche.

Successivamente i campioni stampati vengono esaminati quantitativamente in termini di densità geometrica, densità apparente, densità vera, porosità aperta e chiusa, resistenza flessionale e a compressione.

### 2.4.1 Densità geometrica

Altezza, larghezza e spessore del campione vengono misurate grazie al calibro digitale. Il volume viene di conseguenza calcolato schematizzando il campione come un parallelepipedo. Esso viene successivamente pesato nella bilancia digitale e la densità geometrica viene calcolata come segue:

$$\rho_g = \frac{m}{V_g} \quad (2.2)$$

Dove:

- $\rho_g$  è la densità geometrica [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ],
- $m$  è la massa del campione [g],
- $V_g$  è il volume geometrico [ $\text{cm}^3$ ].

## 2.4.2 Densità apparente

Per calcolare la densità apparente la massa del campione viene divisa per il volume occupato effettivamente dal solido e dalle porosità chiuse che esso racchiude. Viene quindi esclusa la porosità aperta. La somma del volume di solido e delle porosità chiuse viene fornito direttamente dal picnometro: infatti è dove il gas utilizzato nella prova non riesce a scorrere.

$$\rho_a = \frac{m}{V_b + V_{pc}} = \frac{m}{V_g - V_{pa}} \quad (2.3)$$

Dove:

- $\rho_a$  è la densità apparente [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ],
- $V_b$  è il volume occupato dal solido o volume di *bulk* [ $\text{cm}^3$ ].
- $V_{pc}$  è il volume della porosità chiusa [ $\text{cm}^3$ ].
- $V_{pa}$  è il volume della porosità aperta [ $\text{cm}^3$ ].

## 2.4.3 Densità vera

In questo caso, il campione (o più campioni dello stesso materiale) sottoposto a stesso trattamento termico, deve essere ridotto in polvere fine in modo da non avere più porosità racchiusa dentro al solido. La polvere ottenuta deve quindi essere pesata e successivamente immessa nel picnometro che ne fornirà il volume. La massa della polvere divisa per questo volume non comprendente porosità chiuse permette di ottenere la densità vera di un determinato materiale.

$$\rho_t = \frac{m_p}{V_p} \quad (2.4)$$

Dove:

- $\rho_t$  è la densità vera [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ],
- $m_p$  è la massa della polvere [ $\text{g}$ ],
- $V_p$  è il volume occupato dalla polvere [ $\text{cm}^3$ ].

## 2.4.4 Porosità

Partendo dai valori di densità ottenuti nei paragrafi precedenti, è possibile risalire alla porosità dei campioni. La porosità aperta si ricava dalla densità geometrica e dalla densità apparente che appunto considera assieme il volume di solido e la porosità chiusa. Come detto in §1.1.2 questo parametro è di fondamentale importanza per gli *scaffold* che questa tesi tratta: maggiore è la porosità aperta, maggiore sarà la quantità o grandezza di pori interconnessi presenti dentro allo scaffold. Di conseguenza, lo scaffold risulterà maggiormente attraversabile da fluidi (gassosi o liquidi), caratteristica voluta in fase di progettazione.

$$P_a = \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_a}\right) \cdot 100 \quad (2.5)$$

Dove:

- $P_a$  è la porosità aperta [%].

La porosità chiusa è ottenibile a partire dalla porosità totale:

$$P_t = \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_t}\right) \cdot 100 \quad (2.6)$$

$$P_c = P_t - P_a \quad (2.7)$$

Dove:

- $P_t$  è la porosità totale [%],
- $P_c$  è la porosità chiusa [%].

## 2.4.5 Prova di compressione

Le due parti di provino, che provengono dalla rottura del provino originale durante la prova di flessione, vengono riutilizzate per produrre dei parallelepipedi da impiegare nella prova di compressione. Le parti possono venire ulteriormente suddivise e alla fine i bordi vengono resi piatti e paralleli usando la levigatrice. Successivamente, i campioni vengono misurati col calibro digitale per determinarne il volume e vengono scelte le due dimensioni che determinano l'area resistente. Il campione viene inoltre pesato in modo che sia possibile

ottenere la densità geometrica e poi la porosità aperta di ogni campione. La tensione di rottura del campione è calcolabile come segue:

$$\sigma_{C,R} = \frac{F_{max}}{A_{res}} \quad (2.8)$$

Dove:

- $\sigma_{C,R}$  è la tensione al momento della rottura, che corrisponde alla tensione massima raggiunta nella prova di compressione [MPa],
- $F_{max}$  è la massima forza misurata dalla cella di carico [N],
- $A_{res}$  è l'area resistente [mm<sup>2</sup>].

Come già detto in §2.3.2, la macchina INSTRON fornisce la forza rispetto al tempo durante la prova. Tuttavia, conoscendo l'avanzamento imposto (0.5mm/min nel nostro caso), è possibile risalire al diagramma sforzo-deformazione. Per un tempo scelto  $t^*$ , la forza e di conseguenza la tensione  $\sigma(t^*)$  è data dalla macchina. Per quanto riguarda la deformazione  $\varepsilon(t^*)$ , è sufficiente seguire i seguenti passaggi:

$$\Delta l(t^*) = a \cdot (t^* - t_0) \quad (2.9)$$

$$\varepsilon(t^*) = \frac{\Delta l(t^*)}{l_0} \quad (2.10)$$

Dove:

- $\Delta l(t^*)$  è la deformazione in mm al tempo  $t^*$  [mm],
- $a$  è l'avanzamento imposto [mm/min],
- $l_0$  è la lunghezza iniziale [mm],
- $t_0$  è il momento in cui inizia il campione inizia ad essere compresso [s],
- $\varepsilon(t^*)$  è la deformazione unitaria al tempo  $t^*$ .

Ripetendo l'operazione per ogni istante  $t$  della curva sforzo-tempo è quindi possibile risalire alla curva sforzo-deformazione.

La tensione  $\sigma$  e la deformazione  $\varepsilon$  qui calcolati sono i valori nominali, cioè ottenuti considerando il campione totalmente denso.

## 2.4.6 Prova di flessione

La prova di flessione scelta è la prova di flessione a 4 punti. La prova di flessione a 4 punti è stata adottata in luogo di quella a 3 punti: in questo modo, tutta la porzione tra i due punti in cui viene caricato il provino è sottoposta al momento massimo, a differenza della prova a 3 punti dove il carico massimo è presente solo sotto al punto di carico centrale. Dato che i componenti ceramici si rompono a causa dei difetti presenti, usando la flessione a 4 punti si ottiene una dispersione statistica più ristretta e valori di resistenza minori, perché una quantità maggiore di materiale è soggetta a sforzo massimo ed è più probabile trovare difetti[23].

Lo schema della prova è il seguente:

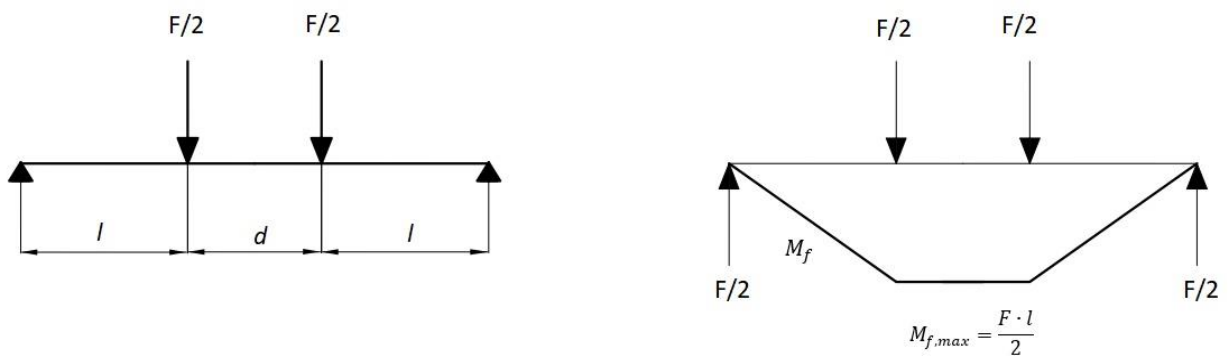


Figura 2.28: a sinistra lo schema statico della prova, a destra le reazioni vincolari e il diagramma del momento flettente risultante.

Il momento flettente massimo risulta:

$$M_{f,max} = \frac{F \cdot l}{2} \quad (2.11)$$

Disponendo della forza al momento della rottura del campione si può risalire alla tensione di rottura:

$$\sigma_{F,R} = \frac{3 \cdot F_R \cdot l}{b \cdot h^2} \quad (2.12)$$

Dove:

- $\sigma_{F,R}$  è la tensione di rottura del provino (considerato denso) [MPa],
- $F$  è il valore fornito dalla cella di carico [N],
- $l$  è la distanza da appoggio a punto di applicazione carico [mm],
- $b$  e  $h$  sono le dimensioni trasversali del campione [mm],
- $L=l+l+d$  è la distanza tra gli appoggi [mm].

La normativa ASTM-C1161 che regola le prove di flessione per ceramici a temperatura ambiente [43] fornisce delle indicazioni per quanto riguarda la distanza tra gli appoggi  $L$  ed il rapporto  $l/L$  e  $d/L$ . Queste indicazioni non sono state sempre rispettate perché la lunghezza dei campioni era troppo corta e si è preferito soddisfare le ipotesi di de saint venant [44] in modo che la teoria della trave fosse verificata.

Come per la compressione, anche in questo caso il provino è considerato denso e l'equazione 2.11 è ricavata considerando la distribuzione di tensione di Navier. Questo fatto comporta che il valore di tensione a rottura ottenuto deve essere associato ad una porosità per essere contestualizzato.

### ***2.4.7 Analisi XRD***

Per valutare le fasi cristalline ottenute si è usato lo strumento descritto in §2.3.6. Il primo passo consiste nel ridurre il materiale da analizzare in polvere fine e riporlo nel porta campioni in modo accurato al fine di ottenere una superficie piatta e senza discontinuità. Dopo aver impostato una differenza di potenziale di 40 kV, un'intensità di corrente di 40 mA, gli estremi di analisi dell'angolo  $2\theta$  e lo step di variazione, si avvia lo strumento. Gli spettri di diffrazione ottenuti vengono analizzati con l'ausilio del software Match! che, grazie ad un database (PDF-2) che contiene dei modelli di riferimento, riesce a riconoscere le fasi cristalline presenti.

### ***2.4.8 Ritiro lineare***

I campioni lasciati essiccare in aria e poi sottoposti a trattamento termico per far avvenire la sinterizzazione risultano alla fine di dimensioni minori. Quantificare la riduzione lineare

delle dimensioni è importante per poter prevedere quanto un componente risulterà dimensionalmente modificato nel passaggio da stampa a prodotto finito. Il ritiro lineare percentuale è facilmente calcolabile:

$$\Delta l = \left( \frac{l_i - l_f}{l_i} \right) \cdot 100 \quad (2.13)$$

Dove:

- $\Delta l$  è il ritiro lineare [%],
- $L_i$  e  $L_f$  sono rispettivamente le dimensioni iniziali e finali [mm].

### 2.4.9 Analisi dell'incertezza

L'analisi dell'incertezza dei risultati presentati è stata effettuata tenendo presente la risoluzione degli strumenti di misura, il discostamento tra forma geometrica ideale e reale dei campioni e la dispersione dei risultati. Nella presente tesi il contributo preponderante nel calcolo dell'incertezza sulla media, per le varie tipologie di campione, è sempre stato la dispersione statistica dei risultati. Questo è dovuto alla poca ripetibilità riscontrata nei processi di stampaggio adottati: nella procedura di stampa *direct ink writing* i parametri di estrusione sono regolati manualmente in base alla viscosità dell'inchiostro che varia nel tempo. Anche nella procedura di *digital light processing* ci sono variazioni negli *scaffolds* a causa della diversa sedimentazione nella polvere dell'inchiostro.

Una stima dell'intervallo in cui può cadere la media  $\mu$  dell'universo è ottenuta a partire dal campione di dati di numerosità  $n$ . Noti  $m$  la media del campione e  $s$  la sua deviazione standard, per determinare una stima dell'intervallo, con una certa probabilità, in riferimento alla distribuzione di Student, si applica la seguente relazione [45]:

$$m - t \frac{s}{\sqrt{n}} < \mu < m + t \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (2.14)$$

Dove  $t$  è il parametro della distribuzione di Student che dipende dalla numerosità del campione e dalla probabilità scelta. Nel nostro caso l'intervallo racchiude il 95% di probabilità. Quando il numero  $n$  di campioni supera le 60 unità, la distribuzione di Student tende alla distribuzione gaussiana.





# Capitolo 3

## Risultati e discussioni

*In questo capitolo vengono riportati e discussi i risultati ottenuti. Per le diverse classi di campioni, raggruppate per materiale e tipologia di stampa, vengono dapprima presentati i verdi ed è discussa la qualità di stampa ottenuta. In seguito, sono osservati i risultati successivi al trattamento termico e infine sono riportate le loro proprietà meccaniche in flessione e compressione.*

### **3.1 Reticoli di vetro “NEG” da *Direct Ink Writing***

#### **3.1.1 Risultati stampa DIW**

La procedura sperimentale per ottenere l'inchiostro ed utilizzare la stampante per il *direct ink writing* è illustrata nel capitolo 2. Come affermato in §2.3.1.3, la velocità di avanzamento e la pressione di estrusione sono regolate manualmente per meglio adattarsi alle condizioni ambientali e quindi alla viscosità dell'inchiostro. La conseguenza è che, pur utilizzando lo stesso *g-code*, due *scaffold* non saranno mai completamente uguali anche se stampati consecutivamente, in quanto il legante sacrificale evapora nel tempo.

Inizialmente si è provato a stampare degli scaffold rettangolari sia con ugello da 0.016” che da 0.033”. Appena stampati e ancora attaccati al foglio di plastica siliconata, gli *scaffold* presentano ancora i supporti per il reticolo principale in aggiunta alla porzione di filamento utilizzato per raggiungere l'inizio del punto di stampa.

Questi primi campioni quadrati, sono stati prodotti con i due diametri di ugello. Il fine è poter confrontare i risultati ottenuti nei due casi e poi orientarsi sulla dimensione di ugello che ha prodotto i risultati migliori per la produzione di ulteriori componenti.

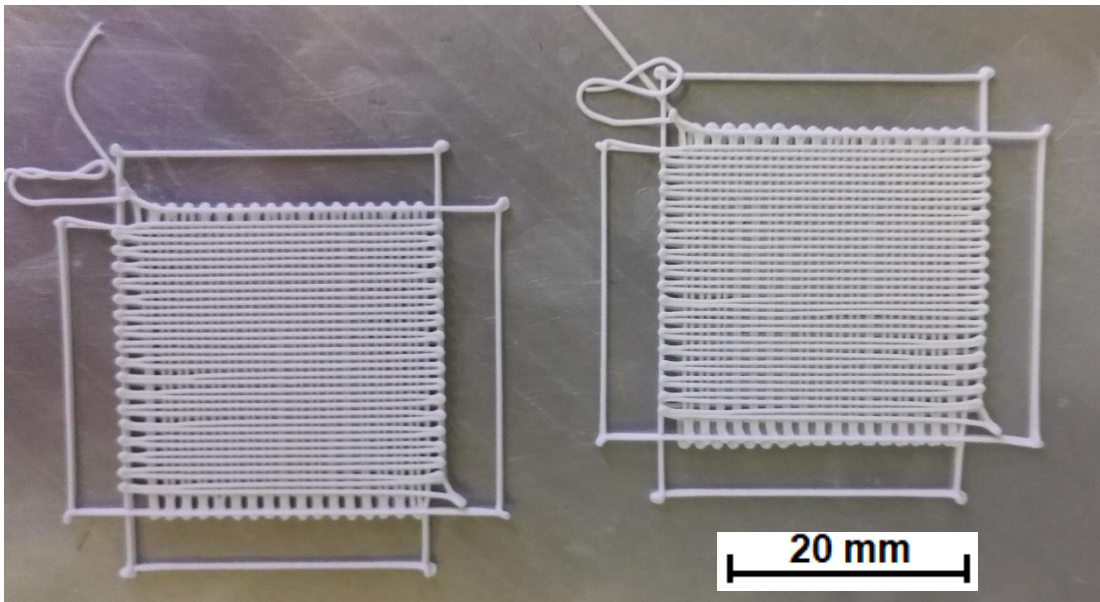


Figura 3.1: verdi ottenuti con l'ugello da 0.016".

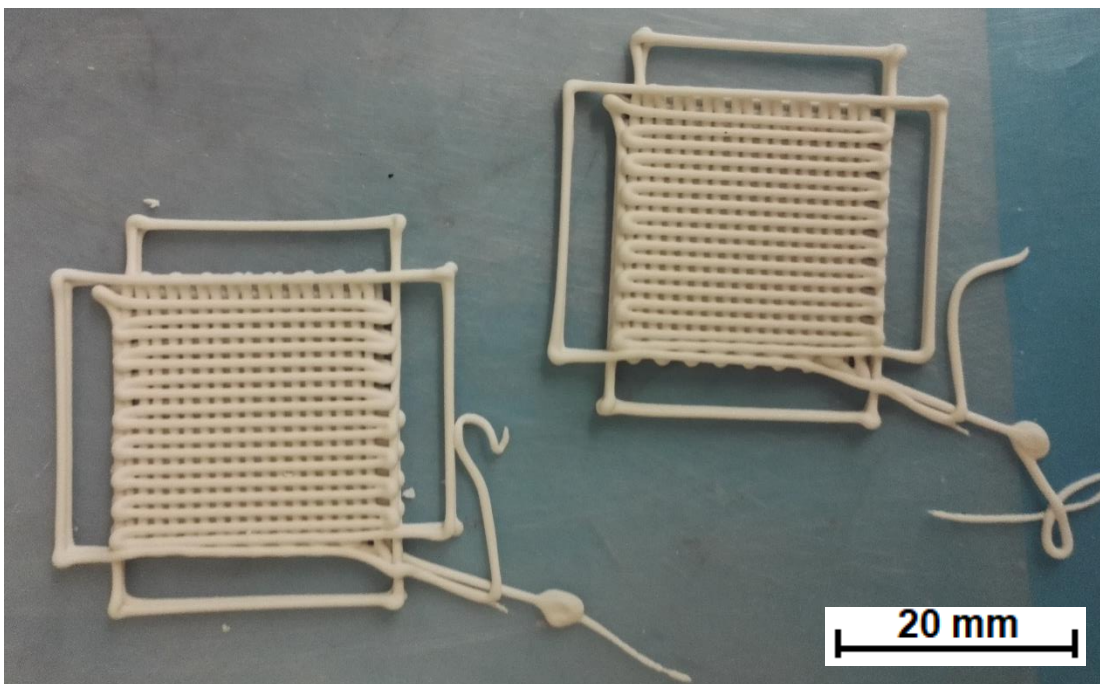


Figura 3.2: verdi ottenuti con l'ugello da 0.033".

Già inizialmente si osserva come i filamenti dello strato superiore si presentino più ordinati impiegando un ugello di diametro maggiore. I campioni, dopo essersi adeguatamente essiccati, sono stati rimossi dalla plastica siliconata. I filamenti più esterni, cioè quelli attorno al reticolo quadrato centrale e ai supporti, che hanno solamente il compito di collegamento

dalla fine all'inizio di un nuovo *layer*, possono essere già eliminati in questa fase senza compromettere l'integrità della struttura.

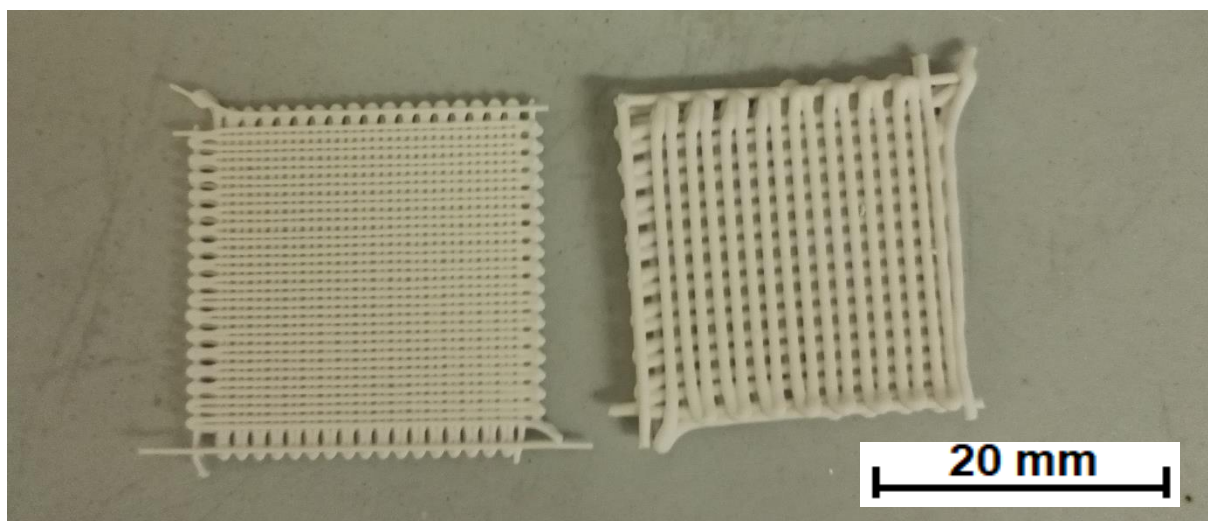


Figura 3.3: verdi dopo essere stati tolti dalla base di stampa e dopo la rimozione dei filamenti più esterni.

Per dare una valutazione più precisa della qualità di stampa i verdi sono stati osservati al microscopio ottico. Le micrografie della vista dall'alto e della vista in sezione sono riportate nelle figure seguenti.

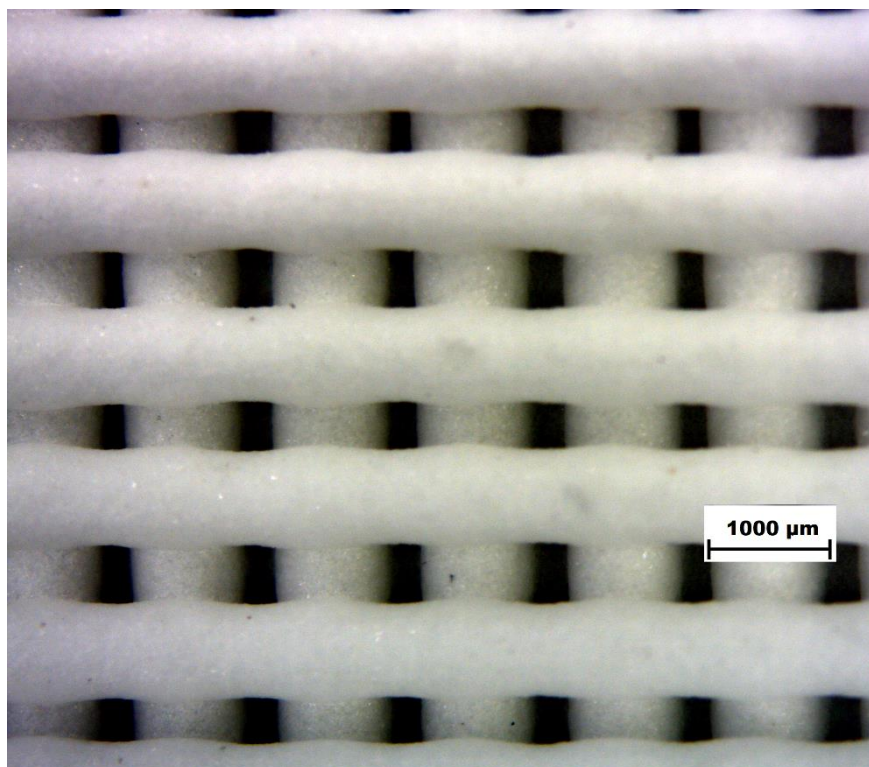


Figura 3.4: vista dall'alto del verde (ugello da 0.033") ottenuta con microscopio ottico.





Figura 3.5: vista in sezione del verde (ugello da 0.033") ottenuta con microscopio ottico.

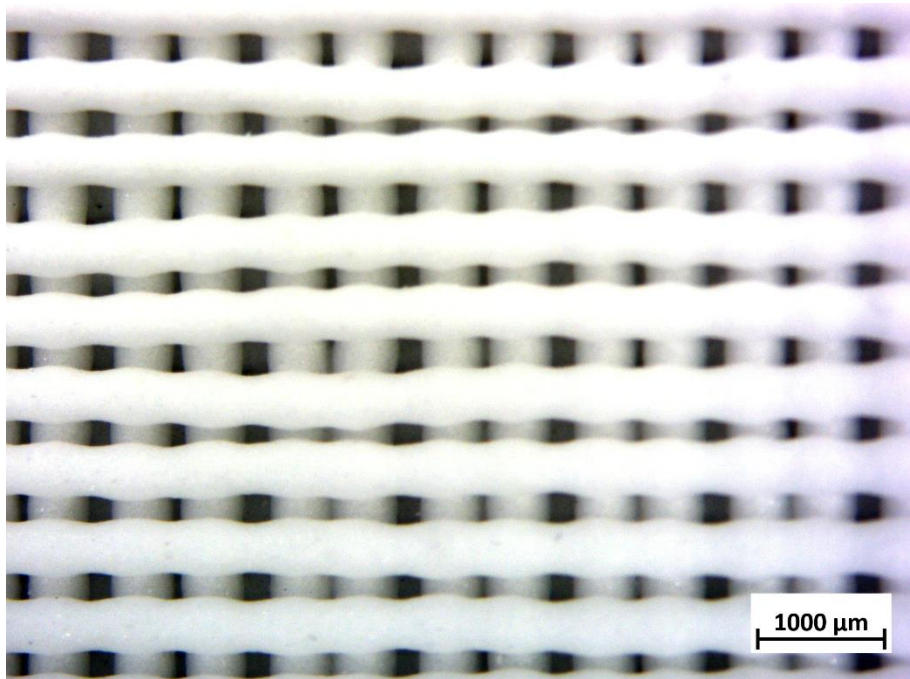


Figura 3.6: vista dall'alto del verde (ugello da 0.016") ottenuta con microscopio ottico.

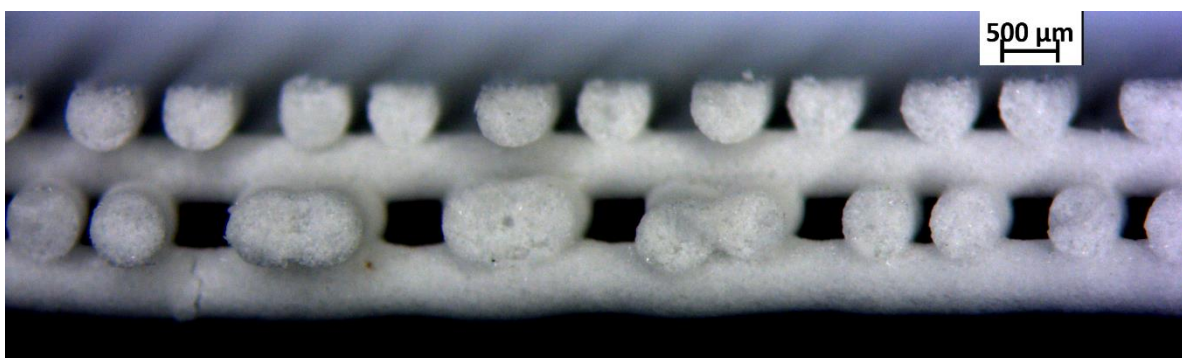


Figura 3.7: vista in sezione del verde (ugello da 0.016") ottenuta con microscopio ottico.

Le immagini al microscopio ottico mostrano una migliore regolarità del reticolo stampato dall'ugello da 0.033". Queste immagini sono esemplificative di diversi stampati: quelli ottenuti grazie all'ugello di diametro maggiore hanno un interasse approssimativamente costante, mentre quelli stampati col diametro minore tendono a raggrupparsi a due a due.

Il motivo può risiedere nel fatto che un filamento di diametro maggiore risulta avere una rigidità maggiore e un'inerzia maggiore e ciò gli permette di subire in maniera minore i bruschi cambi di direzione dell'estrusore.

Per quanto detto, si è deciso di proseguire stampando con l'ugello da 0.033". Oltre agli *scaffold* rettangolari già presentati, sono stati stampati anche i componenti tondi e quelli rettangolari per la prova di resistenza meccanica a flessione.

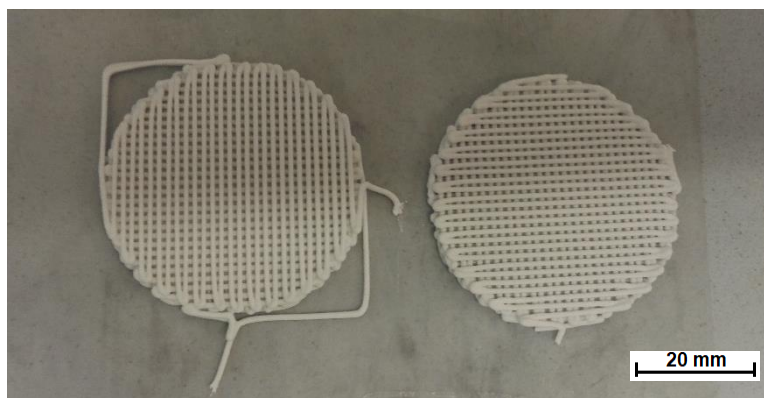


Figura 3.8: reticoli verdi da 36mm di diametro (ugello 0.033").

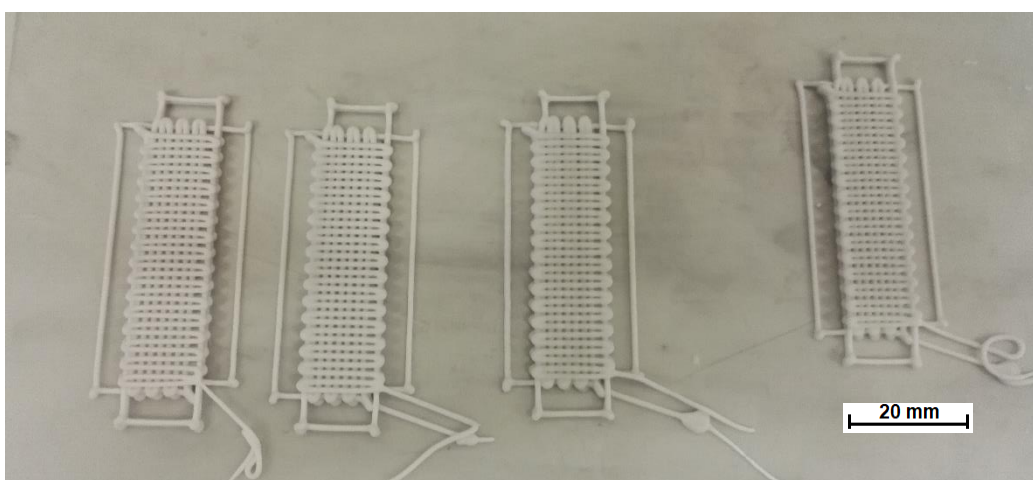


Figura 3.9: reticoli verdi destinata alla prova di flessione a 4 punti (ugello 0.033").

Riassumendo, gli *scaffold* prodotti con l'ugello da 0.033", cioè 0.8382 mm, sono stati stampati di diverse forme e con diversi numero di layer, da 4 a 8. La ripetibilità ottenuta è soddisfacente e, dopo aver ottimizzato l'inchiostro alla composizione indicata nel capitolo 2, è stato possibile produrre dei nuovi campioni, con esito positivo, ogni qualvolta si decidesse di stampare.

### 3.1.2 Risultati dopo trattamento termico

I trattamenti termici effettuati sono descritti in §2.3: essi comprendono una parte di *debinding* comune composta da riscaldamento e mantenimento a 650 °C, nella quale il legante sacrificale evapora, poi una rampa di riscaldamento a 10°C/min, ma ciò che differisce è la temperatura massima raggiunta ed il tempo di mantenimento a questa temperatura. Le temperature provate sono state 900 °C, 925°C e 950 °C, perché all'interno della fascia ottimale di sinterizzazione, cioè sono 100 – 150 °C sopra al punto di rammollimento che per il vetro sotto esame è di 800 °C. Il tempo di mantenimento inizialmente impiegato è stato di 1.5h, successivamente si è provato a ridurlo per valutare come influenzasse i risultati. Ridurre il tempo di mantenimento alla temperatura massima del trattamento è un'analisi utile ai fini di una possibile futura produzione industriale: meno un prodotto è mantenuto in forno ad alte temperature, minore è il suo costo di produzione.

Nella valutazione degli *scaffold* dopo il trattamento occorre ricordare che devono soddisfare principalmente 3 obiettivi:

- lo *scaffold* deve essere trasparente,
- un fascio di luce perpendicolare alla direzione dei filamenti deve passare sempre attraverso una porzione di materiale,
- una porosità interconnessa deve essere presente.

Questo riassunto delle proprietà richieste suggerisce i parametri di valutazione del trattamento termico. Per quanto riguarda la trasparenza, il materiale deve subire una sinterizzazione completa per prevenire la presenza di porosità interna, cosa che può succedere se la temperatura è troppo bassa o il tempo di mantenimento alla temperatura di sinterizzazione è troppo breve. La presenza di porosità interna provocherebbe il fenomeno di *scattering* della luce, il quale rovinerebbe le qualità di trasparenza. Riguardo al secondo e terzo punto, il trattamento termico non deve provocare distorsioni rilevanti o in caso estremo

il collasso della struttura: questo può accadere con una temperatura troppo alta di sinterizzazione o tempi di mantenimento troppo lunghi.

La trasparenza è stata valutata appoggiando i reticoli ottenuti sopra un foglio bianco stampato con delle immagini a colori. La qualità della struttura ottenuta è stata osservata sia al microscopio ottico che al microscopio elettronico a scansione.

Il primo passo è stato quello di valutare l'influenza della temperatura di sinterizzazione adottando un tempo di mantenimento di 1.5 h.



Figura 3.10: *scaffold* sinterizzati a 900 °C per 1.5 h (ugello 0.016”).



Figura 3.11: *scaffold* sinterizzati a 925 °C per 1.5 h (ugello 0.016” in alto, ugello da 0.033” in basso).





Figura 3.12: *scaffold* sinterizzati a 950 °C per 1.5 h (ugello 0.016”).

I reticoli sinterizzati a 925 °C e a 950 °C presentano una trasparenza paragonabile, mentre quelli sinterizzati a 900 °C sono più opachi con delle sfumature tendenti al rosso, le quali potrebbero essere causate da tracce di carbonio dovute ad un *debinding* non completo. Per capire in modo più dettagliato la qualità della sinterizzazione ottenuta, gli *scaffold* sono stati osservati al microscopio elettronico a scansione.

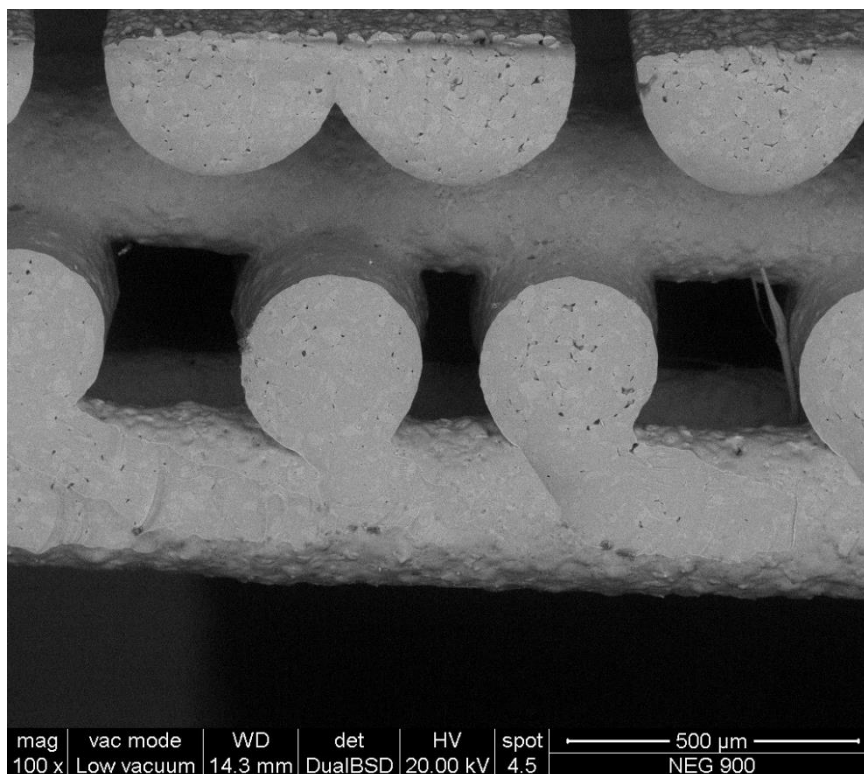


Figura 3.13: micrografia al SEM di *scaffold* sinterizzato a 900 °C per 1.5 h (ugello 0.016”).



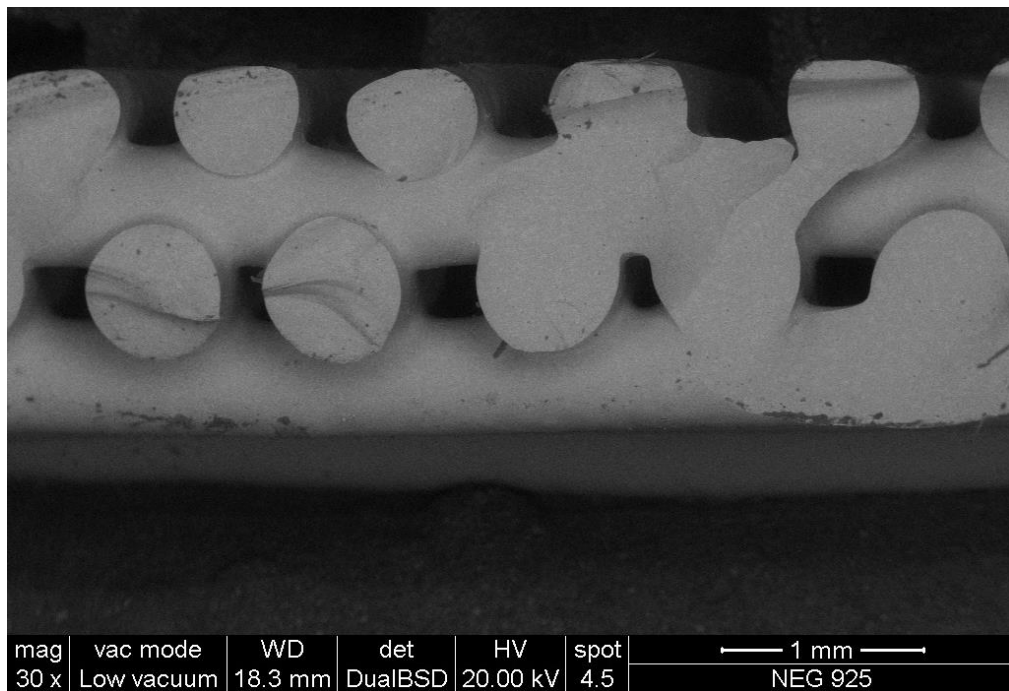


Figura 3.14: micrografia al SEM di *scaffold* sinterizzato a 925 °C per 1.5 h (ugello 0.033’’).

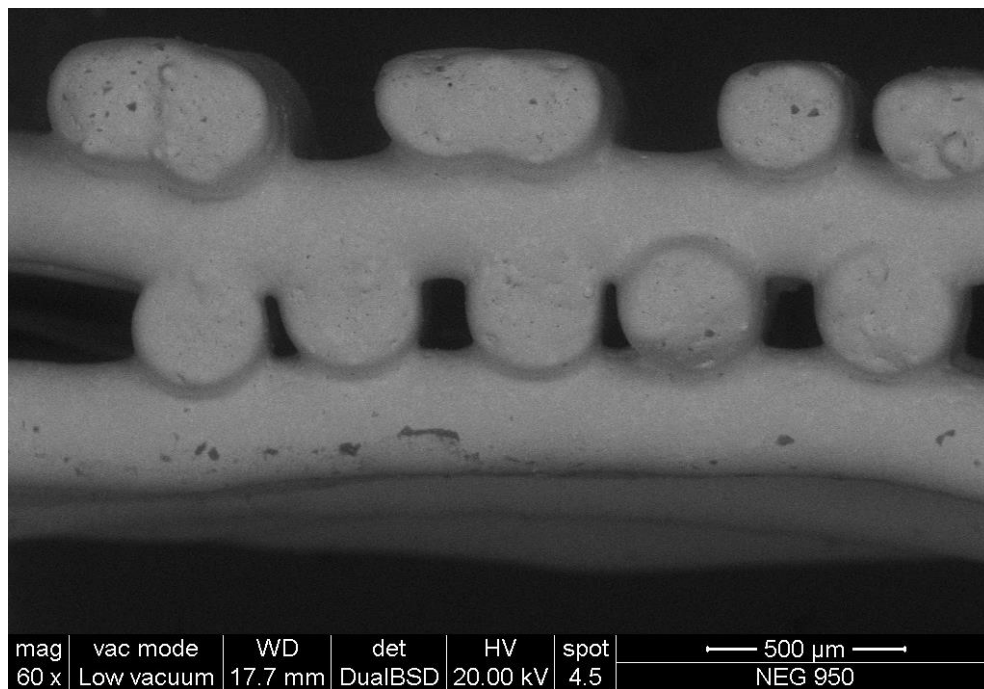


Figura 3.15: micrografia al SEM di *scaffold* sinterizzato a 950 °C per 1.5 h (ugello 0.016’’).

Dalle immagini ottenute al SEM si osserva come il materiale sinterizzato a 900 °C presenti delle porosità chiuse interne e abbia un aspetto “granuloso”, come se la sinterizzazione non fosse completa. I reticoli sinterizzati a 925 °C e a 950 °C, invece, non sembrano possedere porosità interne al materiale e anche la saldatura tra i diversi *layer* sembra essere ottimale.

Tuttavia, il reticolo sinterizzato a 950 °C risulta più distorto, suggerendo che a quella temperatura la viscosità è diminuita eccessivamente e c'è un principio di collasso per flusso viscoso. Queste immagini mostrano ulteriormente come il reticolo stampato con ugello maggiore presenti un interasse più costante.

Riassumendo, si può affermare che 925 °C risulta il miglior compromesso come temperatura di sinterizzazione: a 900 °C la sinterizzazione non è completa e c'è il rischio che il legante sacrificale non sia completamente evaporato, mentre a 950 °C nelle strutture iniziano a comparire distorsioni.

Compresa la temperatura massima di sinterizzazione, si è investigata la possibilità di ridurre il tempo di permanenza a tale temperatura. L'ora e mezza precedentemente impiegata è stata ridotta a 30min e poi ad un'ora, ma in entrambi i casi lo *scaffold* è risultato più opaco a causa di una sinterizzazione parziale che causa porosità chiuse interne.

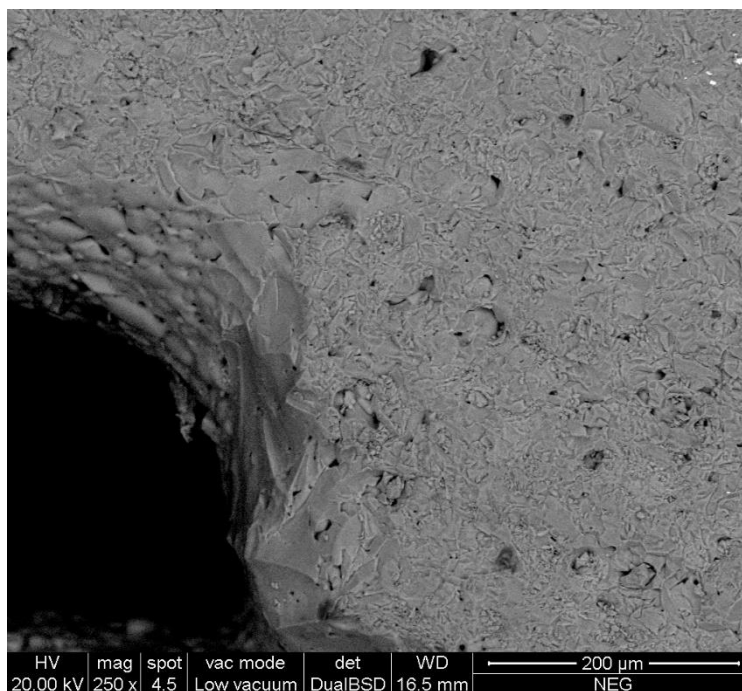


Figura 3.16: micrografia al SEM di *scaffold* sinterizzato a 925 °C per 0.5 h.

Dopo aver osservato e motivato i risultati ottenuti, si ricorda che la procedura sperimentale che ha dato gli esiti migliori è caratterizzata dai seguenti parametri:

- diametro dell'ugello estrusore da 0.033" (0.8382 mm),
- temperatura di sinterizzazione di 925 °C,
- mantenimento alla temperatura di estrusione per 1.5h.

Dopo aver ottimizzato il processo sono stati prodotti reticoli di altre forme, in aggiunta a quelli designati per le prove di resistenza a flessione. Alcuni sono riportati nelle prossime figure.

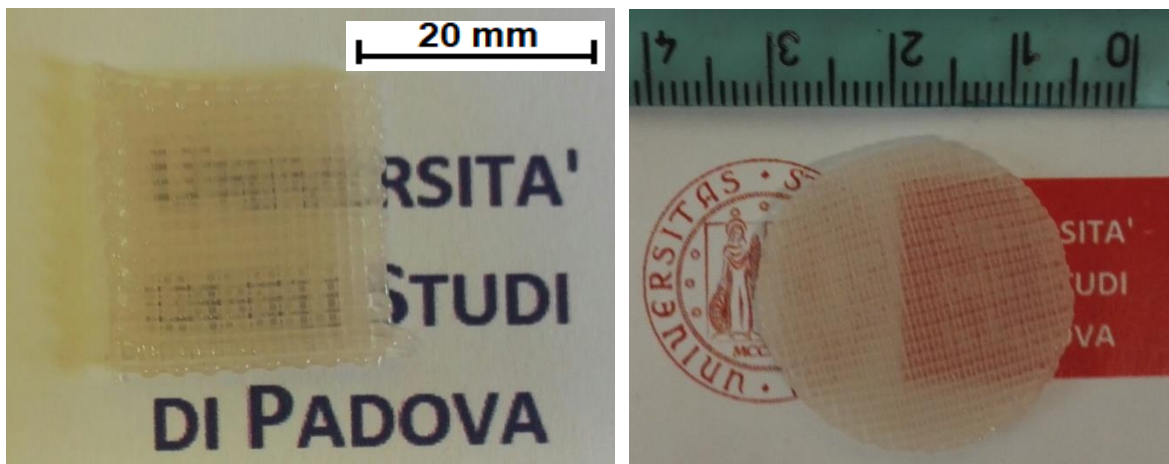


Figura 3.17: *scaffold* sinterizzati a 950 °C per 1.5 h (ugello 0.033”).

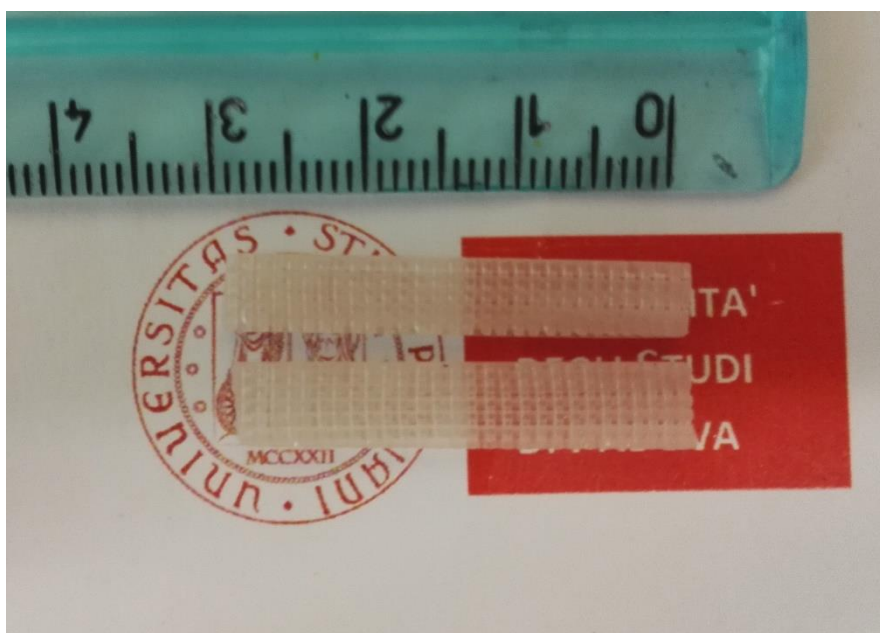


Figura 3.18: *scaffold* sinterizzati a 950 °C per 1.5 h e destinati alla prova di resistenza a flessione (ugello 0.033”).

Le figure precedenti assicurano sul fatto che tutta la luce proveniente perpendicolarmente debba attraversare una porzione di materiale: infatti, in nessun caso si riesce ad intravedere direttamente l'immagine sottostante.

La figure 3.19 e 3.20 riportano, infine, le viste dall'alto e in sezione di uno *scaffold* ottenute col microscopio ottico. Queste immagini si possono confrontare con la figura 2.8 per

evidenziare come i reticoli prodotti abbiano soddisfatto il *concept* iniziale e che quindi l'esito finale può essere considerato soddisfacente.

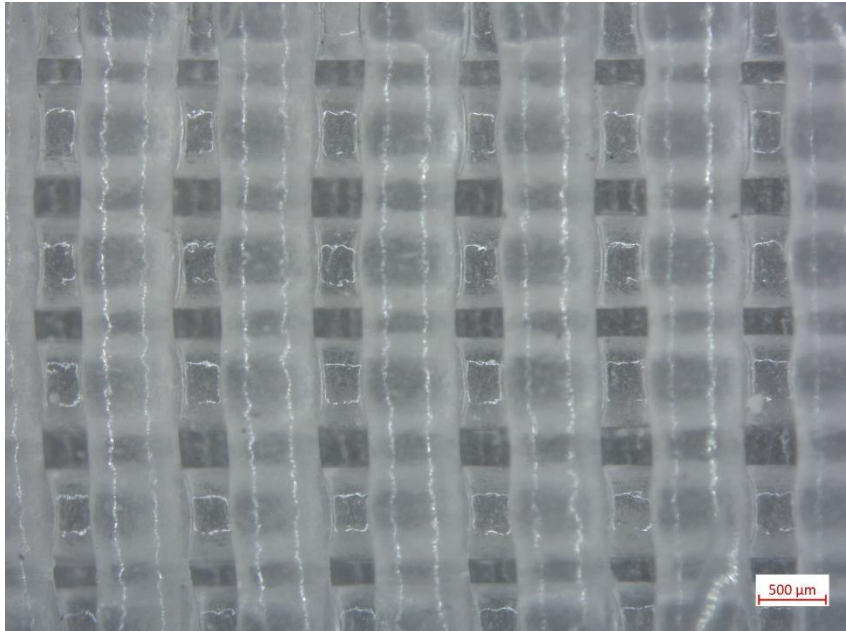


Figura 3.19: micrografia al microscopio ottico riportante vista dall'alto di *scaffold* sinterizzato a 925 °C per 1.5 h (ugello 0.033”).

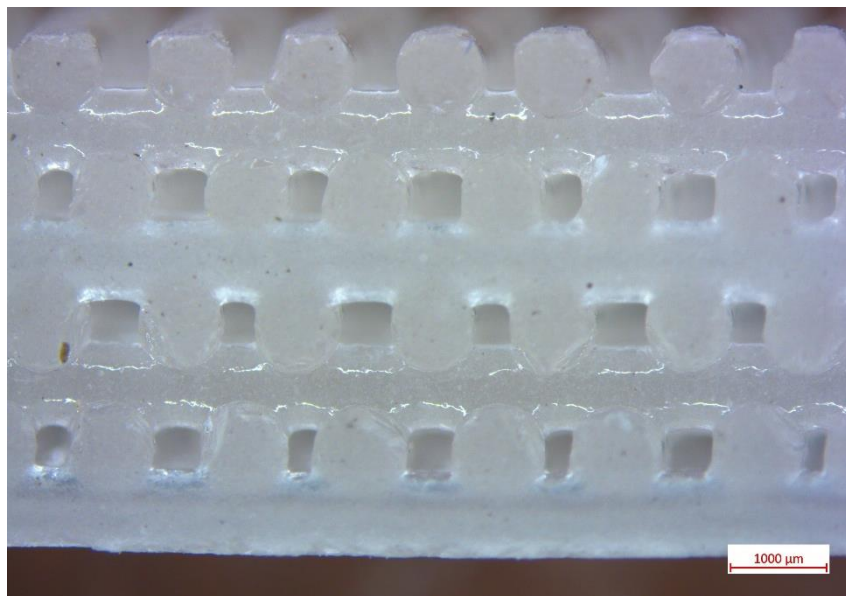


Figura 3.20: micrografia al microscopio ottico riportante vista in sezione di *scaffold* sinterizzato a 925 °C per 1.5 h (ugello 0.033”).

### 3.1.3 Caratterizzazione degli scaffold ottenuti con vetro NEG

I risultati sperimentali per i provini stampati tramite *direct ink writing* sono stati ottenuti a partire da delle barrette preparate appositamente, come quelle di figura 3.18, aventi 4 o 8 *layer*. Nella raccolta dei dati sperimentali si è deciso di procedere seguendo questo percorso:

1. Le barrette preparate per la prova meccanica di resistenza a flessione a 4 punti sono misurate col calibro e pesate al fine di determinarne la densità geometrica.
2. Tramite picnometro si effettuano alcune misure per determinare la densità apparente.
3. Si effettua la prova di resistenza a flessione.
4. Dai provini rotti si ricavano dei parallelepipedi per la prova di compressione, i quali vengono pesati e misurati come al punto 1.
5. Si utilizzano questi provini per effettuare altre prove al picnometro e verificare i dati ottenuti al punto 2.
6. Si effettua la prova di resistenza a compressione.
7. I campioni rotti sono polverizzati ed inseriti nel picnometro per misurare la densità vera del materiale ottenuto e quindi la frazione di porosità chiusa.

Densità geometrica, densità apparente, densità vera, porosità e resistenza a flessione e compressione sono ricavate secondo quanto espresso in § 2.4.

Sono state prodotte 8 barrette, 4 composte da 4 *layer* e 4 da 8. In figura 3.21 è riportata un'immagine della prova di resistenza a flessione a 4 punti su un campione composto da 8 strati.



Figura 3.21: prova di flessione a 4 punti su un componente in vetro NEG.

Le prove di flessione hanno restituito i seguenti valori che sono riportati in tabella 3.1.



	$\sigma_R$ [MPa]	Porosità Aperta [%]
Reticoli a 4 strati	$20 \pm 10$	$32 \pm 10$
Reticoli a 8 strati	$16 \pm 7$	$34 \pm 9$

Tabella 3.1: resistenza a flessione dei reticoli composti da vetro NEG

I valori hanno un'incertezza elevata: questo è dovuto al fatto che la stampante con la tecnologia *direct ink writng* presenta una bassa ripetibilità a causa del controllo manuale dei parametri di estrusione, come pressione di fuoriuscita dell'inchiostro e velocità di avanzamento. I valori di resistenza a flessione sono sostanzialmente sovrapposti e la media più alta per un numero minore di strati può essere spiegata attraverso la relazione resistenza-dimensioni proposta da Weibull [23].

Dai provini rotti a flessione si sono ricavati dei parallelepipedi poi sottoposti a compressione.

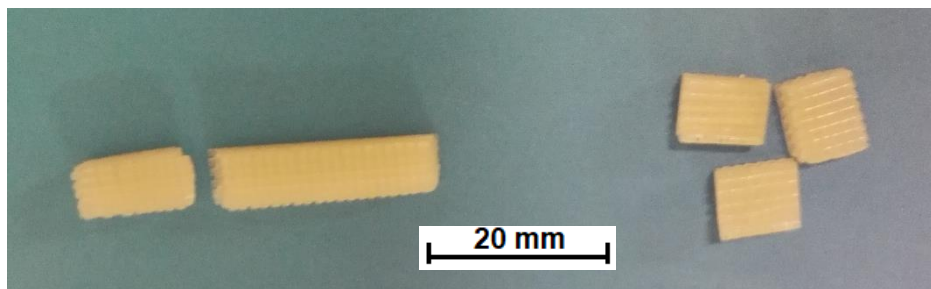


Figura 3.21: da un provino rotto a flessione ai provini per la compressione.



Figura 3.22: prova di compressione sui provini di vetro NEG.

	$\sigma_R [MPa]$	Porosità Aperta [%]
Parallelepipedi per la prova di compressione	$11 \pm 4$	$35 \pm 10$

Tabella 3.2: resistenza a flessione dei reticoli composti da vetro NEG

Le prove di resistenza hanno evidenziato una resistenza media che eccede i 10 MPa: questo è un buon risultato considerando che per questo tipo di reticoli non c'è un obiettivo di resistenza specifico, ma interessa che gli *scaffold* non si rompano maneggiandoli o a causa della pressione originata dall'inserimento del reticolo in qualche apparecchio per la rilevazione della presenza di gas o per la purificazione dell'acqua.

Di primaria importanza per questo tipo di reticoli è la porosità aperta interconnessa. Come già descritto, la porosità aperta di un campione si trova a partire dalla densità geometrica di questo campione e dalla densità apparente del materiale. La densità apparente per il vetro alluminosilicato "NEG" sinterizzato per 1.5 h a 925 °C è risultata essere 2.49 g/cm<sup>3</sup>. A partire da questo valore si è calcolata la porosità aperta di ogni campione e si è ricavata la media riportata nelle tabelle sopra esposte.

Se la porosità dei campioni fosse ritenuta troppo bassa, essa può essere aumentata producendo un nuovo *g-code* in cui è maggiore l'interasse tra i filamenti. In § 2.3.1.1 è riportato che l'interasse tra i filamenti è 0.8 volte il diametro dell'ugello in modo da avere un margine di sicurezza da eventuali distorsioni in fase di stampa o di trattamento termico. Questo valore di 0.8 può essere aumentato fino ad 1, valore per cui la sicurezza che il reticolo sia completamente schermante diminuisce, ma la porosità finale aumenta.

L'ultimo passo è stato quello di macinare finemente il vetro dei campioni per misurarne la densità vera, la quale è risultata essere 2.51 g/cm<sup>3</sup>. La porosità chiusa, interna al materiale sinterizzato, è quindi 0.2% in media. Questo valore così basso conferma i risultati osservati al microscopio elettronico a scansione: con la temperatura ed il tempo di mantenimento impiegati, la sinterizzazione risulta essere completa ed il vetro risultante presenta una soddisfacente trasparenza dato che non c'è *scattering*.

Il ritiro lineare è stato calcolato misurando un campione appena dopo la stampa e dopo il trattamento termico. L'equazione utilizzata è la 2.10. Il ritiro lineare per il vetro NEG risulta essere del 20%.

## 3.2 Scaffold di WDE da digital light processing

### 3.2.1 Risultati stampa DLP

Come esposto nella sezione §2.3.2, l'idea iniziale consisteva nello stampare in verticale la barretta. Questa idea si è scontrata con la realtà sperimentale dove anche adottando uno *slicing* di 100  $\mu\text{m}$  si ottenevano 500 strati da stampare, ma un numero così alto di piani avrebbe comportato una rilevante degradazione dell'inchiostro durante la stampa. Le cause sono da ricercare nella sedimentazione della polvere per effetto gravità e nello *scattering* che il fascio di luce irradiante subisce a causa delle particelle di polvere, il quale provoca la polimerizzazione indesiderata di zone adiacenti. Questa degradazione dell'inchiostro nella vaschetta porta alla nascita di un difetto nello *scaffold* che si ingradisce con il continuare della stampa: il motivo è l'assenza di materiale d'appoggio per il nuovo strato. Il fenomeno è ben visibile nella figura 3.23 dove la mancanza di materiale si allarga *layer* dopo *layer*.

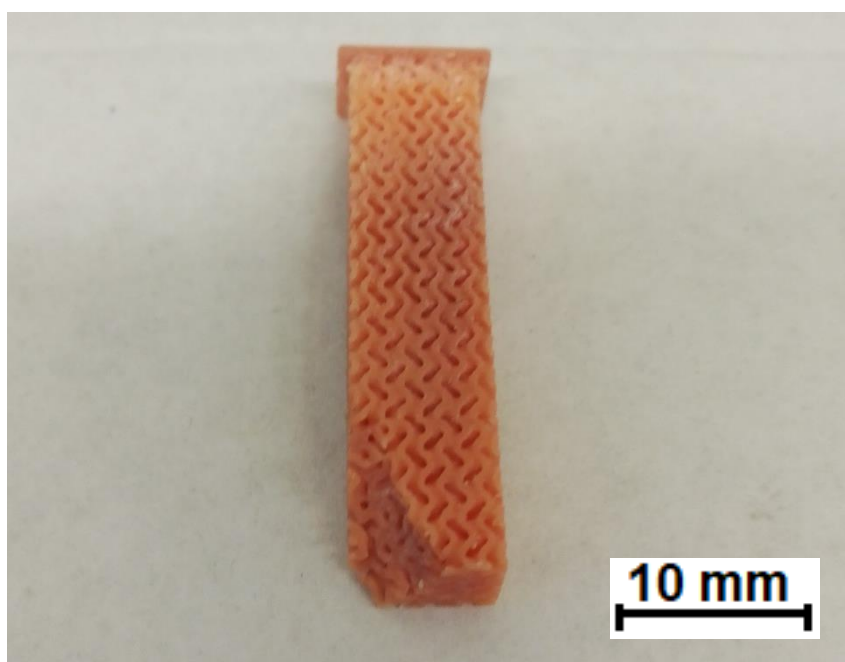


Figura 3.23: campione difettoso stampato in verticale.

Durante le prove in verticale si sono ottenuti dei provini interi, dove comunque la qualità della stampa peggiora a partire dalla base alla fine della barretta. Tuttavia, si è deciso di abbandonare questa strada a causa della bassa ripetibilità dell'operazione che avrebbe richiesto un gran dispendio di materiale per ottenere un numero soddisfacente di barrette. È comunque importante riportare che la prima parte della barretta presenta uno *scaffold* ben definito ed esente da difetti. Si ricorda che la stampa in verticale è stata provata affinché la barretta fosse collegata alla base solo attraverso un piccolo appoggio (visibile fig 3.23), per



fare in modo che i primi layer, spesso densificati o difettosi, rappresentassero solo una piccola quantità della barretta. Così facendo, queste prime porzioni di barrette stampate in verticale rappresentano i migliori risultati ottenuti se non si considera il campione nella sua interezza. Questo fatto suggerisce che la stampa in verticale era un'idea di valore che purtroppo si è scontrata con i limiti sperimentali della stampante. Perciò, l'idea non deve essere abbandonata, ma se possibile riesaminata impiegando una stampante DLP più tecnologica dove è presente un rimescolamento dell'inchiostro tra un layer ed il successivo.

I risultati più soddisfacenti, per quanto riguarda la ripetibilità dei risultati di stampa e considerando il campione completo, sono stati ottenuti stampando i provini in orizzontale. Al file .stl è stata aggiunta una base di stampa di 0.3 mm e il tutto è stato suddiviso in *layer* da 100  $\mu\text{m}$ . I giroidi a porosità costante sono stati stampati indifferente sul lato da 6 o da 8 mm, mentre i giroidi a porosità variabile sono stati stampati solo sul lato da 6 mm per preservare la simmetria della porosità variabile.

La figura 3.24 mostra i risultati ottenuti in una sessione di stampa di barrette a porosità costante. Si può esaminare come si presenta una barretta di giroide ancora attaccata alla base dopo essere stata pulita in isopropanolo. I primi due campioni a sinistra sono difettosi e sono frutto della prova di stampa in verticale. Gli altri, invece, sono stati stampati in orizzontale e si può notare come alcuni presentino difetti macroscopici di stampa solo nella zona adiacente alla base. Tuttavia, tutte queste barrette sono utilizzabili per la prova a flessione in quanto dopo il trattamento termico è sufficiente eliminare quei *layer* con una levigatrice a disco diamantato.

I provini a porosità costante e variabile sono stati osservati al microscopio ottico per dare una valutazione più attenta sulla stampa. In primo luogo, si è verificato che la stampa avesse una risoluzione abbastanza buona per far sì che la porosità variabile fosse effettivamente presente. La figura 3.25 rassicura su questo: nel lato che sarà l'altezza nella prova di flessione, lo spessore delle pareti varia essendo più spesso alle estremità per aumentare il modulo di resistenza a flessione. In secondo luogo, si è ispezionato lo *slicing* del campione (fig 3.26). I *layer* visivamente appaiono ben saldati e collegati, segno di un tempo di esposizione congruo che porta ad una polimerizzazione del polimero fotosensibile completa.

Le figure 3.25 e 3.26 hanno dato un primo giudizio positivo sulla presenza di una porosità aperta interconnessa. Inoltre, queste micrografie hanno suggerito che la struttura presenta continuità strutturale e assenza di eccessive densificazioni. Questo ha portato a ritenere i parametri di stampa adottati soddisfacenti e continuare a stampare con questi ultimi.

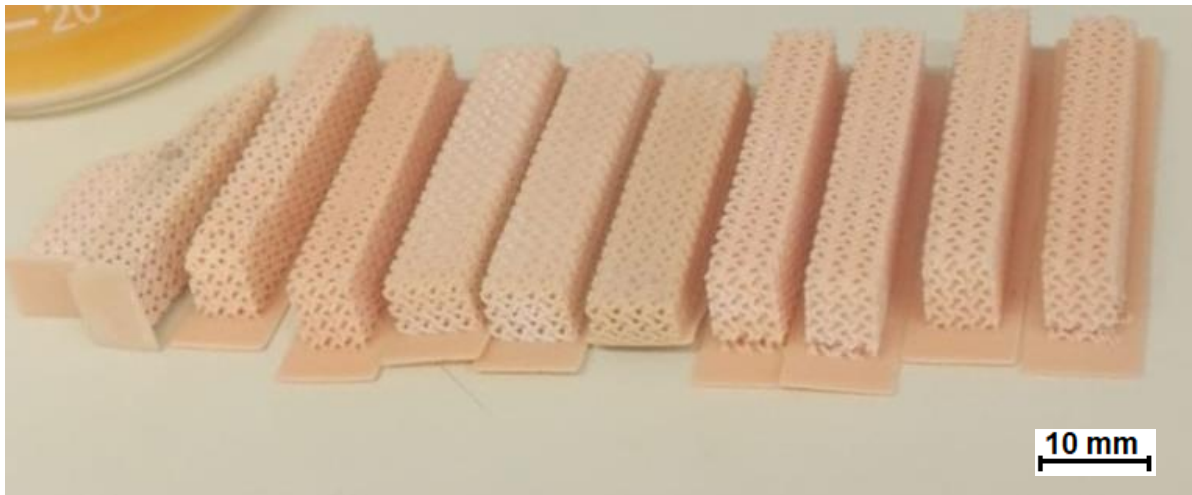


Figura 3.24: sessione di stampa DLP di barrette a porosità costante.

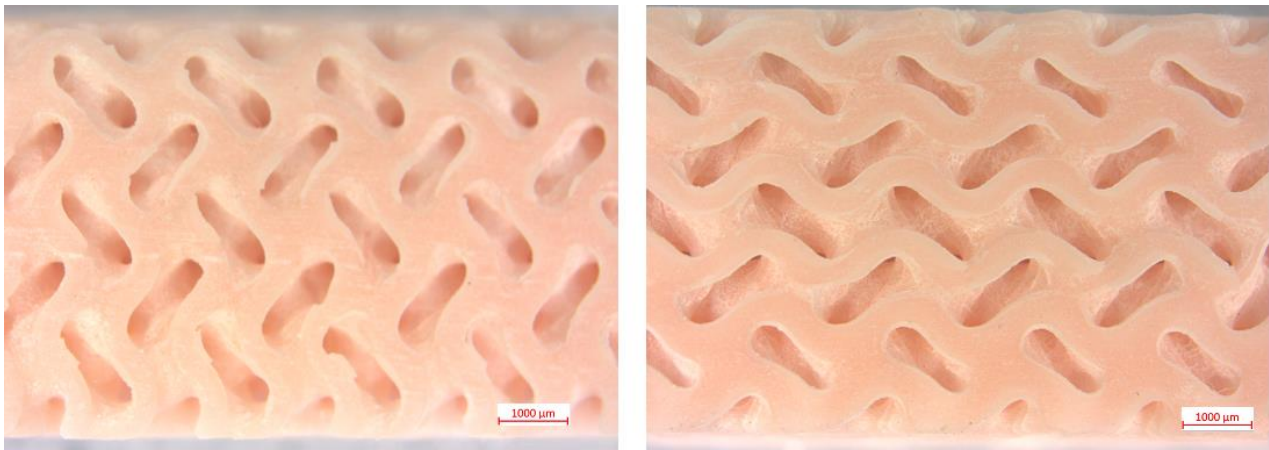


Figura 3.25: confronto tra porosità costante (sinistra) e porosità variabile (dx).

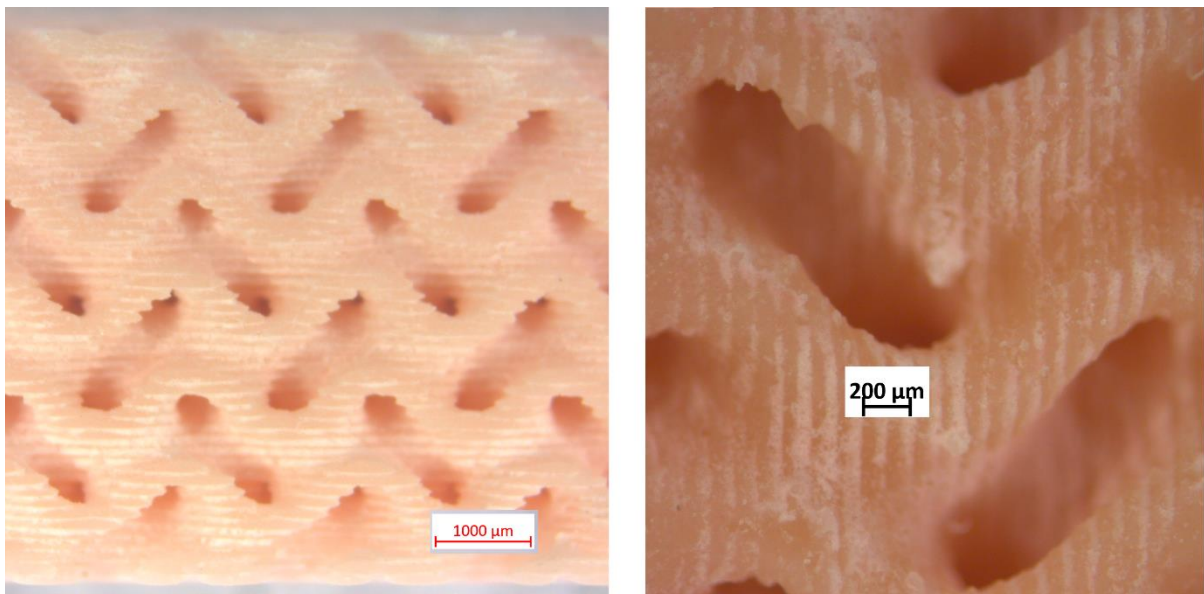


Figura 3.26: dettaglio dei *layer* da 100 µm.

### 3.2.2 Risultati dopo trattamento termico

Per quanto riguarda l'ottimizzazione del trattamento termico, sono state testate due temperature dentro la finestra individuata come ideale per sinterizzazione e cristallizzazione con mantenimento della forma. Sono state anche indagate tre differenti velocità di riscaldamento fino alla temperatura massima, in quanto anche questo parametro influenza la sintercristallizzazione. Le temperature massime provate sono state 1000 e 1100 °C, mentre le velocità di riscaldamento dopo la fase di *debinding* a 500 °C sono state 1, 3 e 5 °C/min.

Tutte le combinazioni hanno garantito un ottimo mantenimento della forma, ad esempio in figura 3.27 sono riportate due micrografie al microscopio ottico di due porzioni di *scaffold* sinterizzati a 1000 e 1100 °C con riscaldamento a 3°C/min. In entrambe le strutture la forma si è mantenuta e così è stato anche per 1 e 5 °C/min.

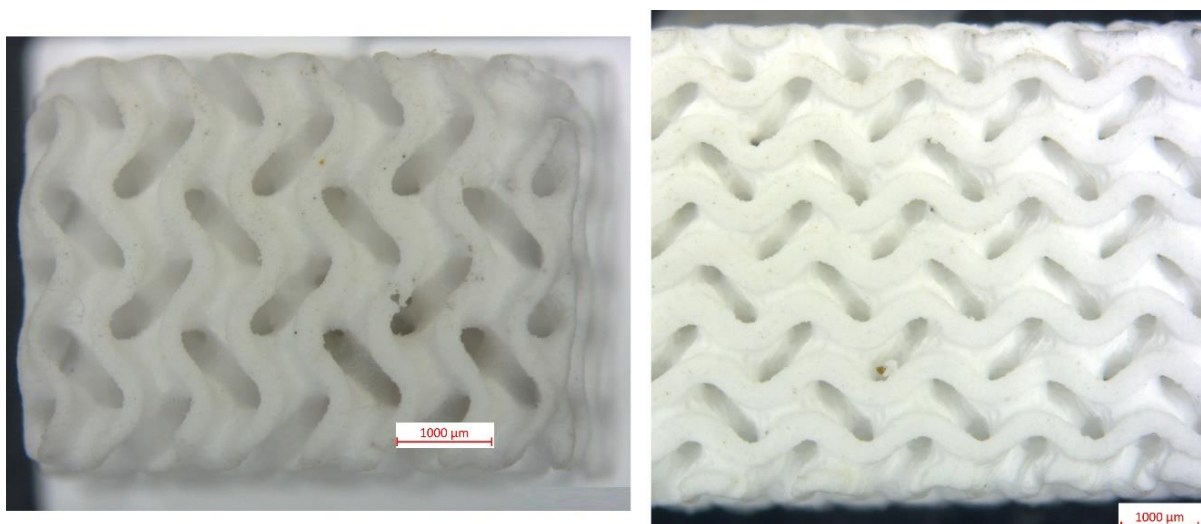


Figura 3.27: prova di trattamento termico. Temperatura di sinterizzazione 1000°C (sinistra) e 1100 °C (destra).

Per decidere allora che trattamento termico applicare alle barrette per la prova di flessione, si è analizzata la presenza delle fasi wollastonite e diopside mediante la diffrattometria ai raggi X. È emersa una terza fase, detta akermanite ( $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2$ ), presente in ogni trattamento termico provato. Il motivo può risiedere in una composizione del vetro di partenza leggermente diversa da quella descritta in §2.1.2 e la causa può essere imputata o alle materie prime o alla diversa igroscopicità dei materiali, che pesati manualmente hanno causato divergenze nella reale presenza degli ossidi principali. L'akermanite è presente in quantità maggiore nel trattamento termico di 1100 °C e con il riscaldamento più lento di 1 °C/min e sostituisce il diopside. Tuttavia, la presenza di questa terza fase non ha destato particolari preoccupazioni in quanto è anch'essa una fase biocompatibile, ma soprattutto la

presenza di soli wollastonite e diopside è già stata ottenuta in altri lavori [7] [9] [29], e quindi per superare questo ostacolo basta controllare più rigorosamente la composizione della miscela di polveri iniziale.

Fatte le precedenti considerazioni, si è dunque selezionato il seguente trattamento termico:

1. Rampa lineare di 1 °C/min da temperatura ambiente a 500°C.
2. Mantenimento a 500 °C per 3 ore.
3. Rampa lineare di 3 °C/min da 500 °C fino a 1000 °C
4. Mantenimento a 1000 °C per un'ora.

Le fasi ottenute con questo trattamento termico sono riportate in fig. 3.28. Le fasi maggiormente presenti sono wollastonite e diopside alle quali sono associati i picchi più alti, tuttavia rimane una quantità di akermanite.

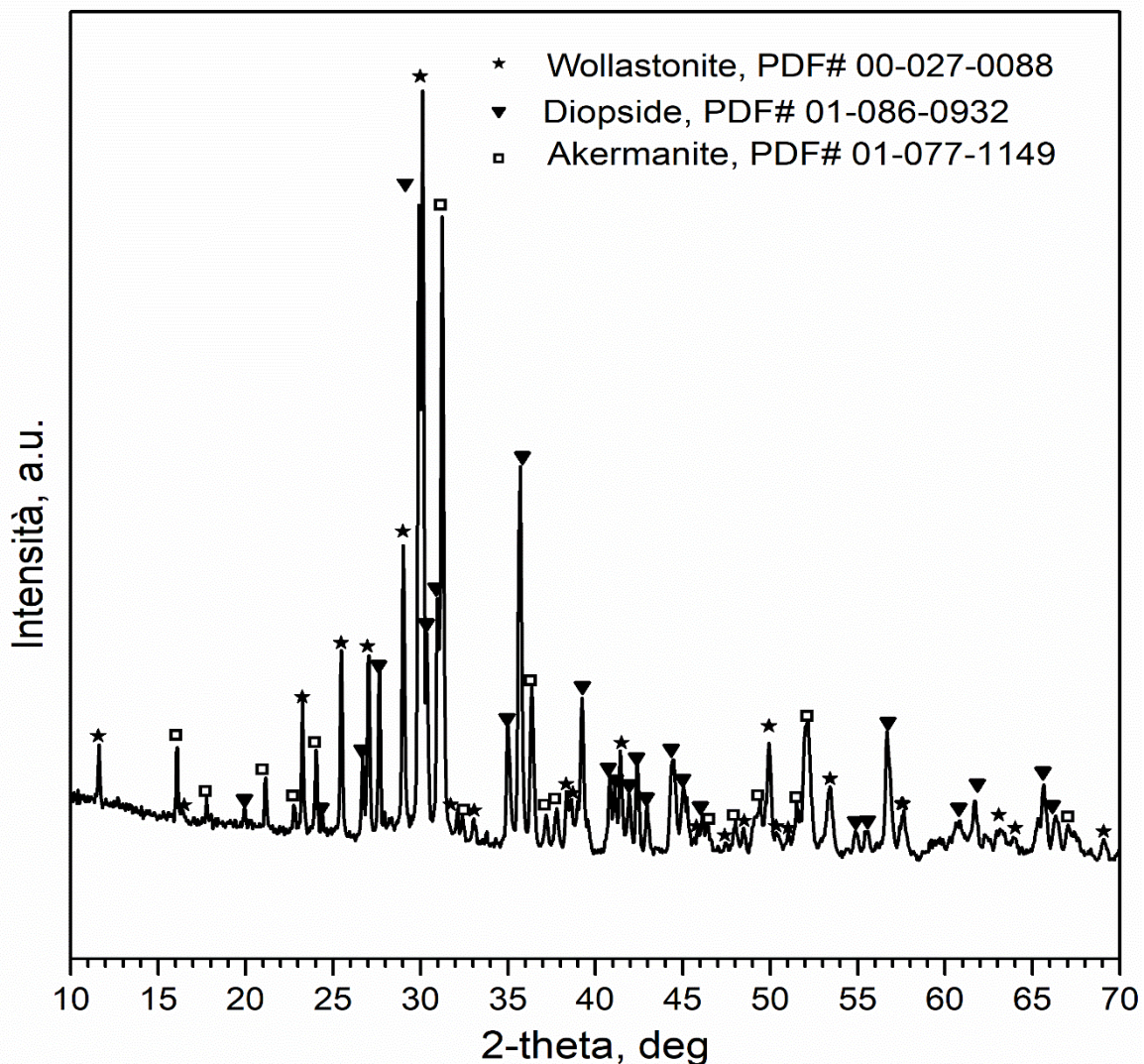


Figura 3.28: fasi ottenute dal trattamento a 1000 °C , rampa a 3 °C/min.



Le barrette sono state osservate al microscopio ottico. Nella figura 3.29 il giroide a porosità costante ha una struttura ben definita che si è mantenuta integra durante la sintercristallizzazione senza subire visibili distorsioni. La porosità aperta è esternamente visibile sia parallelamente che perpendicolarmente al piano di stampa. Le due viste hanno porosità nominale del disegno del 75%.

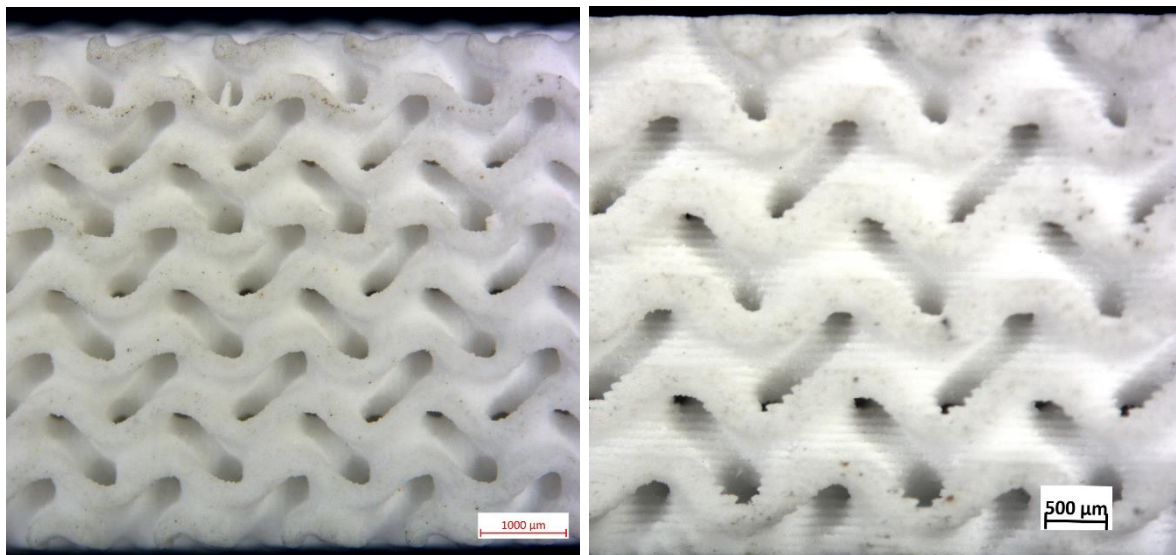


Figura 3.29: le due viste dei lati della barretta a porosità costante. Perpendicolare (sinistra) e parallela (destra) al piano di stampa.

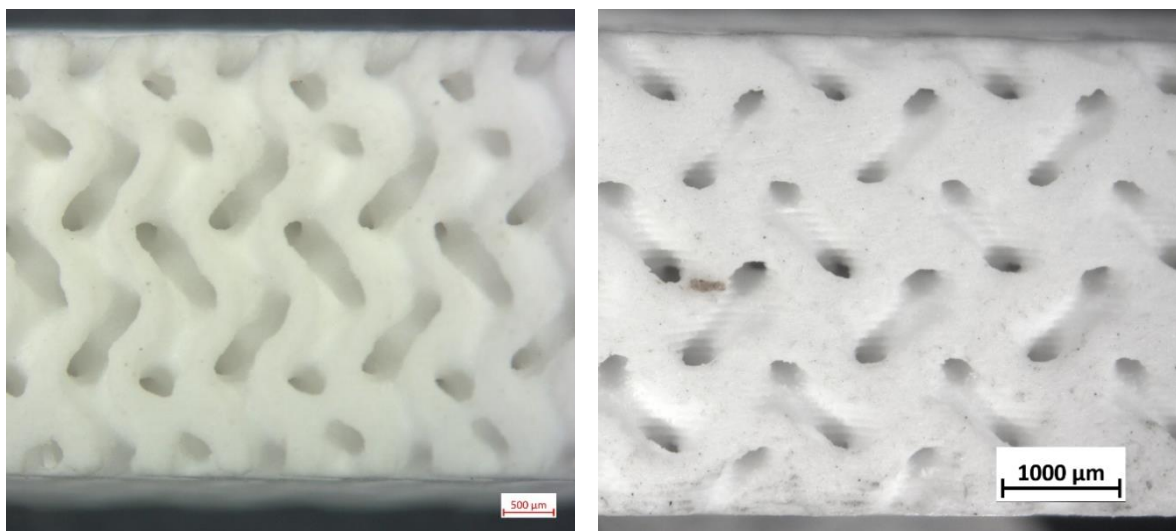


Figura 3.30: le due viste dei lati della barretta a porosità variabile. Perpendicolare (sinistra) e parallela (destra) al piano di stampa.

La figura 3.30 permette di visualizzare la porosità variabile della sezione che costituirà l'altezza durante la prova di flessione (a sinistra), la porosità nominale va dal 65 % dei bordi al 85% al centro. Interessante è inoltre la vista a destra, dove si vede una porosità minore

rispetto al giroide a porosità costante: infatti, questa vista mostra il punto che nominalmente ha il 65% di porosità.

Successivamente, gli *scaffold* sono stati studiati grazie al microscopio elettronico a scansione. Mediante le immagini al SEM si è visualizzata con più chiarezza la differenza tra porosità costante e variabile (fig. 3.31). Le immagini hanno permesso inoltre di valutare l'unità base del giroide ed il grande dettaglio raggiunto. La forma si è mantenuta dopo il trattamento termico, nonostante sia intervenuto il flusso viscoso, in quanto i granelli di polvere non sono più distinguibili (fig. 3.32). Infine, si è valutato che i *layer* fornissero continuità strutturale, cioè che fossero cioè ben saldati (fig 3.33). Questo è importante, perchè della difettologia nelle valli della rugosità, data dalla stampa, causa l'innescò di cricche che portano alla rottura.

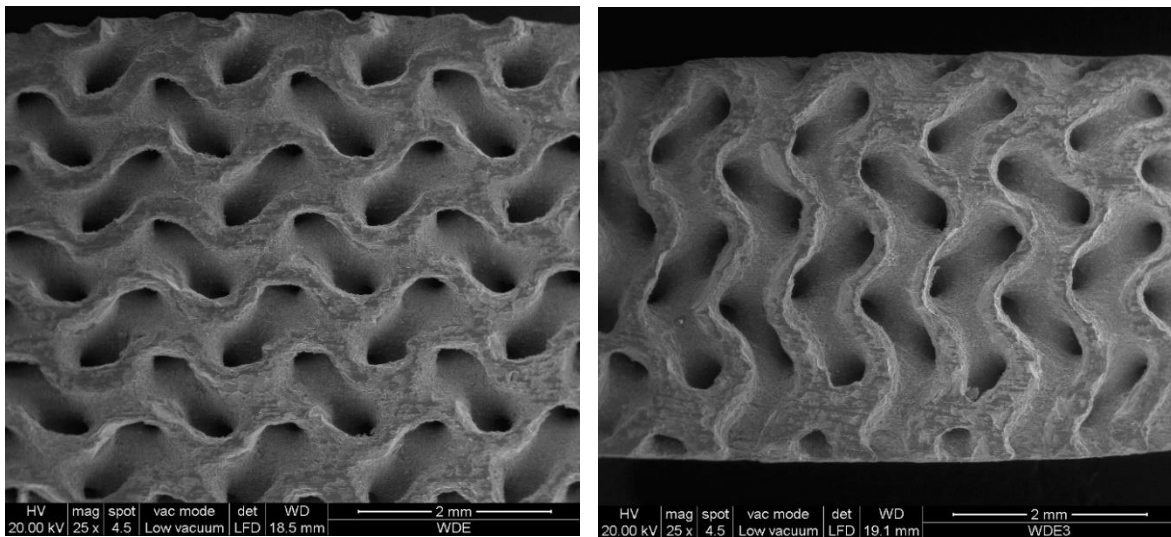


Figura 3.31: barretta a porosità costante (sinistra) e variabile (destra).

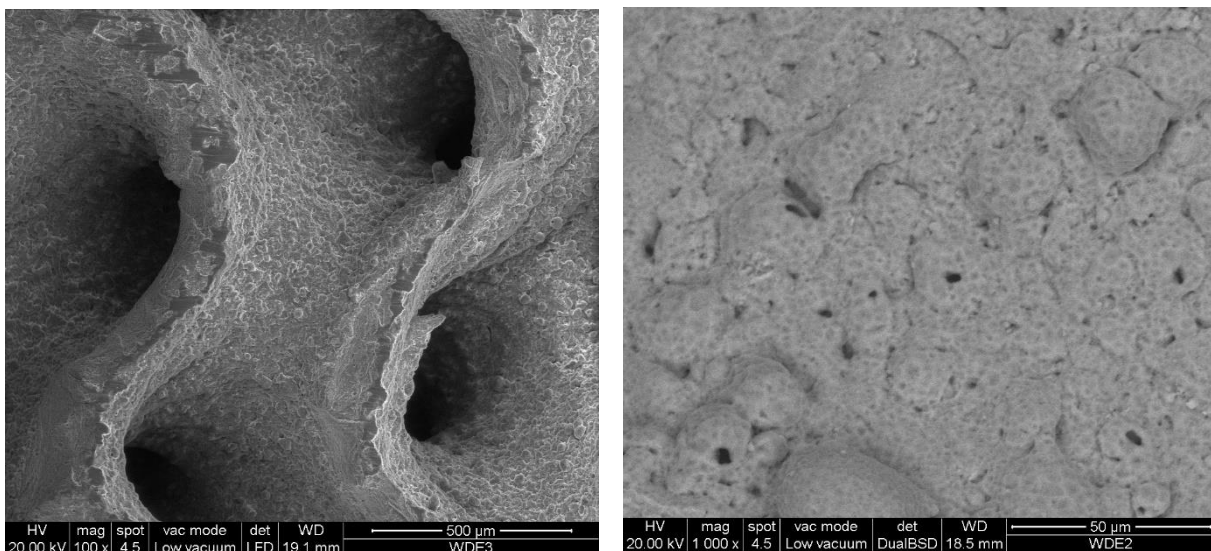


Figura 3.32: dettaglio unità base del giroide (sinistra) e superficie a 1000X (destra).

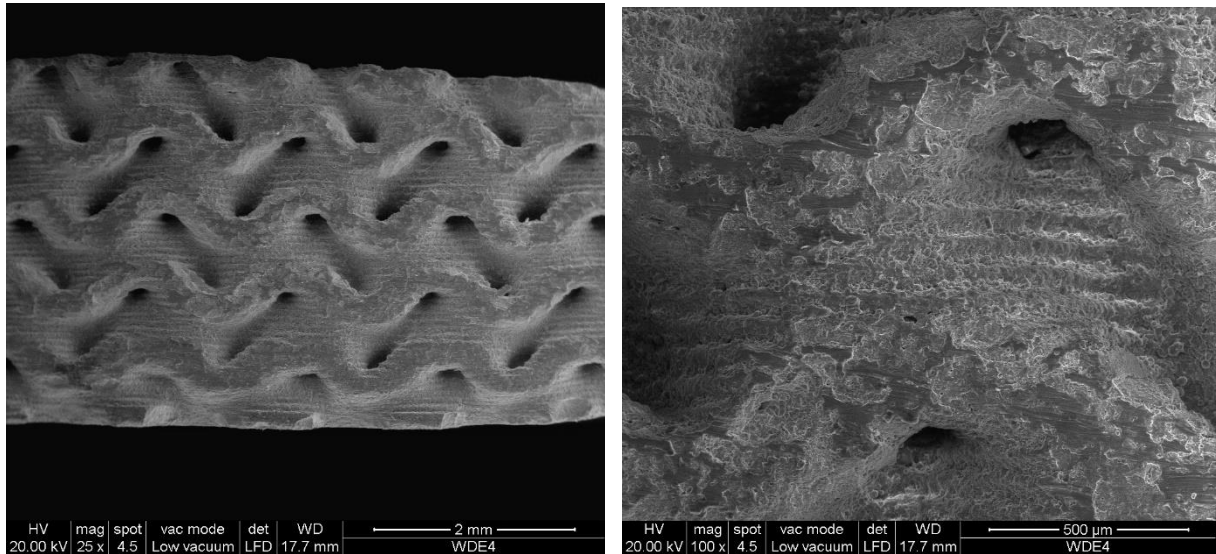


Figura 3.33: dettaglio della suddivisione del campione in *layer*.

### 3.2.3 Caratterizzazione degli scaffold di WDE

La procedura adottata per la caratterizzazione degli scaffold di WDE è la stessa impiegata per il vetro NEG e presentata in § 3.2.3. Le finalità restano il determinare la resistenza a flessione, la resistenza a compressione e la porosità aperta e chiusa presente. Le fasi percorse sono esattamente le sette già riportate.

Le barrette per la prova di resistenza a flessione sono state ripulite dalla base e dai primi *layer* difettosi, sono poi state misurate col calibro digitale centesimale e pesate sulla bilancia digitale. La prova di resistenza a flessione è stata effettuata nel seguente modo: la distanza tra gli appoggi è 24 mm, mentre la distanza tra i perni prementi è di 8 mm. Per le barrette a porosità costante si è deciso quale lato fosse l'altezza, mentre per le variabili l'altezza è ovviamente rappresentata dalla direzione di variazione della porosità. La figura 3.34 riporta un'immagine della prova di flessione in corso: si può osservare una barretta dopo trattamento termico completa e pronta per la prova di resistenza a flessione a 4 punti. Il segno sulla barretta serve a ricordare quale lato è stato indicato come altezza, in modo da calcolare correttamente il modulo di resistenza a flessione.



Figura 3.34: prova di resistenza a flessione a 4 punti per scaffold di WDE.

Sono state sottoposte alla prova 6 barrette a porosità costante e 6 a porosità variabile e dopo la prova sono stati scartati i risultati di una barretta per tipo in quanto la struttura internamente era completamente densificata, difetto proveniente dalla fase di stampa. Uno *scaffold* i cui risultati si sono considerati validi presenta una superficie di frattura come quella riportata in figura 3.35: è presente porosità aperta ed interconnessa in tutto il piano di frattura, segno che internamente la struttura ha mantenuto la forma desiderata, come si è osservato esternamente da microscopio ottico e SEM.

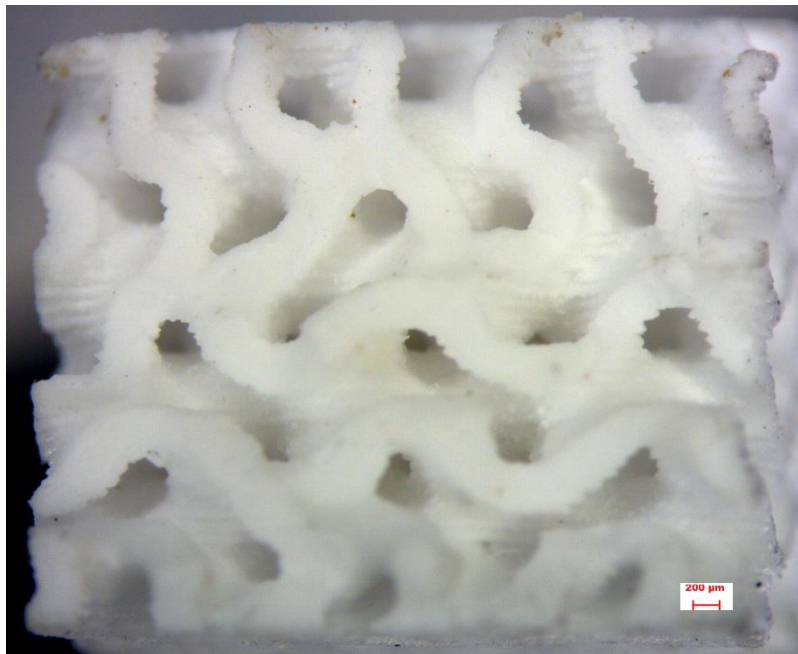


Figura 3.35: superficie di frattura osservata al microscopio ottico.



La figura 3.36 mostra un esempio di diagramma della forza sul tempo ottenuto durante le prove di flessione. Si può notare che la rottura è anticipata da una zona in cui la forza si discosta dal comportamento lineare. Tuttavia, si può ritenere che il materiale abbia un comportamento fragile come tipico dei materiali ceramici.

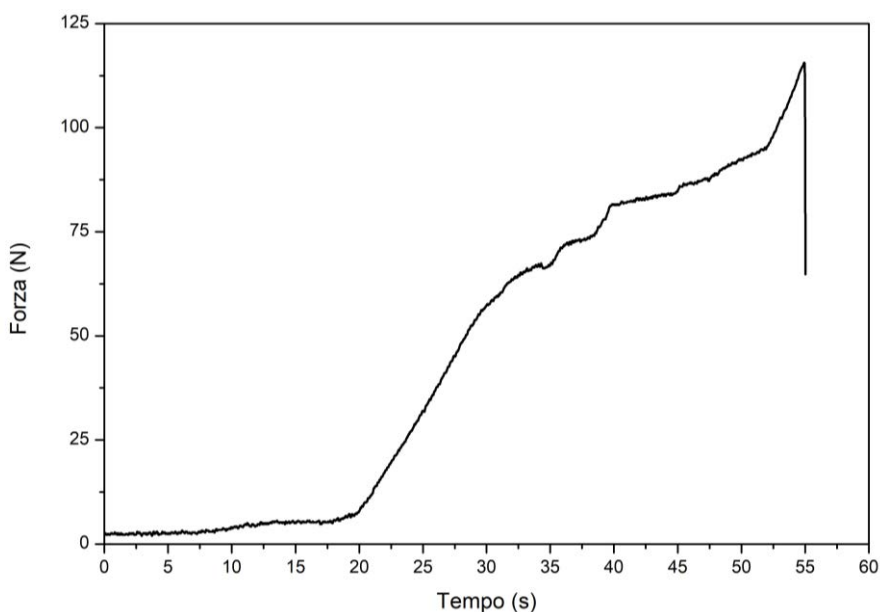


Figura 3.36: diagramma F-t della prova di resistenza a flessione a 4 punti.

La tabella 3.3 riporta i risultati di resistenza a flessione e porosità ottenuti.

	$\sigma_R [MPa]$	Porosità Aperta [%]
Barrette a porosità costante	$26 \pm 10$	$45 \pm 7$
Barrette a porosità variabile	$31 \pm 7$	$42 \pm 3$

Tabella 3.3: resistenza a flessione degli *scaffold* di WDE.

La porosità media è di molto inferiore a quella del file .stl di stampa. Il motivo è che il tempo di esposizione ai raggi UV per la polimerizzazione durante la stampa DLP è stato aumentato fintanto che le pareti del giroide risultassero tutte integre e ciò porta ad un ispessimento delle stesse. Ottenere una porosità maggiore, fino ad avvicinarsi alla nominale di 75%, sarebbe stato possibile, ma avrebbe compromesso completamente l'integrità strutturale dei campioni. Una porosità del 45% in media, aperta e completamente interconnessa è comunque un risultato soddisfacente, in quanto costituisce un marcato miglioramento rispetto al lavoro di cui questa tesi è proseguimento [21]. Riguardo la porosità del singolo campione, si aggiunge che un valore sotto la media non si traduce in una resistenza a

flessione maggiore: avendo utilizzato lo stesso tempo di esposizione, le pareti del giroide hanno mediamente lo stesso spessore, perciò una diminuzione della porosità può essere dovuta a delle densificazioni interne per non completa pulizia del campione o per imprecisioni di stampa. Di conseguenza, queste variazioni locali non comportano un aumento della resistenza a flessione soprattutto in una prova a 4 punti che sottopone al momento massimo una porzione più ampia di materiale. Allora, invece di riportare ogni valore di resistenza in funzione della porosità, si è deciso di valutare i giroidi a porosità costante e variabile utilizzando la media di resistenza e porosità con la relativa incertezza.

Il giroide a porosità variabile è stato progettato col fine di aumentare la resistenza a flessione dello *scaffold* a parità di materiale. La tensione di rottura  $\sigma_R$  è una tensione teorica, in quanto è calcolata ipotizzando la barretta densa, di conseguenza un incremento del momento di inerzia reale della struttura porta ad un aumento di questa tensione fittizia a parità di materiale.

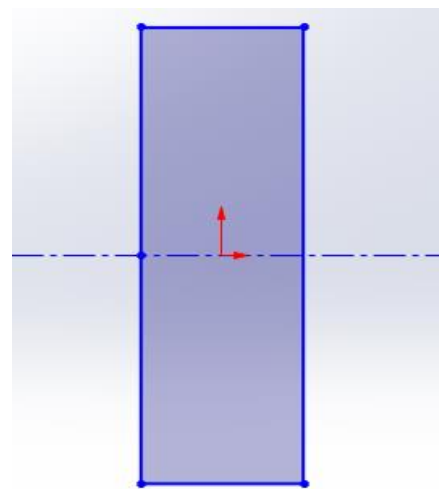
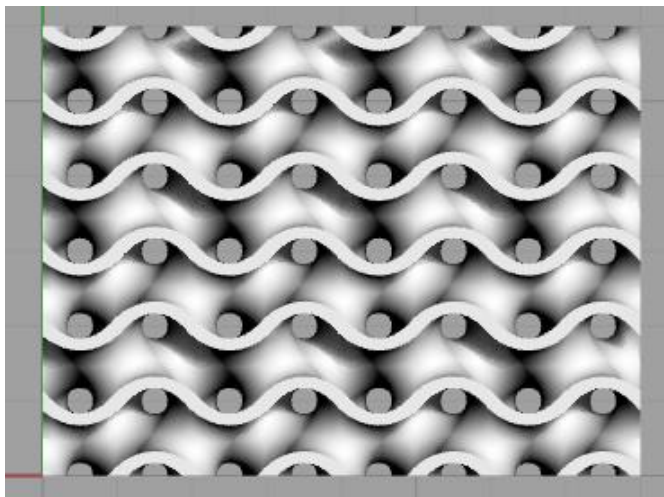


Figura 3.37: sezione del provino a porosità costante.

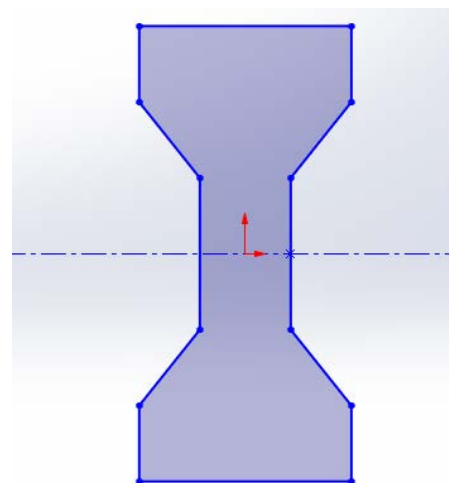
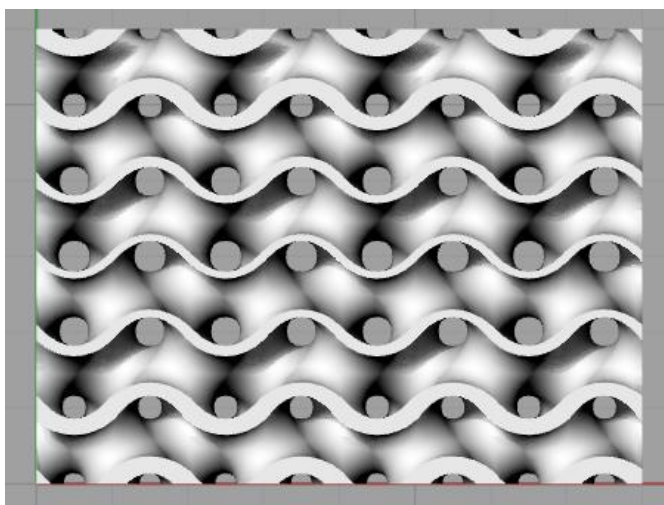


Figura 3.38: sezione del provino a porosità variabile.

Il miglioramento teorico è calcolabile a partire dalle sezioni della barretta a porosità costante e variabile. L'inerzia di una sezione è funzione di come è distribuito il materiale attorno all'asse neutro: è possibile quindi compattare un materiale poroso in direzione parallela all'asse neutro e le proprietà inerziali non cambiano. Le figure 3.37 e 3.38 mostrano le sezioni reali e quelle idealmente compattate.

Le sezioni compattate esaltano immediatamente l'idea di redistribuzione del materiale per aumentare la resistenza a flessione, come avviene nelle travi a doppia T. Grazie all'ausilio del *software solidworks*<sup>®</sup> si sono disegnate le sezioni e si è calcolato il momento d'inerzia di queste. Il risultato è che il rapporto tra i momenti d'inerzia delle due sezioni è 1.29. Teoricamente le barrette a porosità variabile dovrebbero sostenere una  $\sigma_R$  1.29 volte di quelle a porosità costante.

I dati sperimentali dicono che il rapporto tra le medie è 1.19. Il miglioramento è presente, tuttavia in quantità minore rispetto a quanto teoricamente calcolato. Il motivo può essere che il tempo di esposizione dell'inchiostro ai raggi UV si è dimostrato ben tarato per il giroide a porosità costante, mentre in quello variabile questa costanza provoca delle discontinuità nelle pareti più sottili ed una eccessiva densificazione nelle pareti più spesse, aumentando i difetti in queste strutture. Le medie inoltre presentano delle fasce di incertezza elevate e il fatto è dovuto principalmente alla moderata quantità di campioni sottoposti alla prova di flessione.

Riassumendo, i dati di resistenza a flessione e porosità aperta si discostano dai valori di progetto. Tuttavia, una porosità aperta interconnessa è chiaramente presente e il miglioramento della resistenza del variabile è rilevabile. I dati presentano una incertezza elevata a causa della modesta quantità di provini prodotta e il motivo di ciò è la quantità di tempo e materiale impiegati a tarare il materiale ed il processo. Ora che il processo è tarato, sarebbe interessante produrre una maggiore quantità di provini per verificare i dati e ridurre l'incertezza.

Come fatto con i reticoli di vetro NEG, dai provini per la flessione si sono ricavati dei parallelepipedi per la prova di resistenza a compressione. La resistenza a compressione e la porosità media sono riportate nella tabella 3.4. Si sottolinea che i provini a porosità variabile sono stati compressi in modo che la sezione media avesse la porosità media di 75%, in modo da poter confrontare i risultati.

	$\sigma_R [MPa]$	Porosità Aperta [%]
Parallelepipedi a porosità costante	$32 \pm 16$	$45 \pm 10$
Parallelepipedi a porosità variabile	$32 \pm 10$	$40 \pm 12$

Tabella 3.4: resistenza a compressione degli *scaffold* di WDE.

I valori della porosità aperta sono stati calcolati a partire dalla densità apparente misurata grazie al picnometro. La densità apparente misurata è di  $3.00 \text{ g/cm}^3$ . L'ultimo passo è stato quello di misurare la densità vera per valutare la porosità chiusa. Già dalle immagini al microscopio elettronico si è constatato che la sinterizzazione e la cristallizzazione sono avvenute in modo corretto e il fatto è confermato dal valore di densità vera di  $3.03 \text{ g/cm}^3$ , molto vicino alla densità apparente.

Il ritiro lineare è stato calcolato misurando dei lati casualmente scelti dopo il trattamento termico, sapendo il valore iniziale che corrisponde alla misura del file .stl. Il valore trovato è del 25%.

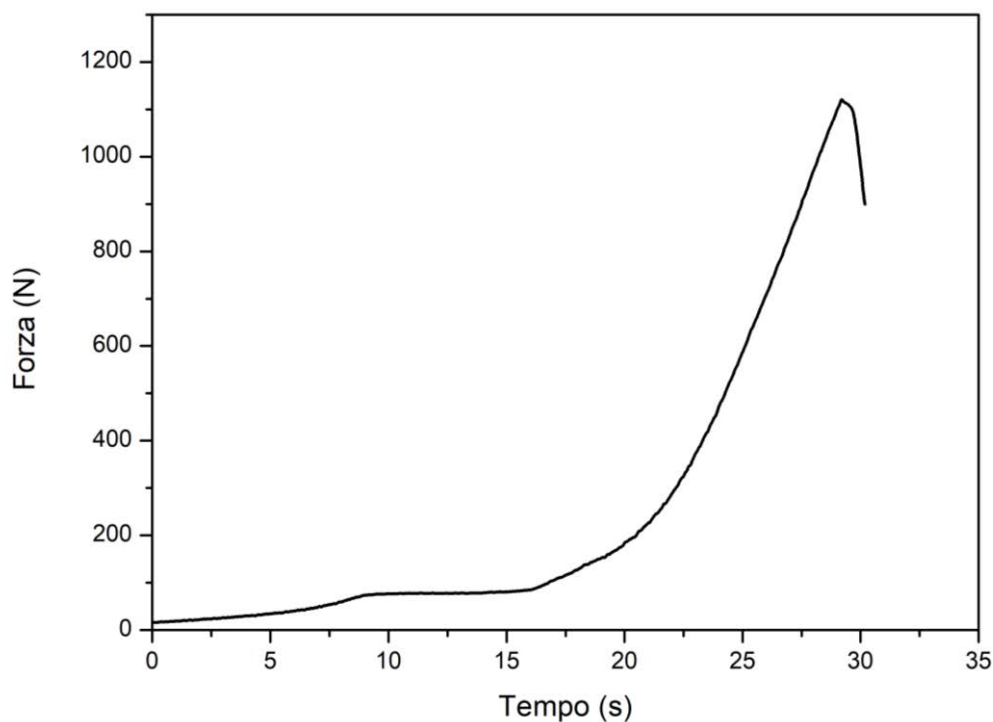


Figura 3.39: esempio di diagramma forza-tempo in una prova di compressione di *scaffold* di WDE.

Anche il grafico a compressione sottolinea il comportamento fragile di materiale e struttura.

### 3.3 Scaffold di Biosilicate<sup>®</sup> da *digital light processing*

#### 3.3.1 Risultati stampa DLP

I verdi di Biosilicate<sup>®</sup> sono stati stampati seguendo la stessa procedura di quelli di WDE. Anche per il Biosilicate<sup>®</sup> si è provata la stampa in verticale ma si sono riscontrate le stesse problematiche relative al degradamento dell'inchiostro come avvenuto per la stampa del WDE. Le barrette per la prova di resistenza a flessione sono state quindi stampate in orizzontale con spessore di *layer* di 100  $\mu\text{m}$ , ma la differenza sta nel tempo di esposizione come specificato nel capitolo 2.

Visivamente i campioni stampati sono identici a quelli ottenuti nel paragrafo precedente e questo è dovuto all'utilizzo del medesimo polimero fotosensibile di colore rosso che dopo la pulizia in isopropanolo presenta un colore tendente al rosa.

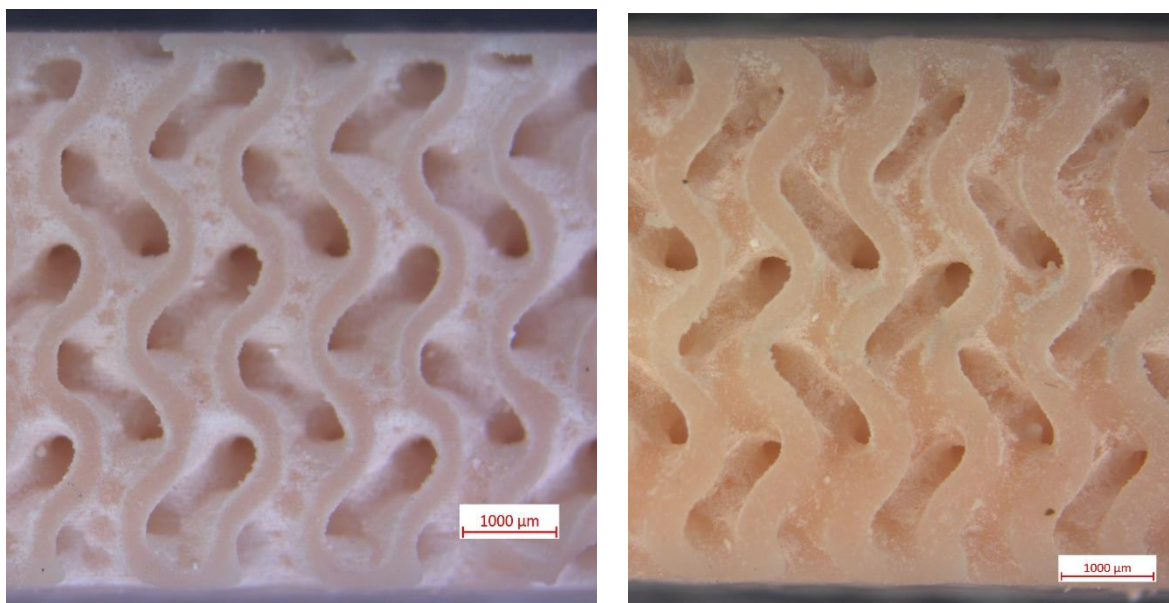


Figura 3.40: confronto tra porosità costante (sinistra) e porosità variabile (destra).

Un primo giudizio sulla qualità di stampa ottenuta è dato, anche in questo caso, mediante l'utilizzo del microscopio ottico. La struttura risultante è continua e ben definita, la porosità è presente ed esternamente non sono visibili difetti macroscopici o densificazioni. Visualizzando il componente parallelamente al piano di stampa, sono visibili i *layer* che compongono il campione, i quali visivamente sembrano essere ben saldati e garantire continuità.

Fatte queste considerazioni, si è ritenuto il risultato di stampa soddisfacente e si è provveduto alla stampa di ulteriori barrette a porosità costante e variabile.

### 3.3.2 Risultati dopo trattamento termico

Per il Biosilicate<sup>®</sup> fornito per questa tesi, il trattamento termico è già stato tarato in progetti precedenti, quindi i campioni stampati sono stati sottoposti a trattamento termico senza operazioni preliminari per la scelta di tempi e temperature.

I risultati sono stati osservati al microscopio ottico per dare una prima valutazione al trattamento termico impiegato.

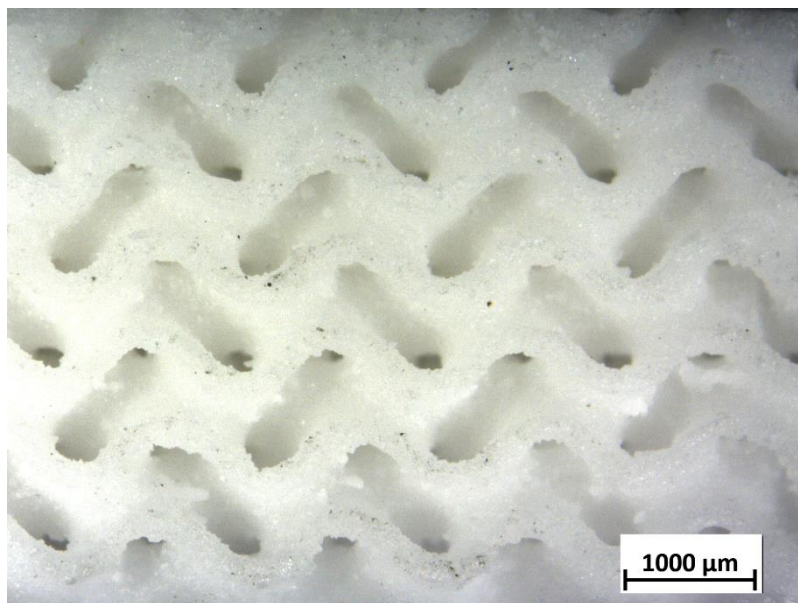


Figura 3.41: *scaffold* di Biosilicate<sup>®</sup> a porosità costante dopo trattamento termico.

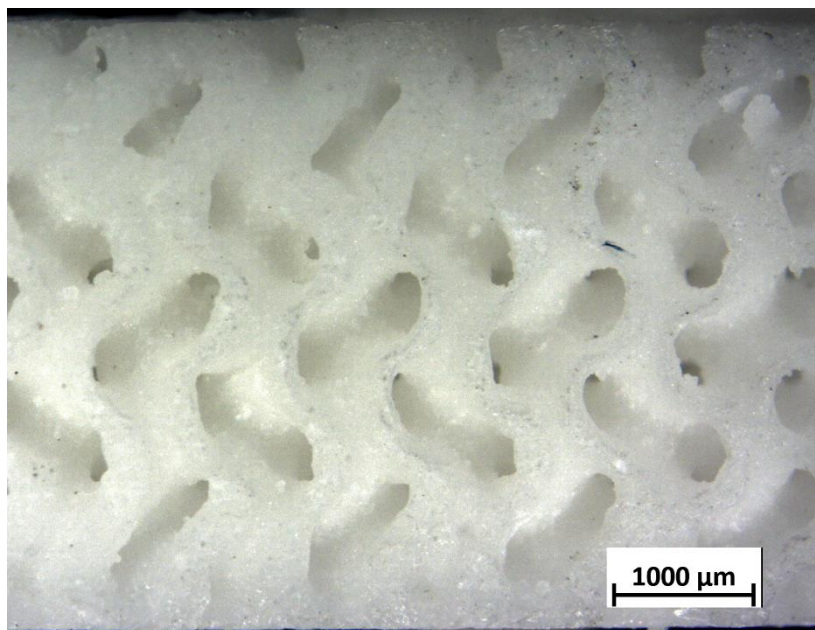


Figura 3.42: *scaffold* di Biosilicate<sup>®</sup> a porosità variabile dopo trattamento termico.



Le micrografie al microscopio ottico mostrano una struttura meno definita rispetto alle barrette di WDE e visivamente si può notare che il materiale non è completamente opaco, ma presenta della traslucidità. I due fatti sono collegati: il Biosilicate® ha una composizione che non porta ad una cristallizzazione completa, di conseguenza la fase amorfa presente provoca l'aspetto traslucido e può essere il motivo che ha causato un leggero collasso viscoso. Lo *scaffold* è comunque caratterizzato dalla porosità aperta interconnessa e la variabilità della parete del giroide è ancora chiaramente visibile. Quindi, si può affermare che il trattamento termico impiegato è idoneo.

Successivamente, i campioni sono stati osservati al microscopio elettronico a scansione. L'obiettivo è valutare la macrostruttura e la microstruttura ottenuta dopo il trattamento termico in modo più chiaro rispetto al microscopio ottico, in cui la traslucidità rende difficile l'acquisizione di immagini nitide.

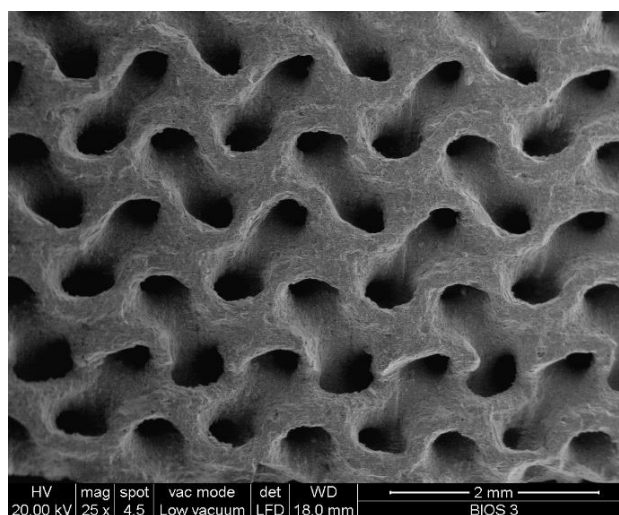


Figura 3.43: micrografia al SEM di campione a porosità costante.

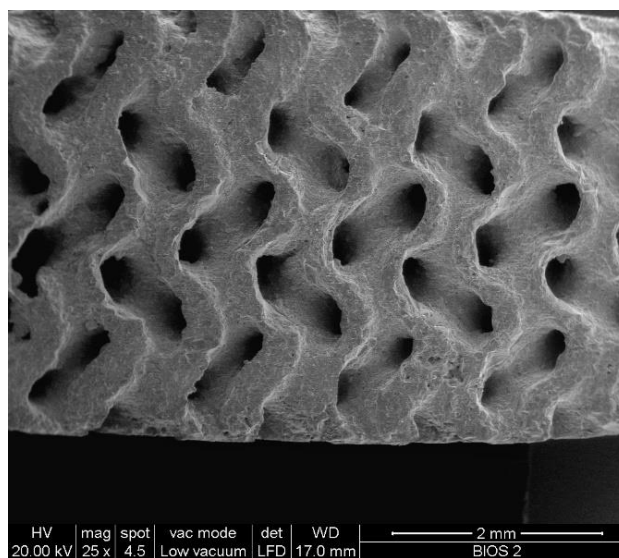


Figura 3.44: micrografia al SEM di campione a porosità variabile.

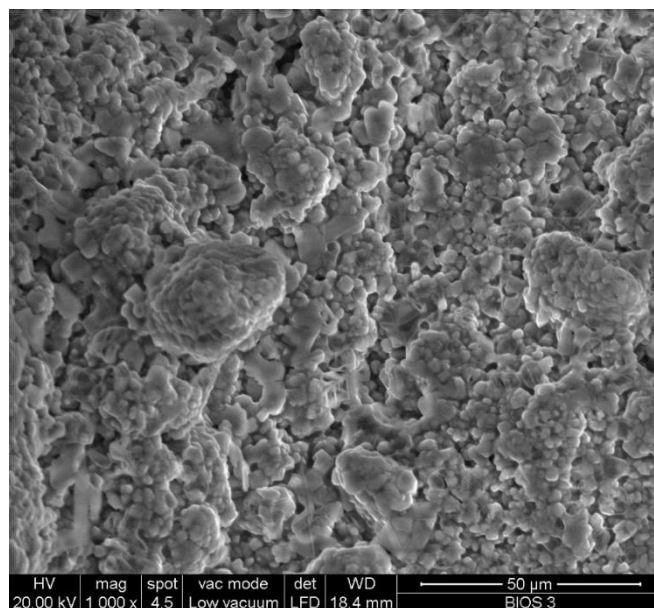


Figura 3.45: microstruttura del Biosilicate® dopo trattamento termico.

Le immagini al SEM confermano quanto detto: la struttura ha subito delle distorsioni che comunque non hanno messo in pericolo la presenza della porosità aperta e interconnessa desiderata. Nella figura 3.45, che mostra la superficie di un campione a 1000 ingrandimenti, è interessante notare la presenza dei granelli di polvere di circa 5 μm caratteristici del materiale iniziale collegati dal materiale amorfo che agisce da legante.

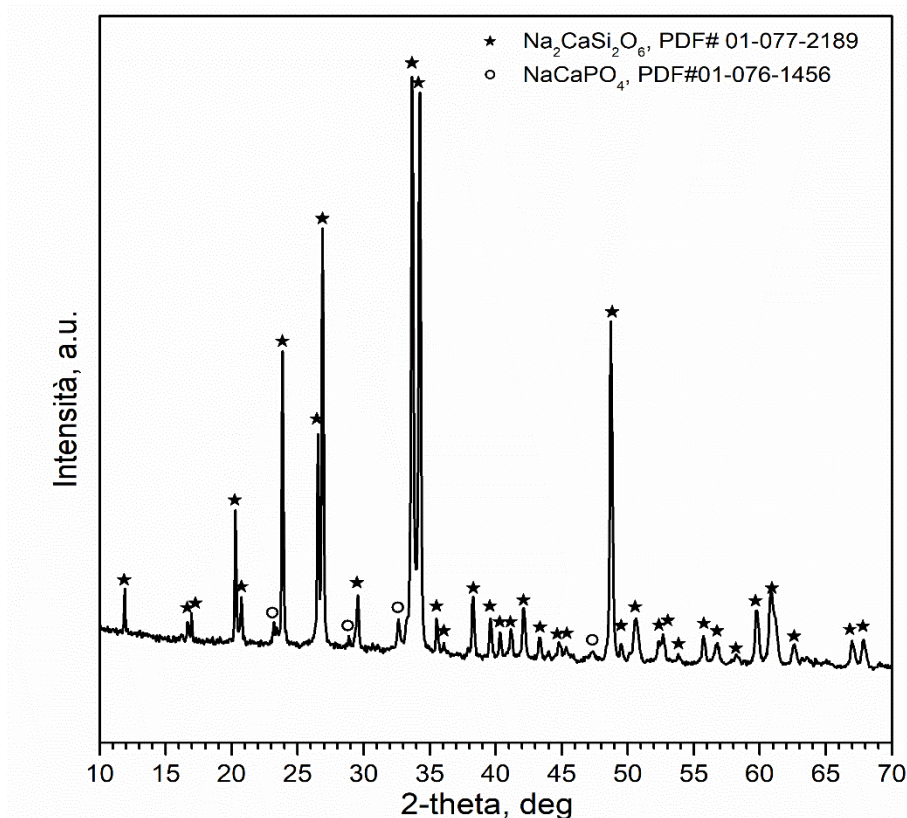


Figura 3.46: fasi presenti dopo il trattamento termico della polvere di Biosilicate®.



Tramite una analisi XRD si è verificata l'effettiva presenza delle fasi cristalline dopo il trattamento termico. Le fasi coincidono con quelle aspettate e descritte in §2.1.3 (fig. 3.46).

### 3.3.3 Caratterizzazione degli scaffold di Biosilicate®

La procedura seguita per la caratterizzazione è la medesima impiegata per il NEG e per il WDE. Il primo passo riguarda il ripulire le barrette dalla base e dai primi *layer* difettosi, successivamente ogni campione viene misurato e pesato. La configurazione per la prova di flessioni a 4 punti è la stessa utilizzata per gli *scaffold* di WDE, cioè gli appoggi distano 24 mm e i perni prementi 8 mm. In questo caso sono state prodotte e sottoposte a flessione 6 barrette a porosità costante e 5 a porosità variabile.

La tabella 3.3 riporta i risultati di resistenza a flessione e porosità ottenuti.

	$\sigma_R$ [MPa]	Porosità Aperta [%]
Barrette a porosità costante	$12.5 \pm 5$	$44 \pm 15$
Barrette a porosità variabile	$14.7 \pm 7$	$41 \pm 16$

Tabella 3.5: resistenza a flessione degli *scaffold* di Biosilicate®.

La porosità media risulta simile a quella ottenuta per i giroidi costituiti da wollastonite e diopside. Le considerazioni da fare sono analoghe: il tempo di esposizione ai raggi UV è stato tarato in modo che le pareti dei giroidi fossero esenti da cricche macroscopiche e questa esposizione prolungata ha portato ad un ispessimento con riduzione della porosità aperta. Anche in questo caso, si è deciso di riportare i dati di resistenza media legati alla porosità media. Il motivo è che alcuni campioni hanno presentato delle densificazioni interne, le quali però non danno beneficio sulla resistenza a flessione. Infatti, con la prova a 4 punti, in cui una porzione di barretta è sottoposta al momento massimo, la rottura avviene in una zona più debole e non dove è presente un eccesso di materiale. Per questo motivo, non si è presentata la resistenza della singola barretta con relativa densità. Le porosità presentano un'incertezza maggiore rispetto alle barrette di wollastonite-diopside in quanto il fenomeno delle densificazioni interne è emerso essere più presente.

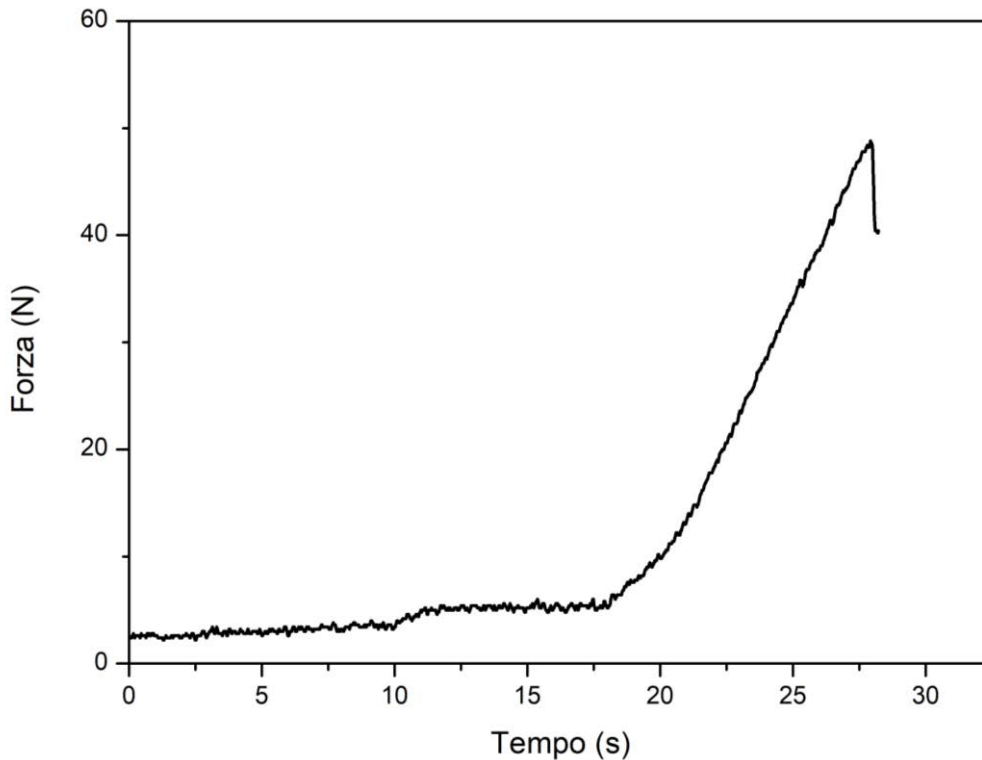


Figura 3.47: diagramma F-t della prova di resistenza a flessione a 4 punti.

Per quanto riguarda la resistenza a flessione anche in questo caso i campioni hanno dimostrato un comportamento fragile come ci si aspettava (fig. 3.47). Il rapporto tra le medie di resistenza a flessione tra barrette a porosità costante e variabile è 1.18. Il risultato è molto simile a quello ottenuto con gli *scaffold* di WDE dove il rapporto è 1.19. Anche in questo caso, il risultato è inferiore rispetto al miglioramento teorico di 1.29, il motivo ipotizzato è analogo a quanto detto per il WDE: le barrette a porosità variabile sono state stampate con maggiore difficoltà in quanto il tempo di esposizione da impostare è unico, ma ne servirebbe uno minore dove la parete è più spessa per evitare densificazioni e sarebbe idoneo uno più elevato dove la parete è sottile per evitare discontinuità.

Le barrette rotte sono state lavorate al fine di ottenere dei parallelepipedi per la prova di resistenza a compressione. L'area resistente per i provini a densità variabile è da disegno di 75% così da confrontare i risultati con i provini a porosità costante.

	$\sigma_R$ [MPa]	Porosità Aperta [%]
Parallelepipedi a porosità costante	12 ± 5	51 ± 7
Parallelepipedi a porosità variabile	14 ± 10	42 ± 15

Tabella 3.4: resistenza a compressione degli *scaffold* di Biosilicate®.

La densità apparente è risultata essere 2.76 g/cm<sup>3</sup>. In seguito alla prova di compressione dei provini sono stati polverizzati per misurare la porosità chiusa che si è rivelata essere dello 0.8%. Il ritiro lineare degli scaffold di Biosilicate® è circa del 25%.

### 3.4 Scaffold di Biosilicate® da *direct ink writing*

La stampa tramite *direct ink writing* del Biosilicate® non risponde a nessun obiettivo iniziale, ma è una prova per vedere se l'idea di creare un inchiostro mediante polvere di ceramico e legante sacrificale, come fatto per il vetro NEG, è attuabile anche con questo materiale. Sono stati stampati dei semplici reticoli tridimensionali con l'ugello da 0.016": la struttura stampata è visibile in § 2.3.4. Il trattamento termico è lo stesso utilizzato per il Biosilicate® stampato mediante DLP.

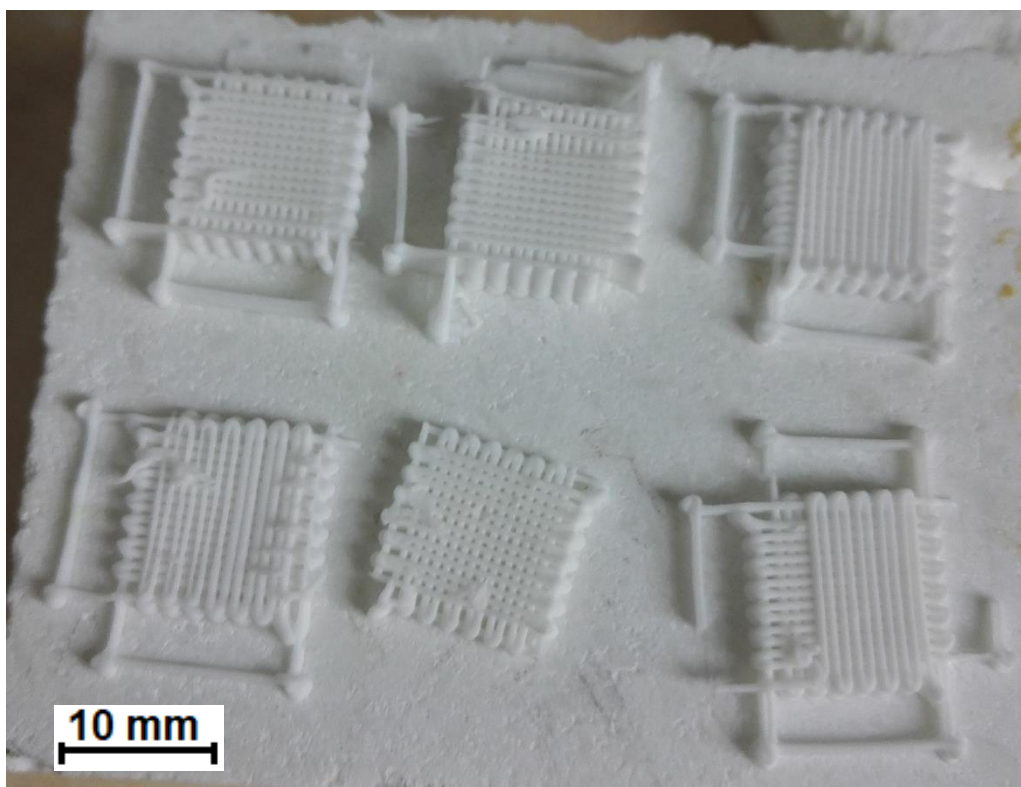


Figura 3.48: reticoli stampati mediante DIW dopo trattamento termico.

La figura 3.48 mostra alcuni dei reticoli stampati dopo aver subito il trattamento termico: i campioni sono ancora appoggiati sul refrattario in cui sono posizionati durante il trattamento termico.

I reticoli sono stati osservati al microscopio ottico e al microscopio elettronico a scansione per esaminare la continuità e integrità del reticolo; è stata indagata la vista dall'alto e la sezione.

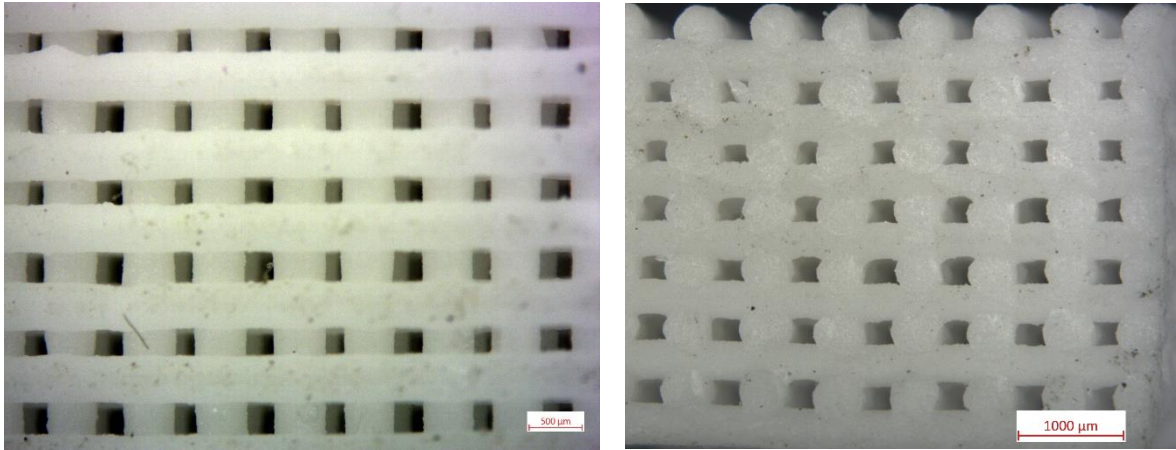


Figura 3.49: vista dall'alto (sinistra) e in sezione (destra) ottenute grazie al microscopio ottico.

Le immagini fornite dal microscopio ottico permettono di dare un primo giudizio positivo sui reticoli ottenuti: la struttura si presenta regolare, non ci sono discontinuità e soprattutto i filamenti hanno mantenuto la forma sia in fase di stampa che durante il trattamento termico.

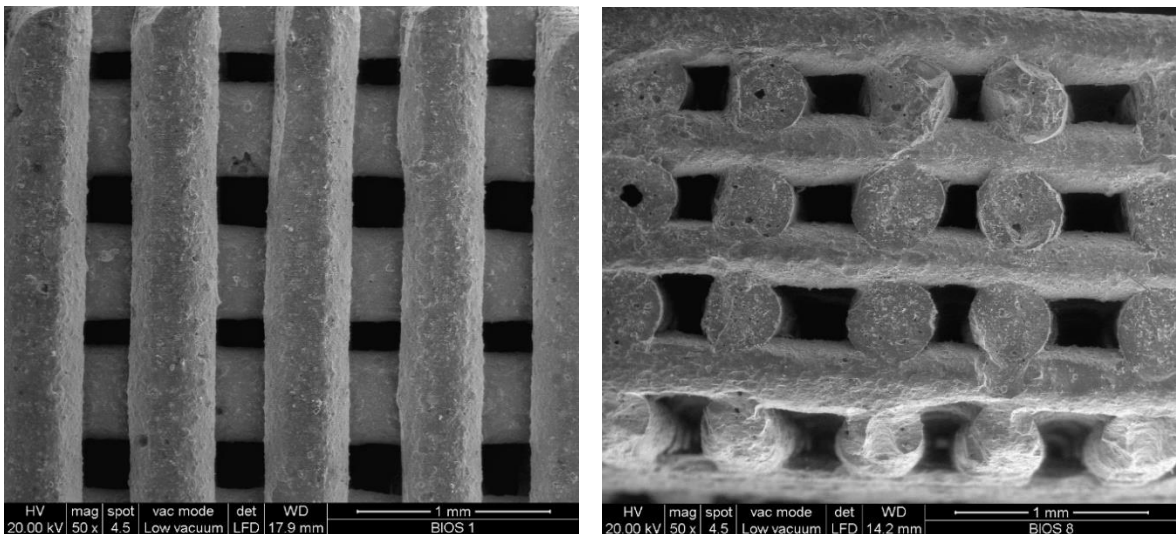


Figura 3.50: vista dall'alto (sinistra) e in sezione (destra) ottenute grazie al SEM.

Le micrografie acquisite grazie al microscopio elettronico a scansione confermano quanto detto grazie al microscopio ottico. La vista in sezione permette di aggiungere che tra i diversi *layer* c'è continuità strutturale.

I provini sono stati poi sottoposti a compressione ed è risultata una resistenza a compressione media di 6 MPa. La densità apparente degli *scaffold* è di  $2.61 \text{ g/cm}^3$ , mentre la densità vera è  $2.80 \text{ g/cm}^3$ . La porosità aperta media di questi scaffold è il 45% mentre la chiusa il 5%.

Queste micrografie confermano che è possibile stampare il Biosilicate<sup>®</sup>, mediante la tecnologia DIW, partendo da come materia prima una polvere precristallizzata di diametro circa 5  $\mu\text{m}$ . La chiave è formare un inchiostro che disponga della giusta viscosità per la fase di stampa, mediante un legante sacrificale che dovrà evaporare durante il trattamento termico.

# Conclusioni

La tecnologia di manifattura additiva adottata per la stampa degli *scaffold* sensibili alla presenza di gas è il *direct ink writing*. Il motivo è evitare le distorsioni tipiche della stampa tramite *digital light processing* causate dalla variazione dell'inchiostro durante la stampa. Il DIW assicura, inoltre, un miglior mantenimento della forma causato dall'impaccamento dell'inchiostro che passa attraverso l'ugello. Il materiale utilizzato è un alluminosilicato riciclato da dispositivi elettronici. La procedura sperimentale adottata, ossia quella che ha prodotto i risultati migliori nella sperimentazione preliminare, comprende l'utilizzo di un ugello di diametro 0.033" (0.838 mm) che produce un filamento abbastanza spesso da non soffrire i bruschi cambi di direzione dell'ugello. L'inchiostro è stato prodotto mescolando la polvere di vetro e un legante sacrificale e la proporzione è stata tarata al fine di avere una viscosità tale da permettere il passaggio attraverso l'ugello e dall'altro lato da non far collassare la struttura appena stampata. Un buon compromesso si è ottenuto col rapporto in peso di 77% polvere di vetro – 23% solvente. Il trattamento termico impiegato ha prima assolto il compito di *debinding* del legante sacrificale e poi di sinterizzazione. La sinterizzazione è stata effettuata a 925 °C per 1.5h: il risultato è uno *scaffold* sia esente da pori che da deformazioni e che presenta il requisito di trasparenza richiesto. Questo significa che la sinterizzazione ottenuta corrisponde agli obiettivi di puro flusso viscoso con mantenimento della forma. La struttura prodotta ha creato l'effetto mascherante desiderato sia impiegando 4 che 8 *layer* di filamenti. L'ultimo passo è stato quello di valutare la resistenza meccanica a flessione e compressione: per entrambi i casi eccede i 10 MPa.

La seconda parte di questa tesi ha riguardato la stampa di *scaffold* di biovetroc ceramiche. La tecnologia scelta in questo caso è il *digital light processing* in quanto la struttura adottata è il giroide di Schoen, una struttura tridimensionale caratterizzata da una porosità organizzata. Sono state stampate due geometrie diverse, nella prima il disegno presenta una porosità costante del 75%, mentre nel secondo la porosità varia dal 65% agli estremi fino al 85% al centro della barretta prodotta per la prova di flessione, la media è del 75%. Questa distribuzione del materiale è stata concepita per aumentare il modulo di resistenza a flessione per avere benefici nella prova di resistenza a flessione a 4 punti. L'inchiostro è stato prodotto unendo la polvere di vetro con una resina fotosensibile. I parametri di stampa da ottimizzare sono stati: la configurazione di stampa (orizzontale o verticale), lo spessore del *layer* e il tempo di esposizione ai raggi UV. La procedura è stata ottimizzata al fine di produrre delle barrette caratterizzate da continuità strutturale ed esenti da difetti. La procedura adottata è caratterizzata da una stampa con la barretta in orizzontale e lo spessore di *layer* di 100 µm, queste scelte sono state principalmente influenzate dalla volontà di ridurre il tempo di stampa

per limitare la degradazione dell'inchiostro. Dopo essere state stampate, le barrette sono state sottoposte a trattamento termico e in entrambi i casi la porosità risultante è di circa il 45% in media. Questo valore si discosta da quello del disegno in quanto per stampare un giroide esente da difetti come la discontinuità strutturale, si è dovuto incrementare il tempo di esposizione ai raggi UV, che però ha causato un ispessimento delle pareti del giroide. Infine, si è valutato l'incremento di resistenza delle barrette a porosità variabile rispetto a quelle a porosità costante. A fronte di un incremento teorico del 29%, dato tra il rapporto delle inerzie della sezione del disegno 3D, si è ottenuto un incremento del 19% per le barrette di wollastonite-diopside e del 18% per il Biosilicate<sup>®</sup>. Il risultato è incoraggiante anche se l'aumento è minore rispetto al teorico: il motivo può essere causato dal fatto che il giroide a porosità variabile richiederebbe dei tempi di esposizione diversificati per le zone con densità diverse, ossia le zone a porosità 85% richiederebbero più tempo dato lo spessore fine delle pareti, mentre per le zone a 65% sarebbe sufficiente un tempo minore per evitare qualche zona eccessivamente densificata.

Complessivamente, si può affermare che la manifattura additiva è applicabile ai materiali ceramici. In questa tesi si è applicata l'idea di unire il vetro di partenza, ridotto in polvere, assieme ad un legante sacrificale. Successivamente, il componente solido e denso è stato ottenuto grazie alla sinterizzazione. In questo modo si è potuto superare il fatto che i materiali ceramici presentino temperature di fusione e lavorazione molto alte. Interessante è il fatto che la sinterizzazione è stata applicata in tre casi sostanzialmente diversi. Nel primo obiettivo la sinterizzazione è avvenuta per puro flusso viscoso al fine di ottenere un componente trasparente. Nel secondo obiettivo il fine è stato ottenere delle vetroceramiche; le fasi wollastonite-diopside sono state ottenute mediante una sintercristallizzazione dove si è confermato quanto questo materiale sia adatto per ottenere una sinterizzazione con contemporanea cristallizzazione. Per quanto riguarda il Biosilicate<sup>®</sup>, la polvere di partenza era precristallizzata, di conseguenza la densificazione è stata ottenuta grazie alla frazione amorfa residua.



# Appendice A

## Esempio di g-code per la stampa DIW

Viene si seguito riportato un esempio di g-code utilizzato per la stampa mediante *Direct Ink Writing* dello scaffold in figura A.1. Il diametro di ugello per cui è stato utilizzato questo g-code è 0.033” e lo scaffold è composto da 4 piani.

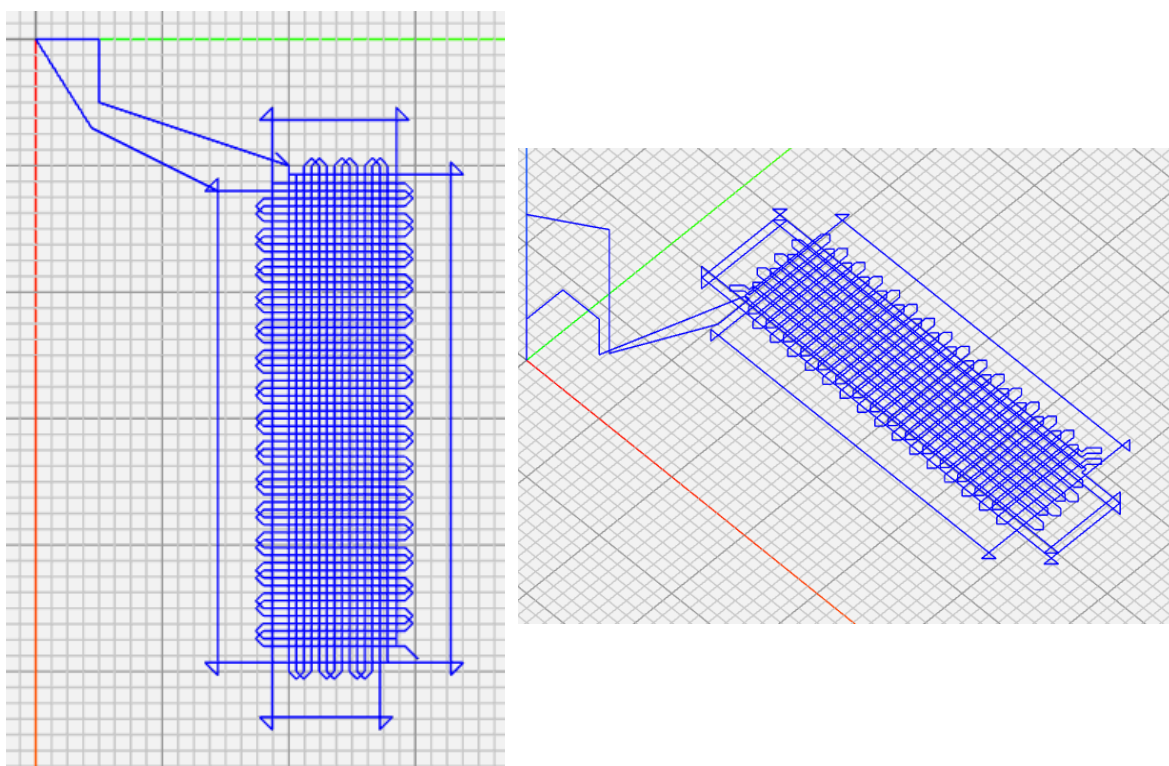


Figura A.1: immagine del reticolo di cui è riportato il g-code.

N10	G21	N130	G1 X-40	N260	G1 X-0.6 Y0.6
N20	G28 X0 Y0	N140	G1 X-0.6 Y0.6	N270	G1 X0.6 Y0.6
N30	G90	N150	G1 X0.6 Y0.6	N280	G1 X40
N40	G1 Z5 F 3000	N160	G1 X40	N290	G1 X3.6
N50	G1 X0 Y5	N170	G1 X0.6 Y0.6	N300	G1 X1
N60	G1 X5 Y5	N180	G1 X-0.6 Y0.6	N310	G1 X-1 Y1
N70	G1 Z0.67	N190	G1 X-40	N320	G1 Y-1
N80	G91	N200	G1 X-0.6 Y0.6	N330	G1 Y-8.5
N90	G1 X5 Y15 F500	N210	G1 X0.6 Y0.6	N340	G1 Y-1
N100	G1 X40	N220	G1 X40	N350	G1 X1 Y1
N110	G1 X0.6 Y0.6	N230	G1 X0.6 Y0.6	N360	G1 X-1
N120	G1 X-0.6 Y0.6	N240	G1 X-0.6 Y0.6	N370	G1 X-47.2

N380	G1 X-1	N830	G1 Y11.2	N1280	G1 Y-11.2
N390	G1 X1 Y-1	N840	G1 X-0.6 Y0.6	N1290	G1 X-0.6 Y-0.6
N400	G1 Y1	N850	G1 X-0.6 Y-0.6	N1300	G1 X-0.6 Y0.6
N410	G1 Y9.8	N860	G1 Y-11.2	N1310	G1 Y11.2
N420	G1 Y1	N870	G1 X-0.6 Y-0.6	N1320	G1 X-0.6 Y0.6
N430	G1 X-1 Y-1	N880	G1 X-0.6 Y0.6	N1330	G1 X-0.6 Y-0.6
N440	G1 X1	N890	G1 Y11.2	N1340	G1 Y-11.2
N450	G1 X41.6	N900	G1 X-0.6 Y0.6	N1350	G1 X-0.6 Y-0.6
N460	G1 Y0.7	N910	G1 X-0.6 Y-0.6	N1360	G1 X-0.6 Y0.6
N470	G1 X1 Y1	N920	G1 Y-11.2	N1370	G1 Y11.2
N480	G1 Z0.67 F500	N930	G1 X-0.6 Y-0.6	N1380	G1 X-0.6 Y0.6
N490	G1 X-1 Y-1	N940	G1 X-0.6 Y0.6	N1390	G1 X-0.6 Y-0.6
N500	G1 Y-11.2	N950	G1 Y11.2	N1400	G1 Y-11.2
N510	G1 X-0.6 Y-0.6	N960	G1 X-0.6 Y0.6	N1410	G1 Y-3.6
N520	G1 X-0.6 Y0.6	N970	G1 X-0.6 Y-0.6	N1420	G1 Y-1
N530	G1 Y11.2	N980	G1 Y-11.2	N1430	G1 X-1 Y1
N540	G1 X-0.6 Y0.6	N990	G1 X-0.6 Y-0.6	N1440	G1 X1
N550	G1 X-0.6 Y-0.6	N1000	G1 X-0.6 Y0.6	N1450	G1 X37.3
N560	G1 Y-11.2	N1010	G1 Y11.2	N1460	G1 X1
N570	G1 X-0.6 Y-0.6	N1020	G1 X-0.6 Y0.6	N1470	G1 X-1 Y-1
N580	G1 X-0.6 Y0.6	N1030	G1 X-0.6 Y-0.6	N1480	G1 Y1
N590	G1 Y11.2	N1040	G1 Y-11.2	N1490	G1 Y18.4
N600	G1 X-0.6 Y0.6	N1050	G1 X-0.6 Y-0.6	N1500	G1 Y1
N610	G1 X-0.6 Y-0.6	N1060	G1 X-0.6 Y0.6	N1510	G1 X1 Y-1
N620	G1 Y-11.2	N1070	G1 Y11.2	N1520	G1 X-1
N630	G1 X-0.6 Y-0.6	N1080	G1 X-0.6 Y0.6	N1530	G1 X-38.6
N640	G1 X-0.6 Y0.6	N1090	G1 X-0.6 Y-0.6	N1540	G1 X-1
N650	G1 Y11.2	N1100	G1 Y-11.2	N1550	G1 X1 Y1
N660	G1 X-0.6 Y0.6	N1110	G1 X-0.6 Y-0.6	N1560	G1 Y-1
N670	G1 X-0.6 Y-0.6	N1120	G1 X-0.6 Y0.6	N1570	G1 Y-12.8
N680	G1 Y-11.2	N1130	G1 Y11.2	N1580	G1 X-0.7
N690	G1 X-0.6 Y-0.6	N1140	G1 X-0.6 Y0.6	N1590	G1 X-1 Y-1
N700	G1 X-0.6 Y0.6	N1150	G1 X-0.6 Y-0.6	N1600	G1 Z0.67 F500
N710	G1 Y11.2	N1160	G1 Y-11.2	N1610	G1 X1 Y1
N720	G1 X-0.6 Y0.6	N1170	G1 X-0.6 Y-0.6	N1620	G1 X0.7
N730	G1 X-0.6 Y-0.6	N1180	G1 X-0.6 Y0.6	N1630	G1 Y0.6
N740	G1 Y-11.2	N1190	G1 Y11.2	N1640	G1 X39.3
N750	G1 X-0.6 Y-0.6	N1200	G1 X-0.6 Y0.6	N1650	G1 X0.6 Y0.6
N760	G1 X-0.6 Y0.6	N1210	G1 X-0.6 Y-0.6	N1660	G1 X-0.6 Y0.6
N770	G1 Y11.2	N1220	G1 Y-11.2	N1670	G1 X-40
N780	G1 X-0.6 Y0.6	N1230	G1 X-0.6 Y-0.6	N1680	G1 X-0.6 Y0.6
N790	G1 X-0.6 Y-0.6	N1240	G1 X-0.6 Y0.6	N1690	G1 X0.6 Y0.6
N800	G1 Y-11.2	N1250	G1 Y11.2	N1700	G1 X40
N810	G1 X-0.6 Y-0.6	N1260	G1 X-0.6 Y0.6	N1710	G1 X0.6 Y0.6
N820	G1 X-0.6 Y0.6	N1270	G1 X-0.6 Y-0.6	N1720	G1 X-0.6 Y0.6

N1730	G1 X-40	N2180	G1 X-0.6 Y-0.6	N2630	G1 X-0.6 Y0.6
N1740	G1 X-0.6 Y0.6	N2190	G1 Y-11.2	N2640	G1 Y11.2
N1750	G1 X0.6 Y0.6	N2200	G1 X-0.6 Y-0.6	N2650	G1 X-0.6 Y0.6
N1760	G1 X40	N2210	G1 X-0.6 Y0.6	N2660	G1 X-0.6 Y-0.6
N1770	G1 X0.6 Y0.6	N2220	G1 Y11.2	N2670	G1 Y-11.2
N1780	G1 X-0.6 Y0.6	N2230	G1 X-0.6 Y0.6	N2680	G1 X-0.6 Y-0.6
N1790	G1 X-40	N2240	G1 X-0.6 Y-0.6	N2690	G1 X-0.6 Y0.6
N1800	G1 X-0.6 Y0.6	N2250	G1 Y-11.2	N2700	G1 Y11.2
N1810	G1 X0.6 Y0.6	N2260	G1 X-0.6 Y-0.6	N2710	G1 X-0.6 Y0.6
N1820	G1 X39.3	N2270	G1 X-0.6 Y0.6	N2720	G1 X-0.6 Y-0.6
N1830	G1 X0.7	N2280	G1 Y11.2	N2730	G1 Y-11.2
N1840	G1 X3.6	N2290	G1 X-0.6 Y0.6	N2740	G1 X-0.6 Y-0.6
N1850	G1 X-1 Y1	N2300	G1 X-0.6 Y-0.6	N2750	G1 X-0.6 Y0.6
N1860	G1 Y-1	N2310	G1 Y-11.2	N2760	G1 Y11.2
N1870	G1 Y-8.5	N2320	G1 X-0.6 Y-0.6	N2770	G1 X-0.6 Y0.6
N1880	G1 Y-1	N2330	G1 X-0.6 Y0.6	N2780	G1 X-0.6 Y-0.6
N1890	G1 X1 Y1	N2340	G1 Y11.2	N2790	G1 Y-11.2
N1900	G1 X-1	N2350	G1 X-0.6 Y0.6	N2800	G1 X-0.6 Y-0.6
N1910	G1 X-47.2	N2360	G1 X-0.6 Y-0.6	N2810	G1 X-0.6 Y0.6
N1920	G1 X-1	N2370	G1 Y-11.2	N2820	G1 Y11.2
N1930	G1 X1 Y-1	N2380	G1 X-0.6 Y-0.6	N2830	G1 X-0.6 Y0.6
N1940	G1 Y1	N2390	G1 X-0.6 Y0.6	N2840	G1 X-0.6 Y-0.6
N1950	G1 Y9.8	N2400	G1 Y11.2	N2850	G1 Y-11.2
N1960	G1 Y1	N2410	G1 X-0.6 Y0.6	N2860	G1 X-0.6 Y-0.6
N1970	G1 X-1 Y-1	N2420	G1 X-0.6 Y-0.6	N2870	G1 X-0.6 Y0.6
N1980	G1 X1	N2430	G1 Y-11.2	N2880	G1 Y11.2
N1990	G1 X41.6	N2440	G1 X-0.6 Y-0.6	N2890	G1 X-0.6 Y0.6
N2000	G1 Y0.7	N2450	G1 X-0.6 Y0.6	N2900	G1 X-0.6 Y-0.6
N2010	G1 X1 Y1	N2460	G1 Y11.2	N2910	G1 Y-10.5
N2020	G1 X-1 Y-1	N2470	G1 X-0.6 Y0.6	N2920	G1 X0.6
N2030	G1 Y-0.7	N2480	G1 X-0.6 Y-0.6	N2930	G1 Y-0.7
N2040	G1 Y-10.5	N2490	G1 Y-11.2	N2940	G1 Y-3.6
N2050	G1 X-0.6 Y0.6	N2500	G1 X-0.6 Y-0.6	N2950	G1 X-5 Y-10
N2060	G1 X-0.6 Y0.6	N2510	G1 X-0.6 Y0.6	N2960	G1 Z15
N2070	G1 X-0.6 Y-0.6	N2520	G1 Y11.2	N2970	G90
N2080	G1 X-0.6 Y-0.6	N2530	G1 X-0.6 Y0.6	N2980	G28 X0 Y0
N2090	G1 X-0.6 Y0.6	N2540	G1 X-0.6 Y-0.6	N2990	M84
N2100	G1 Y11.2	N2550	G1 Y-11.2		
N2110	G1 X-0.6 Y0.6	N2560	G1 X-0.6 Y-0.6		
N2120	G1 X-0.6 Y-0.6	N2570	G1 X-0.6 Y0.6		
N2130	G1 Y-11.2	N2580	G1 Y11.2		
N2140	G1 X-0.6 Y-0.6	N2590	G1 X-0.6 Y0.6		
N2150	G1 X-0.6 Y0.6	N2600	G1 X-0.6 Y-0.6		
N2160	G1 Y11.2	N2610	G1 Y-11.2		
N2170	G1 X-0.6 Y0.6	N2620	G1 X-0.6 Y-0.6		



# Bibliografia

- [1] Sturaro et al., ACS Applied Materials and Interfaces 44 (2016) 30440.
- [2] Arish Dasan et al., Additive manufacturing of porous/transparent glass scaffolds, conferenza Torino 2019.
- [3] A. Ray, A.N. Tiwari, Compaction and sintering behaviour of glass-alumina composites, Materials Chemistry and Physics, 2001, 67, 220-25.
- [4] Eqtesadi et al., A simple recipe for direct writing complex 45S5 Bioglasss 3D scaffolds, Mater. Lett. 93 (2013) 68–71.
- [5] Eqtesadi et al., Robocasting of 45S5 bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering, Journal of the European Ceramic Society 34 (2014) 107 – 118.
- [6] Lavern T. Nyamutswa et al., Proof of Concept for Light Conducting Membrane Substrate for UV-Activated Photocatalysis as an Alternative to Chemical Cleaning, Membranes 2018, 8, 122.
- [7] Johanna Schmidt, Hamada Elsayed, Enrico Bernardo, Paolo Colombo. Digital light processing of wollastonite-diopside glass-ceramic complex structures. Journal of the European Ceramic Society 38 (2018) 4580-4584.
- [8] S. Padilla, S. Sánchez-Salcedo, M. Vallet-Regí, Bioactive glass as precursor of designed-architecture scaffolds for tissue engineering, J. Biomed. Mater. Res. A 81A (1) (2007) 224–232.
- [9] Elsayed et al., Comparative analysis of wollastonite-diopside glass-ceramic structures fabricated via stereo-lithography. Adv. Eng. Mater. 2019, 801160.
- [10] Kapfer et al., Minimal surface scaffold designs for tissue engineering. Biomaterials 32 (2011) 6875-6882.
- [11] Tripathi, Shukla. Triply periodic minimal surface based geometry design of bio-scaffolds. 2017 International Conference on Advances in Mechanical, Industrial, Automation and Management Systems (AMIAMS).

- [12] Savio et al. Geometric Modeling of Cellular Materials for Additive Manufacturing in Biomedical Field: A Review. Hindawi Applied Bionics and Biomechanics, Volume 2018.
- [13] Schoen, Alan H. (1970). Infinite periodic minimal surfaces without self-intersections.
- [14] Abueidda et al., Mechanical properties of 3D printed polymeric Gyroid cellular structures: Experimental and finite element study. Materials and Design 165 (2019) 107597.
- [15] F. Melchels, K. Bertoldi, R. Gabbriellini, A. Velders, J. Feijen e D. Grijpma, Mathematically defined tissue engineering scaffold architectures prepared by stereolithography, Biomaterials, n. 31 (2010), 6909-6916.
- [16] Castro APG, Ruben RB, Pinheiro J, Gonçalves S, Guedes JM, Fernandes PR. 2019. Numerical and Experimental Evaluation of TPMS Gyroid Scaffolds for Bone Tissue Engineering. Comput. Methods Biomech. Biomed. Engin.
- [17] Lei Yang, Chunze Yan, Yusheng Shi. Fracture Mechanism Analysis of Schoen Gyroid Cellular Structures Manufactured by Selective Laser Melting. Solid Freeform Fabrication 2017: Proceedings of the 28th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference 2319-2325.
- [18] Yáñez et al., Compressive behaviour of gyroid lattice structures for human cancellous bone implant applications, Materials Science and Engineering C 68 (2016) 445–448.
- [19] Maskery et al., Insights into the mechanical properties of several triply periodic minimal surface lattice structures made by polymer additive manufacturing, Polymer 152 (2018) 62-71.
- [20] Yang et al., Continuous graded Gyroid cellular structures fabricated by selective laser melting: Design, manufacturing and mechanical properties, Materials and Design 162 (2019) 394–404.
- [21] A. Mazzer, Confronto topologico di scaffolds in materiali bioceramici realizzati attraverso tecniche di manifattura additiva. Tesi magistrale Università degli Studi di Padova, 2019.
- [22] A. Dalle Vedove. Materiali vetroceramici cellulari da miscele di rifiuti industriali. Tesi Università degli Studi di Padova, 2019.
- [23] E. Bernardo, Dispense del corso Materiali Non Metallici e criteri di selezione dei materiali, 2017-2018, Università degli studi di Padova.

- [24] E. Bernardo, Waste-Derived Glass-Ceramics, Conference GlaCERCo School, Turin – November 19th-21st, 2012.
- [25] M. Pinton, Schiume vetroceramiche bioattive da gel casting inorganico e sinter-cristallizzazione. Tesi magistrale Università degli Studi di Padova, 2017.
- [26] Glass Reactive Sintering. Acacio Rincón Romero, Hamada Elsayed, Jozef Kraxner, Enrico Bernardo. In Press (2019).
- [27] Müller R, Zanotto ED, Fokin VM, Surface crystallization of silicate glasses: nucleation sites and kinetics. *Non-Cryst Sol* 274:208-231(2000).
- [28] Prado MO and Zanotto ED, Glass sintering with concurrent crystallization. *C R Chimie* 5: 773-786(2002).
- [29] H. Elsayed, A. Zocca , J. Schmidt, J. Gunster, P. Colombo e E. Bernardo, Bioactive glass-ceramic scaffolds by additive manufacturing and sinter-crystallization of fine glass powders., *J. Mater. Res.*, vol. 33, n. 14, 2018.
- [30] E. Bernardo, G. Scarinci , E. Edme, Michon U. e N. Planty, Fast-sintered gehlenite glass-ceramics from plasma-vitrified municipal solid waste incinerator fly ashes, *J. Am. Ceram. Soc.*, n. 92, p. 528, 2009.
- [31] P. Rebesan, Stampa 3D di materiali vetro-ceramici bioattivi, Tesi magistrale Università degli Studi di Padova, 2017.
- [32] L. Hench, L. Larry e J. Wilson , *An Introduction to Bioceramics II*, Imperial College Press, 2013.
- [33] Hench LL. The story of bioglass. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2006;17:967–78.
- [34] H. Elsayed et al., Biosilicate® scaffolds produced by 3D-printing and direct foaming using preceramic polymers. *J. Am. Ceram. Soc.*, n. 102, 1010-1020, 2018.
- [35] C. Crovace et al., Biosilicate® — A multipurpose, highly bioactive glass-ceramic. In vitro, in vivo and clinical trials. *Journal of Non-Crystalline Solids* 432 (2016) 90–110.
- [36] K. Lin et al., Study of the mechanical property and vitrobiocompatibility of CaSiO<sub>3</sub> ceramics, *Ceram. Int.*, n. 31, pp. 323-326, 2005
- [37] M.A. Sainz, P. Pena, S. Serena, A. Caballero. Influence of design on bioactivity of novel CaSiO<sub>3</sub>–CaMg(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bioceramics: In vitro simulated body fluid test and thermodynamic simulation. *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 2797–2807.
- [38] C. Fontana. Materiali vetroceramici innovative da polimeri preceramici e filler vetrosi. Tesi magistrale Università degli Studi di Padova, 2017.

- [39] Zocca, A.; Colombo, P.; Gomes, C. M.; Günster, J. G. (2015). Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities. *Am. Ceram. Soc.*,98, 1983-2001
- [40] Ferry P.W. MelchelsJan FeijenDirk W. Grijpma. A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering. *Biomaterials* 31 (2010) 6121-6130.
- [41] Mazzoldi, Nigro, Voci. *Elementi di fisica - Elettromagnetismo e onde*, EdiSES 2008.
- [42] G. Savio, R. Meneghello e G. Concheri, Design of variable thickness triply periodic surfaces for additive manufacturing, *Progress in Additive manufacturing*, pp. 1-10, 2019.
- [43] ASTM, Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, C1161-13.
- [44] Secchi. *Dispense dal corso Meccanica dei solidi*. Università degli studi di Padova, 2016.
- [45] G. Fanti. *Teoria e pratica della misurazione*. Libreria Progetto Padova, 2018.



# Ringraziamenti

Inizialmente, vorrei ringraziare il Professor Enrico Bernardo che mi ha permesso di lavorare a questo progetto davvero interessante e che mi ha sempre accolto nel suo ufficio per fornirmi una spiegazione o un punto di vista qualunque fosse il mio dubbio o l'ostacolo incontrato. Allo stesso modo, vorrei ringraziare il Dott. Hamada Elsayed, soprattutto per il supporto e gli insegnamenti dal punto di vista sperimentale.

Ringrazio, inoltre, tutti i miei amici con i quali ho condiviso e condividerò tante bellissime esperienze al di fuori di lavoro e università.

Ringrazio tutte le persone che ho incontrato durante questi anni di studio e con le quali ho condiviso un pensiero od una idea.

Ringrazio la mia famiglia e tutti i miei parenti che sempre mi hanno supportato in questo lungo percorso.

L'ultimo ringraziamento, ed il più sentito, va a colei con cui ho condiviso tutte le mie gioie e fatiche e che mi ha sempre convinto e ricordato di puntare in alto: grazie Denise!