



Università degli studi di Padova

Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Triennale in
Ingegneria Meccanica e Meccatronica

STUDIO DEL 3D PRINTING DI MATERIALI CERAMICI
Study of 3D printing of ceramic materials

RELATORE: CH.MO PROF. Enrico Bernardo
LAUREANDO: Matteo Testolin

ANNO ACCADEMICO: 2013/2014

INDICE

INTRODUZIONE.....	4
1.CAPITOLO 1-Processo di 3DP tradizionale su ceramici	7
1.1.Descrizione generale del processo.....	7
1.2.Stampa 3D su componenti strutturali ad alta densità.....	8
1.2.1.Introduzione generale.....	8
1.2.2.Procedura di processo.....	9
1.2.3.Considerazioni di fine processo.....	11
1.2.3.1.Caratteristiche della polvere.....	11
1.2.3.2.Caratteristiche del legante.....	12
1.2.3.3.Processo di isopressatura.....	13
1.2.3.4.Deformazione anisotropa dopo la cottura.....	13
1.3.Esempio di 3DP per formare leghe SMA.....	14
1.3.1.Struttura a maglia fine in TiNiHf.....	14
1.3.2.Progetto digitale CAD.....	15
1.3.3.Parametri utilizzati durante il processo.....	15
2.CAPITOLO 2-Processo di Slurry-Based 3DP su ceramici.....	17
2.1.Introduzione generale.....	17
2.2.Descrizione generale del processo di S-3DP.....	18
2.3.Descrizione del substrato costituente il letto di polvere.....	19
2.3.1.Caratteristiche del substrato.....	19
2.3.1.1.Microstruttura del letto dei polvere.....	19
2.3.1.2.Eventuale presenza di pori nel materiale stampato.....	21
2.3.2.Caratteristiche del processo di deposizione del substrato (fusione di linea).....	21
2.3.2.1.Colaggio dell'impasto di polvere.....	21
2.3.2.2.Percorso di deposizione del substrato di polvere.....	22
2.3.3.Altezza del singolo strato stampato.....	23
2.4.Caratteristiche del legante.....	24
2.4.1.Selezione del legante.....	24
2.4.2.Interazione tra legante e substrato.....	25
2.4.3.Larghezza della linea di stampa in processi CJ Printing e DoD Printing.....	26

2.5.Finitura superficiale dell'elemento finale.....	28
2.5.1.Rugosità superficiale riferita alle superfici orizzontali.....	28
2.5.2.Rugosità superficiale riferita alle superfici laterali.....	30
2.6.Immagini di componenti presi come esempi illustrativi.....	31
3.CAPITOLO 3-Processo di 3DP-indiretto.....	32
3.1.Introduzione.....	32
3.2.Processo di 3DP-indiretto.....	33
3.2.1.Progettazione e fabbricazione dello stampo.....	33
3.2.2.Processo di fusione nello stampo.....	33
3.2.3.Rimozione dello stampo e degli agenti porogeni.....	34
3.2.4.Dopo il processo di formatura.....	34
3.3.Discussione dei risultati.....	34
4.CAPITOLO 4-Scrittura diretta di materiali ceramici	
per la produzione di strutture 3D.....	38
4.1.Introduzione.....	38
4.2.Principi di progettazione.....	40
4.3.Processo di deposizione del filamento.....	41
4.3.1.Principali tipologie di uscita del materiale.....	41
4.3.2.Metodologia del processo di estrusione.....	42
4.4.Reologia del materiale del filamento e solidificazione.....	43
4.4.1.Caso riguardante tecnologia di robocasting.....	43
4.4.1.1.Caratteristiche del gel utilizzato.....	43
4.4.1.2.Proprietà del gel in relazione alle forze interparticellari..	44
4.4.2.Caso riguardante processi di FDC.....	45
4.5.Percorsi/geometrie di deposizione.....	46
4.5.1.Tipologie di riempimento.....	46
4.5.2.Problematiche durante la deposizione.....	46
4.5.2.1.Problemi legati alla quantità di materiale deposto.....	46
4.5.2.2.Problemi legati al percorso di deposizione.....	47
4.5.2.3.Problemi legati alla sovrapposizione degli strati.....	48
4.6.Processi consecutivi alla fase di deposizione.....	50
4.7.Processo FDMC come sviluppo della tecnologia FDC.....	51
4.7.1.Introduzione.....	51
4.7.2.Descrizione del processo FDMC.....	52

4.7.3.Sistema hardware.....	53
4.7.4.Esempi di fabbricazione del processo FDMC.....	54
5.CAPITOLO 5-Sinterizzazione laser selettiva (processo indiretto)..	56
6.CAPITOLO 6-Approfondimento sulla fase di stampa del legante (ink-jet) e sull'ambito grafico.....	59
6.1.Inchiostro ceramico.....	59
6.1.1.Proprietà dell'inchiostro ceramico.....	59
6.1.1.1.Dimensioni dei granelli di polvere.....	59
6.1.1.2.Caratteristiche della sospensione.....	60
6.1.2.Rapporto di Ohnesorge.....	60
6.1.3.Altri limiti oltre al rapporto di Ohnesorge.....	62
6.2.Processo di deposizione dell'inchiostro ceramico.....	63
6.2.1.Impatto della goccia, diffusione ed essiccazione.....	63
6.2.1.1.Aspetti generali.....	63
6.2.1.2.Impatto e diffusione.....	64
6.2.1.3.Evaporazione/essiccazione.....	65
6.2.2.Caratteristiche della linea solida stampata.....	66
6.2.2.1.Parametri spaziali relazionati alla goccia di inchiostro e alla linea stampata.....	66
6.2.2.2.Variazione della linea stampata al variare del passo goccia-goccia.....	67
6.2.2.3.Criteri per ottenere linee stabili.....	68
6.2.3.Controllo dei fenomeni di espulsione della stampante.....	70
6.3.Essiccazione della goccia e colorazione a macchia di caffè.....	71
6.3.1.Cause correlate al processo di colorazione a macchia di caffè....	71
6.3.2.Metodi per contrastare la colorazione a macchia.....	72
6.3.3.Numero di Marangoni per stimare il processo di essiccazione.....	73
CONCLUSIONI.....	75
BIBLIOGRAFIA.....	76

INTRODUZIONE

I processi di stampa tridimensionale (3DP) sono stati studiati, negli ultimi decenni, come strumenti per la produzione additiva di componenti 3D in ceramico.

Esistono ora numerose tecniche di "freeforming fabrication" che permettono la realizzazione di prototipi e/o veri e propri oggetti; essi consistono nella deposizione di materiale ceramico, strato per strato, sulla base di una progettazione al computer basata su tecnologia CAD.

Mediante semplici variazioni di progetto all'interno dei file CAD, è possibile ottenere una variazione delle geometrie del componente in esame, tutto questo senza un eccessivo dispendio di tempo e risorse.

Questa tecnica è quindi molto efficace per la realizzazione di prototipi con geometrie molto particolari o elementi di dimensioni contenute.

In particolare una netta distinzione va fatta tra: processi di stampa diretti, e processi di stampa indiretti.

I primi rappresentano quei procedimenti di stampa che depositano direttamente il materiale, in modo da creare elementi che possiedono fin da subito le caratteristiche finali richieste. (tecniche di questo tipo sono ad esempio processi di robocasting e processi di "fused deposition molding"-FDM).

Il secondo caso coinvolge quei processi che non comportano fin da subito, con un'unica fase, la formazione dell'elemento finale; esistono, in dettaglio, due casistiche di stampaggio indiretto: una mediante l'utilizzo di stampi, in cui vado a creare il negativo dell'elemento da produrre, e l'altra rappresenta il caso del 3DP, che si basa sulla deposizione di un legante che va a densificare, in modo selettivo una regione di polvere di ogni singolo strato. (tecniche di questo tipo sono ad esempio processi di 3DP, 3DP-indiretto, sinterizzazione laser selettiva SLS).

Tecniche di proto tipizzazione, tutt'oggi molto valide e utilizzate, come la stereo litografia e la sinterizzazione laser selettiva, sono caratterizzate, nell'ambito dei ceramici, da una definizione che arriva a 150µm, e non permettono di deporre nello stesso strato tipi differenti di materiale, soprattutto a livello grafico.

Al contrario, il processo di stampa 3D a getti di inchiostro apre le porte a scenari del tutto nuovi.

Infatti, tale processo consiste nel collocare una serie di micro goccioline di ceramico in sospensione, in ciascuno strato che comporrà l'elemento solido; questa deposizione di

materiale è resa possibile da una serie di ugelli che operano in sincronia per realizzare il singolo strato.

Grazie a questo processo è quindi possibile, controllando l'espulsione della singola goccia, migliorare la risoluzione di stampa e, poiché ogni singolo strato è costruito dall'azione di più teste mobili in grado di espellere inchiostro, collocare materiali differenti nel singolo layer.

Per questo ultimo motivo, e grazie alla sua elevata risoluzione, il processo di stampa 3D a getti di inchiostro ha trovato negli ultimi anni una valida applicazione nella produzione di sofisticati dispositivi microelettronici che integrano componenti metallici (es. microattuatori o sensori...).

CAPITOLO 1

Processo di 3DP tradizionale su ceramici

1.1.Descrizione generale del processo

Dalla metà degli anni novanta, sono emerse varie tecnologie per la formatura di materiali avanzati, con geometrie anche molto intricate, basati su un sistema di controllo digitale.

Il processo di stampa tridimensionale (3DP) è una tecnica unica, che consente di stampare complesse strutture 3D, difficilmente producibili con altri mezzi, per fini di proto tipizzazione rapida, con l'obbiettivo di creare dei prototipi.

Durante il processo di stampa 3D il modello solido raffigurante il componente da produrre, viene suddiviso in una serie di strati bidimensionali, i quali, accostati uno sopra l'altro daranno vita al pezzo in 3D. Conseguentemente il file porzione che rappresenta ogni singolo strato è ulteriormente formulato in una serie di comandi ed istruzioni che controllano il movimento degli organi per la stampa.

L'apporto di materiale che costituirà la matrice del nostro oggetto è effettuato attraverso l'utilizzo di rulli controrotanti: il materiale di base si diffonde, sottoforma di polvere dispersa da tali rulli, su una piattaforma di costruzione all'interno di una scatola di compilazione.

Grazie alla tecnologia a getto di vernice, una testina della stampante, è incaricata di produrre dei getti di fluido contenenti una matrice di legante. Nello strato di polvere, vengono quindi a depositarsi delle goccioline di legante fluido secondo le istruzioni digitali date per quel relativo strato bidimensionale ricavato dal modello solido.

Successivamente, la piattaforma di costruzione avanza verso il basso di uno spessore ben controllato, e viene apportato un nuovo strato di polvere, che sarà poi stampato dalla testina della stampante, secondo il meccanismo citato in precedenza.

Questa procedura viene ripetuta strato dopo strato, fino a quando il componente tridimensionale è completato.

Dopo che la parte tridimensionale è stata stampata, le particelle di polvere sono tenute assieme dal legante depositato, a questo punto è possibile rimuovere la polvere in eccesso (che non è stata stampata).

Tuttavia, le strutture stampate in questo modo, non sono ancora abbastanza forti da essere direttamente utilizzate, ma devono essere sinterizzate per densificare la matrice.

Il processo di stampa tridimensionale ha dimostrato la capacità di fabbricare parti di un'ampia varietà di materiali, tra cui ceramiche, metalli, polimeri; e di poter realizzare una serie di geometrie uniche. Tuttavia, è ancora necessario un lavoro sostanziale per esplorare le dimensioni caratteristiche minime che possono essere stampate e la capacità di formare strutture sempre più complesse; questo principalmente perché le dimensioni caratteristiche minime, e l'integrità delle strutture sono influenzate da numerosi fattori, come la dimensione delle gocce di legante e lo spessore dello strato di stampa.

In figura (1) è mostrata la sequenza generale di eventi che portano alla creazione del verde del componente stampato attraverso il processo di 3DP.

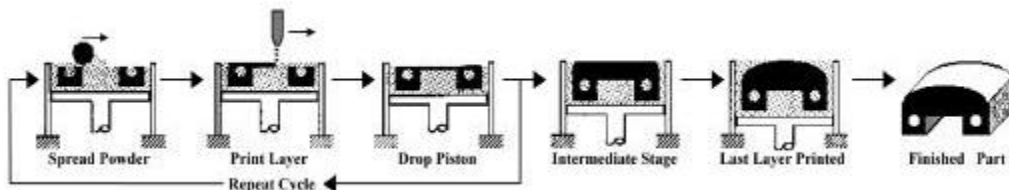


Figura (1). Sequenza schematica del processo di stampa

1.2. Stampa 3D su componenti strutturali ad alta densità

1.2.1. Introduzione generale

La stampa 3D, come già detto in precedenza, crea oggetti solidi a partire da una rappresentazione CAD, che controlla il processo di legame selettivo tra polveri ceramiche o di metallo, e la stampa vera e propria di goccioline di legante. Se in origine, tale tecnologia si è sviluppata come strumento di proto tipizzazione rapida, ha preso sempre più piede l'idea di ottenere il prodotto vero e proprio mediante questa tecnologia.

In linea di principio, il controllo simultaneo della micro e macrostruttura del componente può essere ottenuto variando la quantità e la composizione di legante, in relazione al tipo di substrato e alle sue caratteristiche.

Così, la composizione e la porosità possono variare da punto a punto, nel file CAD originale, e nel componente finale, secondo una scelta specifica.

Nel caso di processi di 3DP con materiali ceramici, è necessario l'utilizzo di polvere ceramica micrometrica al fine di innalzare il più possibile la densità del materiale, e

avere una migliore precisione dimensionale (ideale sarebbe una densità del verde dell'ordine del 60%).

La presenza di polveri quanto più fine possibile, pongono una serie di problematiche, legate al processo di deposizione del letto di polveri ceramiche.

In particolare risulta difficile far diffondere in modo omogeneo e privo di difetti le polveri nano metriche attraverso dei pistoni (uno strato di polveri non regolare porta alla formazione, una volta avvenuta la sinterizzazione, a materiali con una struttura non del tutto ottimale), in quanto l'elevata area superficiale che le coinvolge porta ad un innalzamento del minimo energetico, e a conseguenti forze coesive responsabili di poca fluidità e regolarità nella diffusione delle polveri e del legante.

Per superare tali difficoltà è stata studiata la tecnica denominata "press-rolling" che consiste nel disperdere le polveri, all'inizio in uno stato non troppo compattato, mediante un rullo rotante, che depone strati molto fini e regolari.

Per poter innalzare la densità del verde, prima del processo di sinterizzazione sono state studiate dei processi in grado di innalzare isostaticamente la pressione del componente al fine di aumentarne la densità.

Uno dei vantaggi dell'uso di un processo di 3DP rispetto ad altri procedimenti che fanno uso di polveri ceramiche e leganti, come avviene nello stampaggio in polvere ad iniezione, è che è necessaria una quantità di legante minore rispetto agli altri metodi, in quanto l'obiettivo del legante non è plasticizzare tutta la massa di particelle, ma solo rendere coerente il verde del componente prima della sinterizzazione.

Un altro vantaggio importante, legato al processo di 3DP, consiste nel poter produrre parti più o meno sofisticate, in termini di geometria, per ottenere provini in ceramico per provare le proprietà meccaniche; infatti essendo ora in grado di creare oggetti ceramici ad alte densità, provini ottenuti con processi 3DP, possono venire presi comodamente in considerazione per prove di stress flessionale, utilizzando opportuni fattori correttivi.

1.2.2.Procedura di processo

Per poter descrivere al meglio il processo di stampaggio 3D in tutte le sue fasi, facciamo riferimento al caso della polvere di allumina, in dettaglio alla polvere: *Reynolds RC172-DBM alumina*, sia nel caso non drogata, sia nel caso in cui sia drogata con MgO, in entrambi i casi prendendo in considerazione polvere con particelle primitive di dimensioni medie attorno agli 0.8µm.

Come legante viene utilizzato: Acrysol WS-24, che è una resina di copolimero acrilico in dispersione; per la stampa sono stati usati leganti a 3 differenti concentrazioni, rispettivamente il 3, 6, 12 % in peso.

L'esperimento svolto con i parametri citati, non toglie generalità alla descrizione.

Per migliorare la regolarità dello strato di polvere secca che viene dispersa, si fa riferimento ad un processo press-rolling, che prevede varie fasi come mostrato in figura (2).

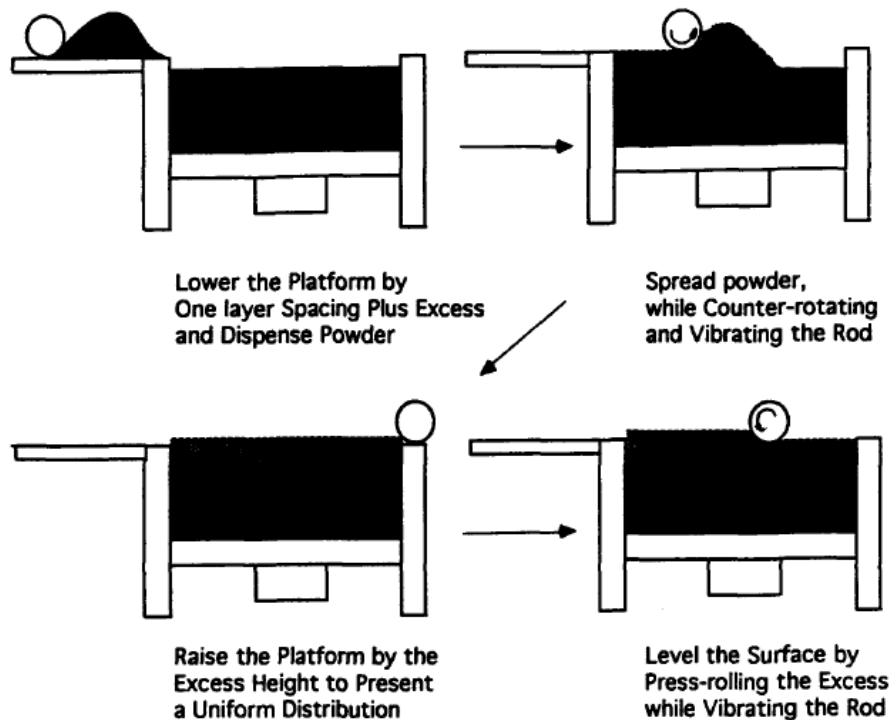


Figura (2). Rappresentazione schematica del processo di deposizione del letto di polvere.

Nella prima fase, il pistone abbassa il piano su cui si appoggia tutto il letto di polvere, per permettere la dispersione di quest'ultima mediante un rullo controrotante che passa lungo tutta la superficie.

A questo punto è presente nella parte superiore al piano d'appoggio uno strato di polvere secca non ancora stampata che non risulta ancora molto regolare e compattato.

Prima del secondo passaggio (ritorno del rullo), il pistone viene leggermente risollevato, per esporre parte dello strato che risulta ancora essere poco compresso. In questo momento il rullo ruota nella direzione del pistone per imballare la polvere in eccesso piuttosto che toglierla.

Questa procedura porta alla formazione di un strato ben compattato e molto più regolare di quello di partenza, che risulta pronto per la fase di stampa vera e propria.

Per quanto riguarda le caratteristiche del legante e del processo di stampa, si è fatto uso di un getto continuo di goccioline, disperse ad una frequenza di 60kHz (attraverso trasduttori piezoelettrici) attraverso un ugello in ceramico del diametro di 45µm.

La portata di legante utilizzata è circa di 1.25cc/min, la velocità di moto della testina si aggira attorno 1.65m/sec, la distanza di interlinea è di 178µm e l'altezza del singolo strato di 127µm.

Il piano contenente il letto di polvere, dopo l'intero processo di stampa, viene rimosso, e tutto il blocco che comprende sia polvere stampata che polvere non stampata, è riscaldato a 125°C per un'ora, al fine di togliere l'acqua presente nel letto di polvere e controllare il legante.

A questo punto, le parti non stampate vengono separate dalla regione stampata spazzolando leggermente la matrice con spazzole morbide.

Abbiamo ora a disposizione il componente stampato vero e proprio, che deve sottoporsi al processo di pressatura isostatica e al trattamento di cottura.

La pressatura isostatica, può essere fatta a caldo (pressatura isostatica a caldo - WIP) o a freddo (pressatura isostatica a freddo - CIP), rispettivamente quando avviene all'interno di un fluido idraulica riscaldato o in un fluido a temperatura ambiente.

Tale processo avviene ponendo i componenti in sacchetti di lattice impermeabili, e collocando il tutto nella camera a pressione isostatica.

Terminato questo stadio, i campioni sono sottoposti a una prima fase di cottura a 450°C, che ha lo scopo di rimuovere il legante, in seguito ha luogo il vero stadio di addensamento (sinterizzazione) a 1650°C; tale evento dura circa 4 ore.

Eventuali ritiri dimensionali del materiale sono misurati con l'utilizzo di micrometri; mentre la densità, sia del verde che del componente finale, ci perviene da misure condotte da porosimetri a mercurio automatizzati.

1.2.3.Considerazioni di fine processo

1.2.3.1.Caratteristiche della polvere

Nel caso considerato, viene presa in considerazione, con maggiore attenzione, polvere di allumina;

si può notare facilmente, come gli strati di polvere dispersi con il metodo tradizionale, non siano proprio uniformi e abbiano basse densità sia nel caso del verde che del prodotto finito.

Si è visto che il procedimento di "imballaggio", dovuto alla pressatura del rullo rotante, porta a miglioramenti significativi della regolarità dello strato e della densità raggiunta sia dal verde che dal materiale finale (la sola pressatura della strato di polvere secca porta a densità attorno al 40%, già superiori di quelle raggiunte dal verde ottenuto mediante il procedimento tradizionale).

Inoltre per limitare le forze presenti tra le singole particelle di polvere, responsabili, al momento dell'impatto tra goccia di legante e substrato di polvere, di dar luogo a irregolarità e finitura superficiale non ottimale, si è preferito umidificare il letto di polvere prima del processo di stampa, aumentando la coesione dell'intero agglomerato.

Infine, il processo di 3DP richiede un'attenzione accurata alla dimensione delle particelle e alla distribuzione granulometrica, che dipendono dalle dimensioni effettive dell'elemento da stampare.

In particolare, per quanto riguarda la massima dimensione della particella media, se considero come obiettivo stampare uno strato avente lo spessore di 50 μ m, non potrò utilizzare particelle di polvere delle stesse dimensioni, ma dovranno essere molto più piccole, al fine di non compromettere l'integrità della struttura; dal lato opposto, l'impiego di particelle troppo fine, a causa della loro scarsa scorrevolezza, non permette la loro distribuzione in strati sottili e regolari da parte del rullo controrotante.

In questo modo si è pervenuti a notevoli finiture superficiali.

1.2.3.2. Caratteristiche del legante

Il legante è un'altra variabile molto importante che deve essere tenuta in considerazione. Esso deve avere una bassa viscosità ed una elevata stabilità durante tutto il processo di stampa. Infatti, se la viscosità è troppo alta, il legante può facilmente ostruire gli ugelli della testina di stampa, che hanno dimensioni di circa 74 micron. Inoltre, il legante deve essere stabile durante il processo di 3DP, senza presentare significative reazioni chimiche, si verifica altrimenti il rischio, che la capacità bagnante sulle superfici delle particelle di polvere e la successiva integrità delle strutture finali, vengano influenzate negativamente.

In dettaglio, si può notare inoltre che anche il legante influenza la resistenza delle parti verdi dopo il processo di stampa. In particolare si è notato come, nel caso di legante Acrysol WS-24 al 3% in peso, si ottiene un componente verde coerente, in grado di mantenere la propria forma, ma non abbastanza da essere trattato con indifferenza; aumentando la concentrazione al 6% si è visto come l'elemento verde sia caratterizzato da una buona resistenza che ne permette una manipolazione sicura; infine salendo alla concentrazione del 12%, si può notare la segregazione da ogni strato stampato, del polimero in eccesso, che compromette la laminazione degli strati successivi, portando alla formazione di un materiale non uniforme, con una più accentuata presenza di pori.

La densità del verde dei campioni, al termine della stampa, è dell'ordine del 33-36%, per aumentare tale valore è stato usato un processo di pressatura isostatica come

descritto in precedenza; in dettaglio sono stati utilizzati CIP e WIP ad 80°C, che non influiscono troppo sulla possibilità di creare geometrie anche molto articolate.

Come si vede dal grafico in figura (3), la densità, dopo questo procedimento, migliora notevolmente.

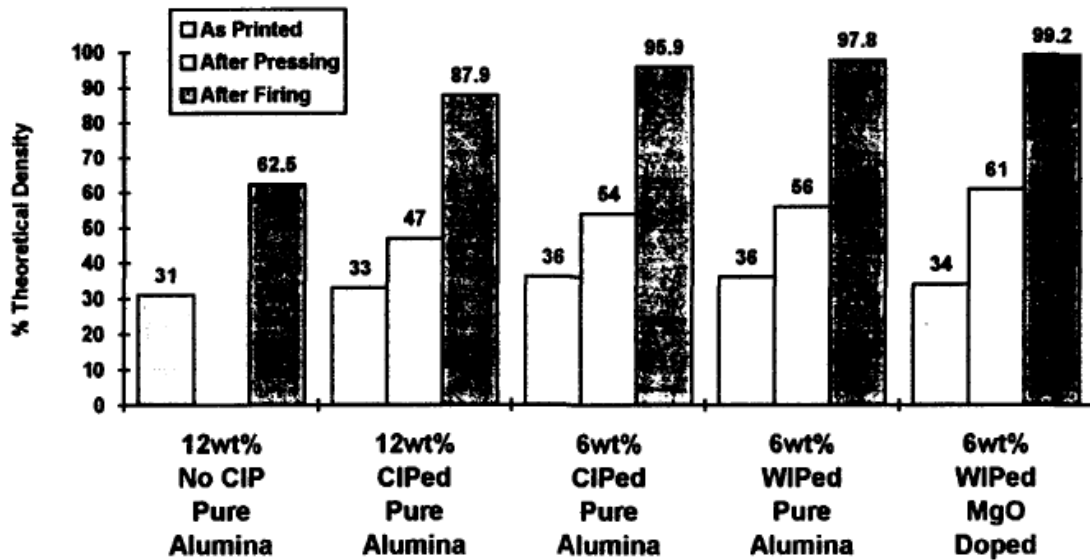


Figura (3). Il diagramma mostra le differenti densità durante le varie fasi del processo generale.

1.2.3.3. Processo di isopressatura

Si è visto inoltre che, misurando la densità di materiali stampati con lo stesso legante, ma sottoposti a diversi processi di pressatura isostatica, si ottenevano densità differenti.

In particolare, la pressatura isostatica a caldo può avvenire al di sopra della temperatura di transizione vetrosa del legante (nel caso dell'Acrysol è di 46°C); in questo caso diminuisce la viscosità del polimero, e si riassume in una redistribuzione del legante, il tutto, mentre è in corso il processo di pressatura isostatica indotta.

Densità finali riguardanti l'allumina non drogata sono dell'ordine del 98%; mentre nel caso di allumina drogata in MgO, emerge chiaramente la capacità dell'ossido di magnesio di frenare la crescita del grano in seguito al trattamento termico, e di portare a densità finali dell'ordine del 99.2%.

1.2.3.4. Deformazione anisotropa dopo la cottura

Un problema legato al processo di sinterizzazione è rappresentato dal ritiro dimensionale dovuto alle differenze termiche.

Il grafico in figura (4) mostra le deformazioni lineari lungo i vari assi.

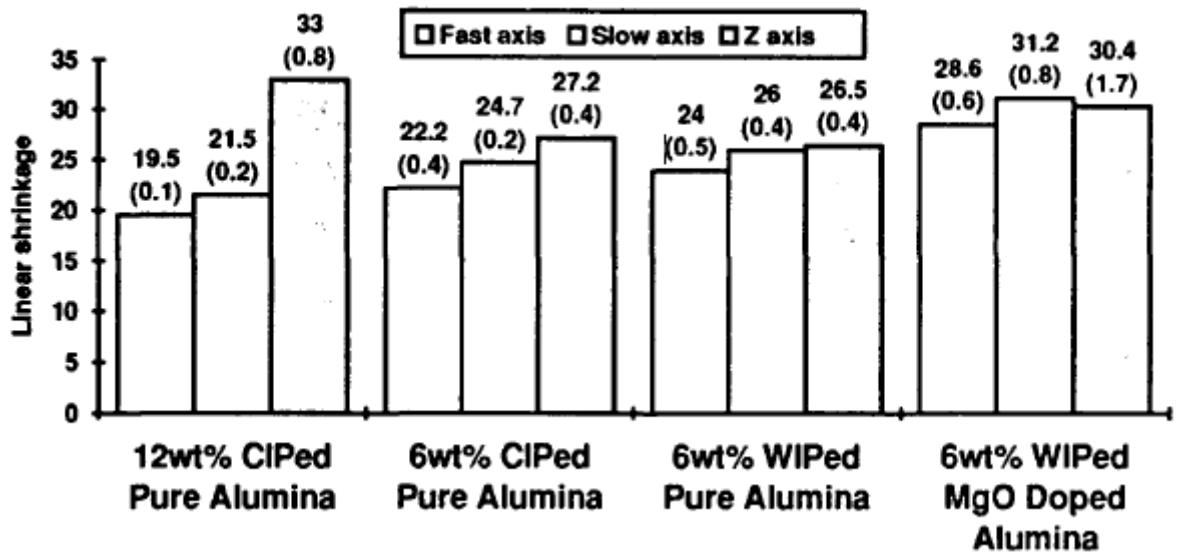


Figura (4). Deformazioni lineari percentuali lungo i vari assi.

Come emerge dal grafico, l'utilizzo di un legante con percentuali in peso di polimero troppo elevate, porta ad una deformazione non isotropica, che vede come direzione preferenziale, in cui si verifica la maggiore deformazione, l'asse normale al piano d'appoggio del letto di polvere.

L'eliminazione dell'anisotropia è stata ottenuta eliminando il contenuto di legante in eccesso ed incrementando il processo di pressatura isostatica.

Si è visto quindi che il processo "press-rolling" di dispersione della polvere abbinato con la giusta scelta del legante e del procedimento di isopressatura, hanno portato ad ottenere componenti finali ad alta densità e buona finitura superficiale.

Uno dei problemi che emerge nel processo di isopressatura, riguarda il rivestimento in lattice che ricopre l'elemento stampato: infatti, tale processo rappresenta una sorta di limite per forme geometriche troppo articolate. Tale rivestimento può essere ottenuto immergendo il componente verde in una soluzione di lattice, oppure, per quanto riguarda i soli bordi, stampando un eccesso voluto e controllato di legante che funge da protezione.

1.3. Esempio di 3DP per formare leghe SMA

1.3.1. Struttura a maglia fine in TiNiHf

Le leghe a memoria di forma (SMA) rappresentano una nuova classe di materiali in grado di tornare a qualche forma definita in precedenza, se sottoposti a sbalzi termici o a stress meccanici.

La lega TiNiHf rappresenta un buon candidato per essere utilizzato in questa tipologia di materiale ad alte temperature; è caratterizzato infatti da una buona lavorabilità, da un'ottima stabilità ai cicli termici, una buona capacità di assorbire grandi quantità di energia dovuta a sforzi meccanici. questa lega SMA è un materiale composito che riunisce metallo e vetro in una matrice a maglia fine in ceramico.

Il primo passo per creare questi materiali a memoria di forma, è creare la struttura mesh 3D con la lega TiNiHf, poiché polveri di tale composto, possono essere facilmente ottenute, con un processo di atomizzazione gas, il 3DP si presta bene per creare tali strutture a maglia fine (a rete).

Viene usata in dettaglio una polvere gas-atomizzata $Ti_{35}Ni_{50}Hf_{15}$, in cui il 100% delle particelle hanno una dimensione al di sotto dei 20 μm , mediamente 5.5 μm .

1.3.2. Progetto digitale CAD

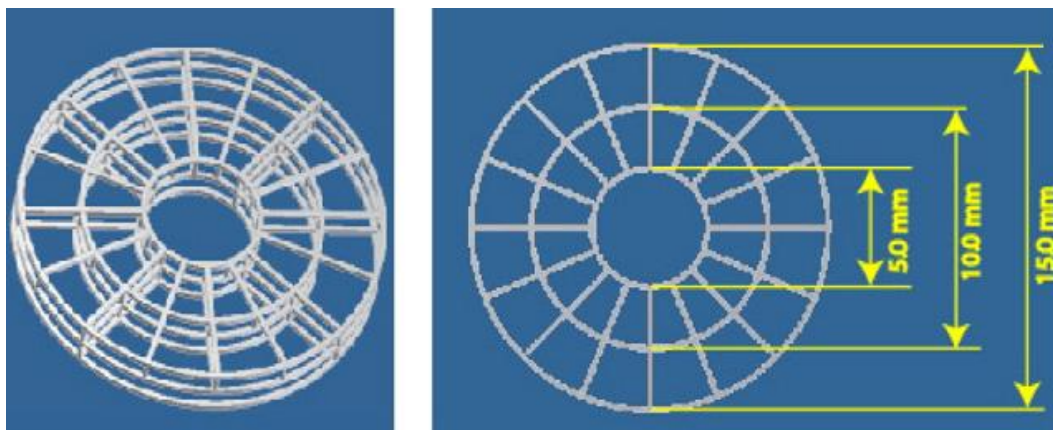


Figura (5). Progetto digitale CAD di una struttura fine a maglia.

I numeri dei fili radiali in strati orizzontali sono 16, 8 e 4 dalla parte superiore alla parte inferiore. Sono stati utilizzati fili quadrati di 200 micron di larghezza in ogni strato orizzontale. Sono stati utilizzati fili tondi del diametro di 200 micron vengono tra i singoli strati.

1.3.3. Parametri utilizzati durante il processo

Al fine di ottenere strutture 3D, stampate con alta integrità, piccole dimensioni caratteristiche e precisione dimensionale, deve essere considerato con attenzione ogni fattore. In particolare le variabili possono essere classificate in tre categorie: variabili relative alla stampante 3D, variabili legate alle polveri, e variabili correlate al legante. (in questo studio viene utilizzato un legante con una concentrazione del 17% in peso).

Le tabelle che seguono, riassumono le variabili coinvolte.

Table 1
3D printer-related printing variables

Variables	Definition	Effect	Range	Value Adopted
Cap Cleaning Frequency	Number of printing cycles between cleaning of printhead cap	Cleanliness of printhead cap	1-5 cycles/cleaning	2 cycles
Wipe Cleaning Frequency	Number of printing cycles between cleaning of the sponge wipe for printhead	Cleanliness of printhead sponge wipe	1-5 cycles/cleaning	2 cycles
Full Prime Frequency	Number of printing cycles between fully refilling printhead with binder	Consistency of binder drop volume	1-5 cycles/cleaning	1 cycle
Spreader Reverse Speed	Travel speed of printbed after dispensing of binder	Dwell time of binder before drying; affect the dimensional tolerance of the meshes	0.5-5.0 mm/sec	2.0 mm/sec
Spreader Traverse Speed	Travel speed of printbed after drying	Smoothness of powder layer for next printing cycle; related to powder packing density and particle size	0.5-5.0 mm/sec	2.0 mm/sec

Table 2
Powder-related printing variables

Variables	Definition	Effect	Range	Value Adopted
Particle Size and Size Distribution	–	Feature size, powder packing density	–	5.5 μm , normal distribution
Powder Packing Density	Ratio of powder volume to total volume	Binder saturation	0-100%	30%
Printing Layer Thickness	Thickness of each layer to be printed	Dimensional tolerance of printed mesh structures	>2 times of particle size	20 μm 35 μm 50 μm
Feed Powder to Layer Thickness Ratio	Ratio of feed powder to layer thickness	Should be high enough to spread new layers but not so high to cause shifting of layers	1.0-2.0	1.5

Table 3
Binder-related printing variables

Variables	Definition	Effect	Range	Value Adopted
Binder Saturation Level	Volume percent of binder printed vs. pore volume among particles	Higher saturation creates stronger bonds between particles; but too high a saturation creates lateral spreading and poor dimensional tolerance	40-200%	55% 110% 170%
Drying Time and Power	Drying time and power between successive layers	Integrity and shape retention of 3D mesh structures	Time: 0-90 s Power: 0-100%	60 s, 90%
Binder drop volume	Average binder drop volume per jet spray	Integrity and dimensional resolution of mesh structures	Binder specific	211.5 pico-liter

CAPITOLO 2

Processo di Slurry-Based 3DP su ceramici

2.1.Introduzione generale

Al fine di migliorare la finitura del prodotto della stampa, e per poter creare componenti che presentino alta densità del verde del materiale, il processo 3DP tradizionale è stato modificato utilizzando polveri micrometriche che vengono spruzzate sotto forma di impasto, per dar vita al substrato che sarà soggetto al processo di stampa.

Con questo nuovo processo si possono arrivare ad avere spessori relativi ad ogni singolo strato minori di $50\mu\text{m}$.

Per realizzare componenti ceramici strutturali ad alta densità sono necessarie polveri iniziali a grana molto fine, in grado di ottenere dopo la stampa, e prima dei trattamenti termici di sinterizzazione, un composto ad alta densità del verde

In passato, sono stati ottenuti elementi ceramici, con finitura dell'ordine dei $50\mu\text{m}$, utilizzando polveri micrometriche, mediante processi di 3DP tradizionale; il problema di tale processo però è legato alla bassa densità che si ottiene collocando uno strato di polvere secca.

Il processo 3DP basato sulla deposizione di uno strato umido (slurry-based 3DP) ha consentito, oltre ad ottenere grandezze dimensionali attorno ai $10\mu\text{m}$, di ottenere materiali stampati che presentano un'alta densità prima ancora del processo di cottura. Citiamo a seguito delle considerazioni generali basate su esempi riguardanti due materiali ceramici: allumina ad elevata purezza e composizioni di nitrato di silicio sinterizzato.

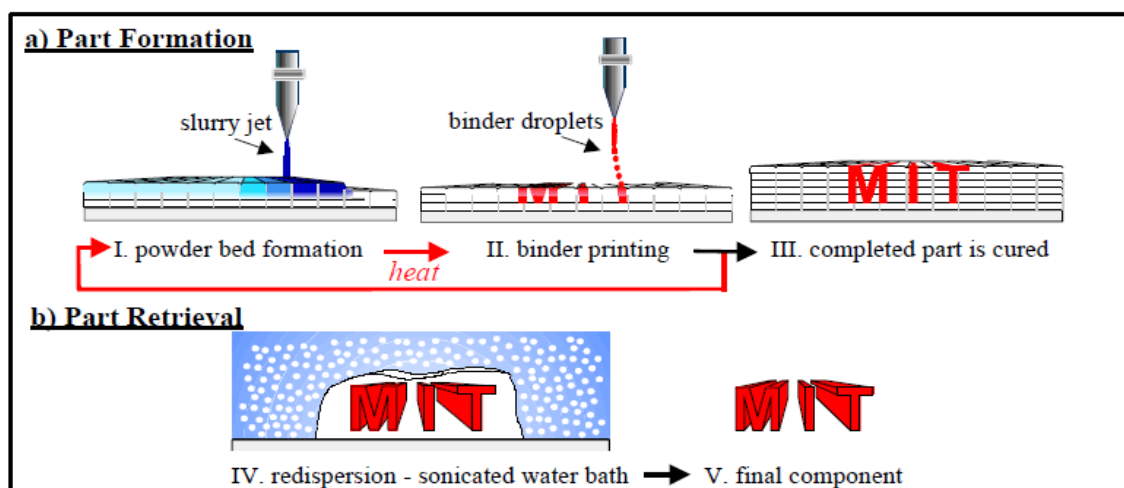


Figura (1). Sequenza schematica delle fasi del processo di S-3DP.

2.2. Descrizione generale del processo di S-3DP

Il processo 3DP a base di impasto è stato studiato per generare componenti ad alta densità del verde, utilizzando tecniche di lavorazione a umido che coinvolgono polveri ceramiche micrometriche.

La differenza dal processo tradizionale di 3DP riguarda come viene depositato il letto di polvere: in questo caso ad una prima fase in cui il substrato viene spruzzato, ne segue una di asciugatura ed essiccamento, prima del momento di stampa vero e proprio.

(frazioni volumetriche di ceramici comprese tra 30%-35% sono tipiche di tali composti)

Si verifica quindi il processo di stampa vero e proprio, relativo ad ogni singolo strato, che porta alla formazione del componente che andrà sottoposto alla sinterizzazione.

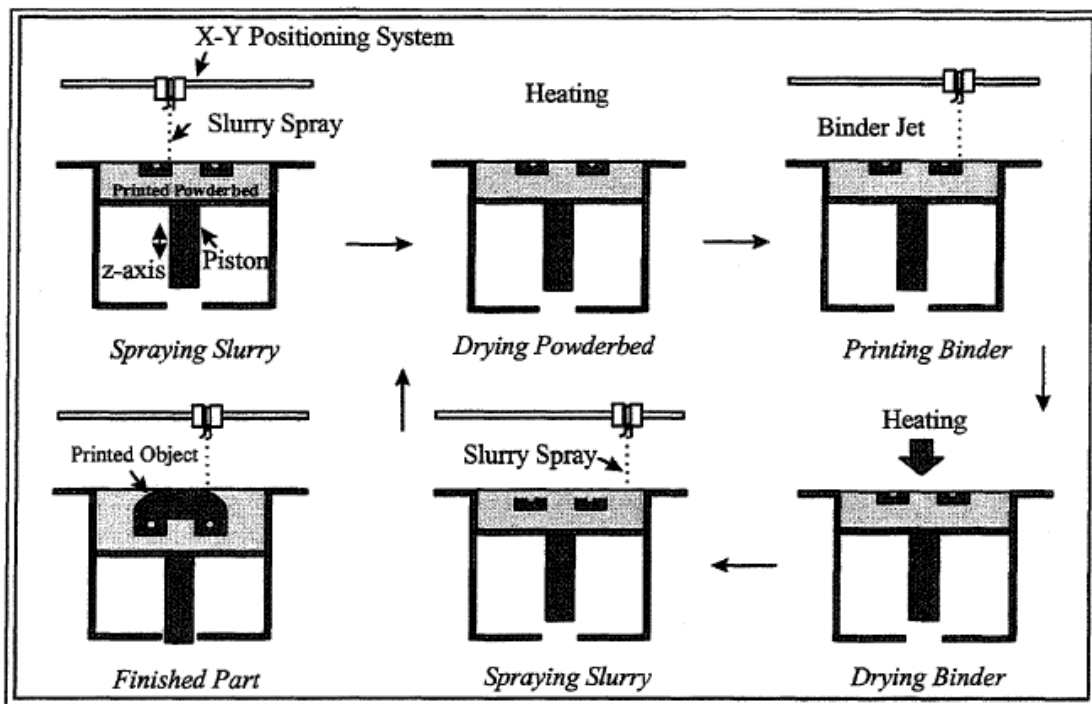


Figura (2). Fasi del processo di S-3DP.

Al termine del processo di stampa, i componenti verdi sono contenuti all'interno della totalità del letto di polvere; a questo punto l'intero blocco viene scaldato a 150°C in Argon per un'ora, al fine di rendere il componente stampato dal legante, insolubile in acqua.

Solo ora l'intero blocco viene immerso nell'acqua (in alcuni casi anche in etanolo) in modo da poter togliere, mediante processi ad ultrasuoni, la parte superflua di substrato e ottenere l'oggetto 3D vero e proprio.

Nel letto di polvere possono essere contenute sostanze come glicole di polietilene, che aiutano la dispersione delle polveri in eccesso.

La stampante incaricata di disperdere il legante opera in genere mediante un processo piezoelettrico, che consente di variare la frequenza con cui vengono disperse le singole gocce di fluido (in alcuni casi si può arrivare ad avere una deposizione di legante continua).

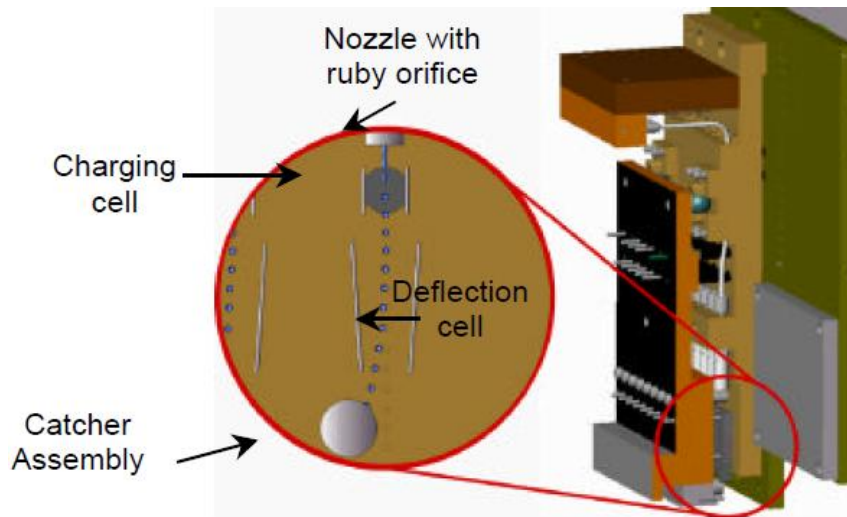


Figura (3). Rappresentazione schematica di una stampante 3D.

Nella tabella a seguire sono presenti degli esempi di dati generali riguardanti composti in alluminia.

Table 1. Densities of alumina powder beds sintered at 1650°C		
Formation Method	Powder Size	Density
Slurry-Based 3DP	0.5 μm	98.7%
Slurry-Based 3DP	1.0 μm	99.0%
Slip Cast	0.5 μm	99.0%
Slip Cast	1.0 μm	99.2%

2.3. Descrizione del substrato costituente il letto di polvere

2.3.1. Caratteristiche del substrato

2.3.1.1. Microstruttura del letto di polvere

la microstruttura del letto di polvere è controllata da molte variabili, tra cui: la stabilità delle sospensioni fluido/ceramica, la morfologia stessa della polvere, le variazioni di reticolo durante il processo di polverizzazione.

La microstruttura del letto di polvere, è stata studiata utilizzando la porosimetria a mercurio e la scansione al microscopio elettronico (SEM). Da tali misurazioni si può notare come la densità del verde del materiale ceramico sia molto più elevata rispetto al caso di 3DP tradizionale; inoltre la porosimetria a mercurio mostra anche una distribuzione uniforme di pori molto fini. Si può quindi vedere come la densità raggiunta mediante un processo 3DP slurry-based (S-3DP), sia simile a quella riscontrata in processi di colata (vedi la tabella sopra).

Nelle figure a seguire sono mostrati alcuni esempi.

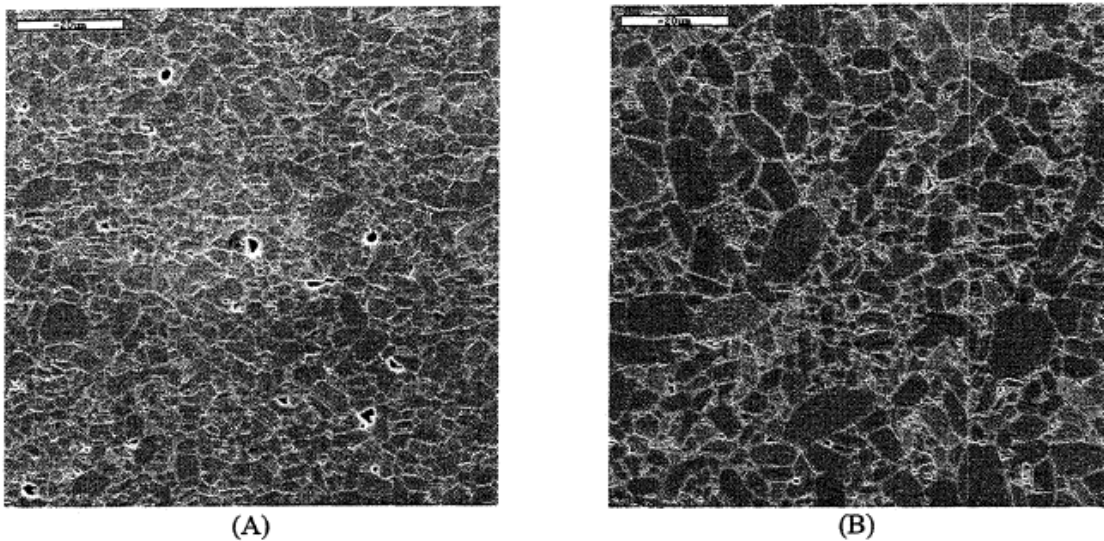


Figura (4). (A) sezione lucidata di allumina sinterizzata a 1650°C mediante slurry-based 3DP; (B) sezione lucidata di allumina ottenuta per colata.
(scala utilizzata : 200µm)

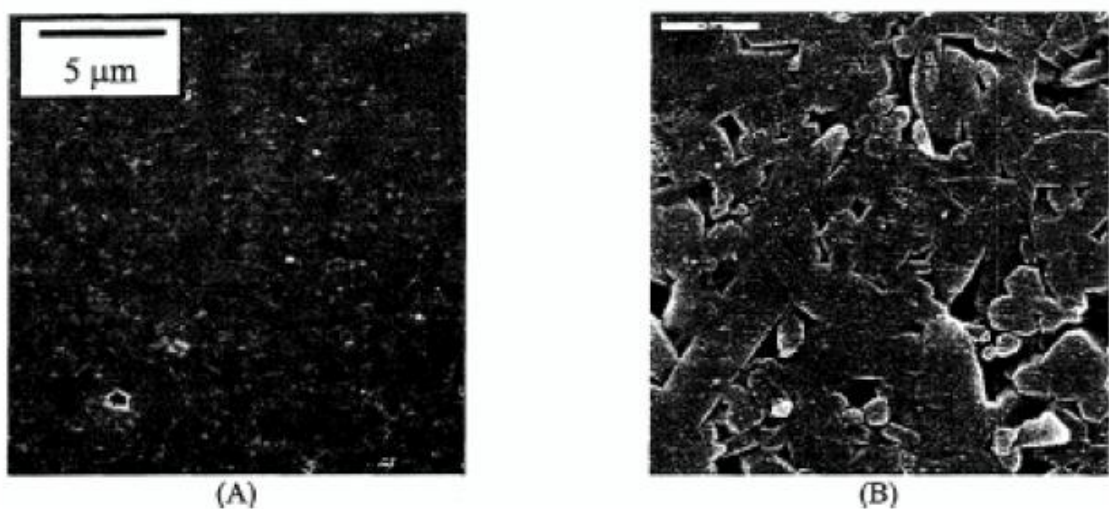


Figura (5). Queste due figure,mostrano porzioni di superficie lucidata di nitruro di silicio ottenute rispettivamente mediante: (A) slurry-based 3DP, e (B) processo di colata. Il motivo per cui sono state scelte scale differenti nelle due figure trova spiegazione al fine di far notare la struttura dei grani di carburo di silicio nella figura di destra.

2.3.1.2. Eventuale presenza di pori nel materiale stampato

Letti di polvere prodotti mediante S-3DP non contengono difetti di laminazione dovuti alla deposizione dei singoli strati, ma occasionalmente possono contenere un piccolo volume di pori dell'ordine dei 2-3 μm .

Il verificarsi di questi pori è legato alla scelta dei parametri di spruzzatura del letto di polvere; in particolare le differenze emergono da profili ottenuti spruzzando il composto a distanze variabili all'interno dello stesso piano.

La figura (6) mostra come varia il profilo di sospensioni di nitruro di silicio in funzione della distanza presente tra due singole linee di composto (si ricordi che la testina di spruzzo è perpendicolare alla superficie che rappresenta il singolo strato che andrà a formare il componente 3D). Avremo quindi che fino ad una distanza tra linea e linea che non supera i 300 μm si otterrà una linea somma continua tra le due, come mostrato nei riquadri A e B, mentre a partire da 300 μm inizieremo ad avere delle porosità considerevoli tra linea e linea, come mostrato nel riquadro C.

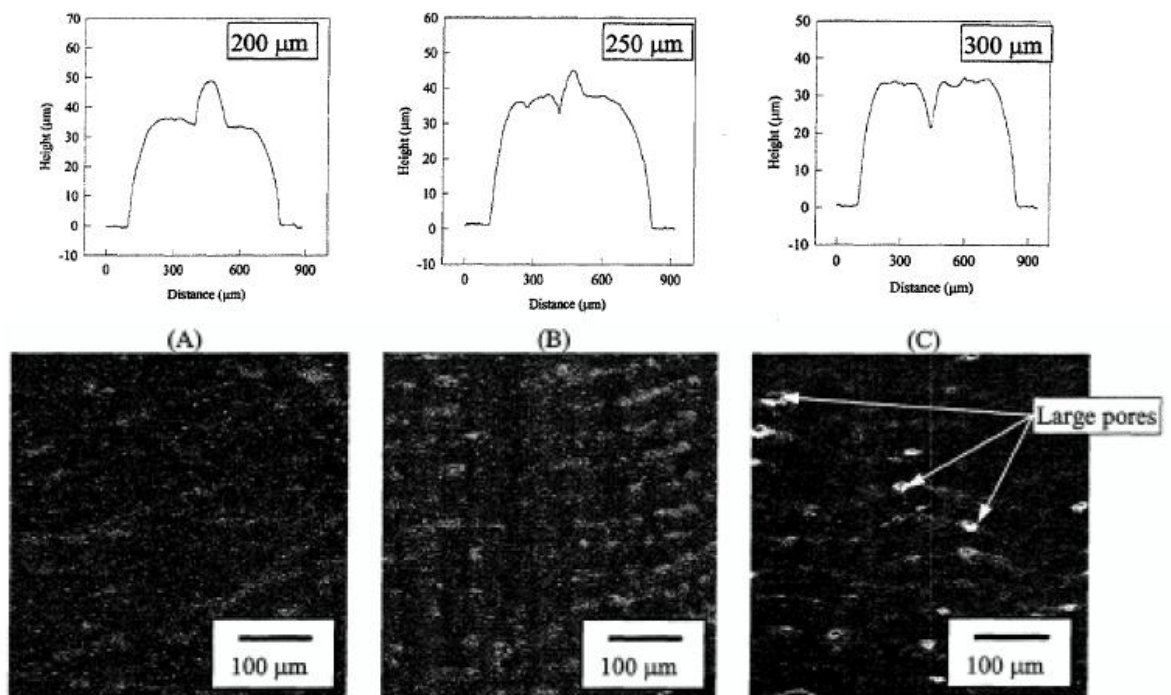


Figura (6). Profilo di sospensioni di nitruro di silicio in funzione della distanza di inter-linea.

2.3.2. Caratteristiche del processo di deposizione del substrato (fusione di linea)

2.3.2.1. Colaggio dell'impasto di polvere

Negli ultimi anni, è stato studiato un nuovo metodo di colaggio dello strato in polvere (metodo a fusione di linea), al fine di minimizzare la rugosità superficiale tra le varie linee di impasto che formano il substrato.

Questo metodo ha come obiettivo arrivare a disperdere una colata continua di materiale in un tempo piuttosto rapido, in modo da far sì che le varie linee si fondano assieme nel migliore dei modi, nel momento del collasso lungo il substrato.

Tale fine è stato raggiunto diminuendo i tempi di dispersione dell'impasto, grazie ai progressi tecnologici legati all'ingegneria delle stampanti, e rallentando il più possibile i tempi di collasso della singola linea, grazie a studi a livello chimico.

Se il tempo di deposizione è ridotto a sufficienza, la linea $n+1$ viene depositata prima che la linea n abbia avuto il tempo di scivolare completamente lungo il substrato: in questo modo tutte le linee si fondono assieme dando luogo ad uno strato uniforme che avanza nel modo più regolare possibile, come mostrato nella figura (7).

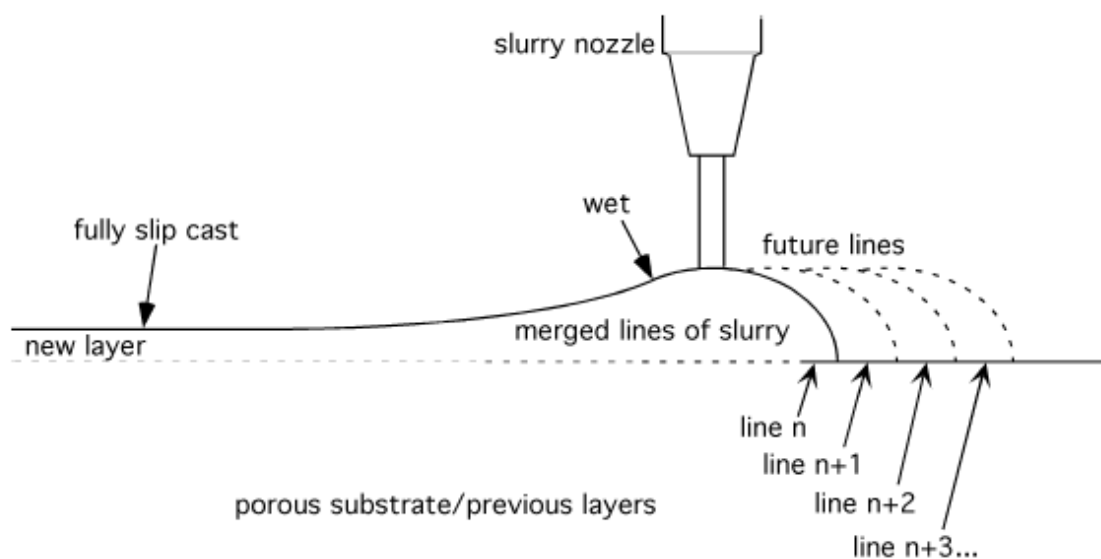


Figura (7). Schema di deposizione delle linee di impasto di polvere.

Questo metodo di dispersione del substrato di polvere, porta a ridurre di molto i difetti di interlinea derivanti dalla deposizione secondo il metodo iniziale.

2.3.2.2. Percorso di deposizione del substrato di polvere

Inoltre per valutare la bontà del letto di polvere, in termini di finitura superficiale e regolarità, è importante tenere in considerazione anche lo stile/percorso con cui avviene il processo di stampa:

in un primo caso possiamo avere una dispersione di tipo "raster" del legante, in alternativa può essere utilizzato un approccio di tipo vettoriale, in cui un primo percorso di linee viene collocato lungo il perimetro della mia superficie, solo in seguito, nella parte interna, si applica nuovamente un sistema di deposizione del legante di tipo "raster".

In particolare, si può notare che una tecnica a base vettoriale, richiede una minore frequenza di espulsione di ogni singola goccia, e un maggiore controllo sulla deposizione vera e propria della gocciolina; si parla per questo motivo di stampa DoD (Drop on Demand). Questo processo è reso possibile grazie a dispositivi piezoelettrici che controllano la fuoriuscita di legante.

Al fine di dare alcune indicazioni sull'ordine di grandezza che coinvolgono i due processi di stampa, possiamo dire che "DoD Printing" esige una frequenza di deposizione attorno al kHz; mentre per quanto riguarda il processo "CJ Printing" siamo su valori di frequenza di espulsione compresi tra 25-60 kHz.

Nella figura (8) sono raffigurati i due sistemi principali di deposizione del legante: in figura a) notiamo l'approccio tradizionale di tipo raster (CJ Printing); nella figura b) si può vedere un approccio vettoriale basato sulla tecnologia *Drop on Demand*.

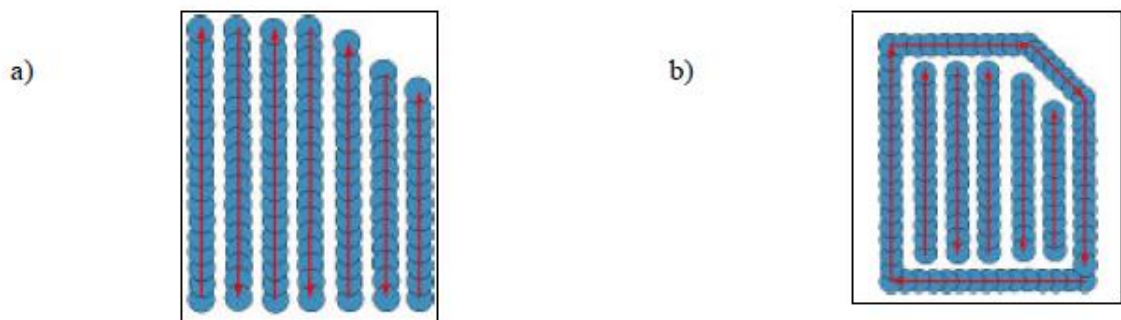


Figura (8). Due sistemi principali di deposizione del legante. a) di tipo raster, b) di tipo vettoriale.

2.3.3. Altezza del singolo strato stampato

I parametri che intervengono nel determinare l'altezza relativa al singolo strato di impasto di polvere sono i seguenti: la portata di impasto da deporre, il diametro dell'ugello, la distanza di interlinea in una deposizione di tipo "raster", la velocità di moto dell'ugello...

Attualmente, l'altezza dello strato più piccolo che si riesce a creare è di $13\mu\text{m}$, ottenuta con un impasto di allumina.

L'altezza massima invece, viene stabilita dallo *Spessore Critico di Saturazione* (CST), il quale definisce lo spessore massimo dello strato di polvere che, considerato al 100% saturo in fluido, non porta alla fessurazione di quest'ultimo, dovuta a tensioni scaturite dal processo di essiccazione.

Sia la tensione superficiale che la dimensione dei pori presenti, influenzano il CST: con pori più grandi e una tensione superficiale minore, aumenta il valore del CST.

2.4. Caratteristiche del legante

2.4.1. Selezione del legante

Il legante da utilizzare in processi S-3DP deve presentare alcune caratteristiche: innanzi tutto deve avere la forza e le caratteristiche per penetrare nel substrato; inoltre, deve essere insolubile fintanto che non si sarà disperso all'interno del letto di polvere. A far sì che tali eventi vengano a realizzarsi, devono essere prese in considerazione proprietà come tensione superficiale, viscosità, conducibilità, pH e stabilità chimica... In particolare, la risoluzione dell'oggetto stampato nel processo dipende principalmente dalle prestazioni del getto e dall'interazione legante/substrato. Leganti a bassa tensione superficiale hanno un alto tasso e una elevata profondità di penetrazione, e si diffondono più facilmente riducendo la risoluzione di stampa.

Principalmente esistono in commercio tre tipi di legante: legante a sospensione polimerica (lattice), legante sotto forma di cera, e legante sotto forma di soluzione omogenea.

Leganti in lattice non si infiltrano nel letto di polvere, anche se le singole particelle polimeriche hanno potenzialmente granulometria inferiore alla dimensione media dei pori del substrato; questo poiché si ritiene che le particelle di polimero tendano a fondersi e formare una pellicola sulla superficie che non riesce a penetrare in profondità. Anche l'emulsione di cera come legante da luogo ad una pellicola superficiale quando è stampata sul letto di polvere. Tuttavia, durante l'essiccazione, la superficie della pellicola di cera si scioglie facilmente, e penetra nel substrato stesso. In particolare sono preferibili cere aventi un punto di fusione piuttosto basso, come la cera carnauba e la paraffina, poiché esse fondono più facilmente infiltrandosi nel letto di polvere.

Infine il legante in soluzione di fase penetra facilmente nel substrato fintanto che il peso molecolare è sotto a ~ 5000. Il legante in soluzione di fase, deve essere tenuto a temperature elevate, al fine di essere insolubile in acqua e di rafforzare maggiormente le pareti del componente stampato. Un esempio di quest'ultimo tipo di legante che ha dimostrato di avere ottime prestazioni è la soluzione di fase: joncryl 52. Si tratta di un copolimero acrilico-stirene, con peso molecolare di 1800 e viscosità di 2,8 cps per una soluzione al 10% di volume.

Un altro legante molto utilizzato ai giorni nostri, è una soluzione di acido poliacrilico, PAA (MW60000), dal 2% al 5% in volume, disperso in acqua o etanolo. Talvolta è presente anche del glicerolo che facilita le fasi seguenti di diffusione del legante.

Durante il processo di cottura, il legante in eccesso nelle pareti viene facilmente rimosso, e quello residuo interno, non risulta significativo a fine processo di sinterizzazione.

la figura (9) mostra schematicamente i tre diversi tipi di comportamento dei leganti.

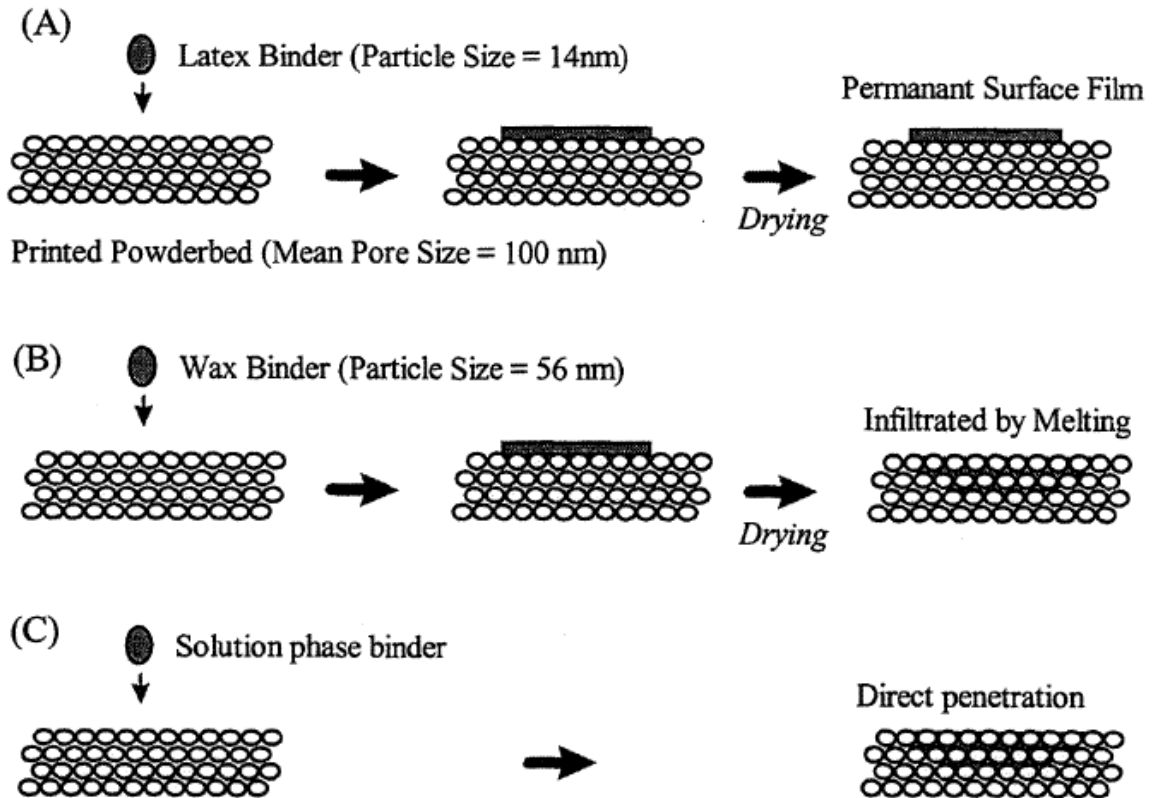


Figura (9). Tre diversi tipi di deposizione del legante.

Anche particolari tipi di resine possono diventare leganti in soluzione di fase, un esempio ci viene dato dalla resina furfurilica, la quale diluita con acetone dà luogo ad una soluzione di fase a bassa viscosità e tensione superficiale. (tutti i leganti in soluzione di fase offrono la possibilità di controllare sia la viscosità che la tensione superficiale).

2.4.2. Interazione tra legante e substrato

Un altro aspetto importante relativo al legante, e alla sua interazione col substrato, è la differenza di bagnabilità tra la regione stampata e quella non stampata del letto di polvere. Infatti possono emergere difetti di laminazione e problemi di rugosità superficiale quando la differenza tra le due superfici è troppo accentuata.

Impasti del letto di polvere di natura acquosa non generano regioni bagnate di substrato, stampato attraverso l'emulsione di cera, a causa del comportamento di natura idrofoba di quest'ultima.

Mentre, letti di polvere a base di alcool o a base di alcool e acqua, dando luogo ad un più basso angolo di contatto, generano regioni stampate più bagnate e uniformi. In particolare, per migliorare le caratteristiche della regione stampata, possono essere aggiunti degli agenti bagnanti all'interno dell'impasto del substrato, che danno luogo ad una migliore microstruttura stampata.

E' chiaro che la scelta del tipo di substrato deve quindi essere relazionata al tipo di legante che si vuole utilizzare.

Le immagini in figura (10) mostrano la differenza di due elementi sinterizzati con e senza la presenza di agenti bagnanti; si nota facilmente come nella figura (A) siano presenti dei difetti di laminazione ben visibili dovuti alla differenza di bagnabilità tra regione stampata e non stampata.

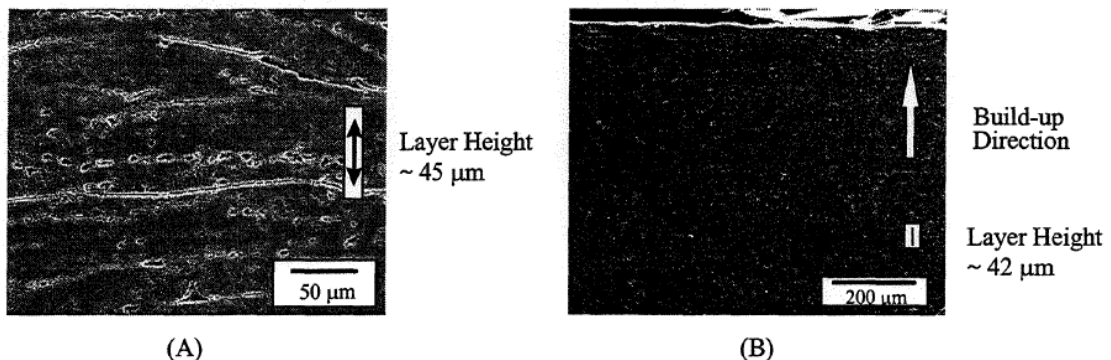


Figura (10). In (A) sono presenti dei difetti di laminazione dovuti alla differenza di bagnabilità tra regione stampata e non stampata.

2.4.3. Larghezza della linea di stampa in processi CJ Printing e DoD Printing

Un esempio applicativo, in cui è stata utilizzata una tecnologia di 3D Printing, ci viene suggerito dalle strutture a costole, utilizzate per separare i sub-pixels di colore rosso, giallo e blu, nei pannelli ad ampia area degli schermi al plasma (PDP). Per ottenere immagini di alta qualità, infatti, è necessario che la costola a barriera abbia una notevole precisione dimensionale.

Per questo motivo si è scelto di utilizzare una tecnologia 3D Printing (quest'ultima consente di produrre componenti di grandi dimensioni, mantenendo una elevata precisione dimensionale); in particolare, utilizzando un sistema DoD consente di ottenere una notevole precisione dimensionale. La figura (11) ne mostra un esempio.

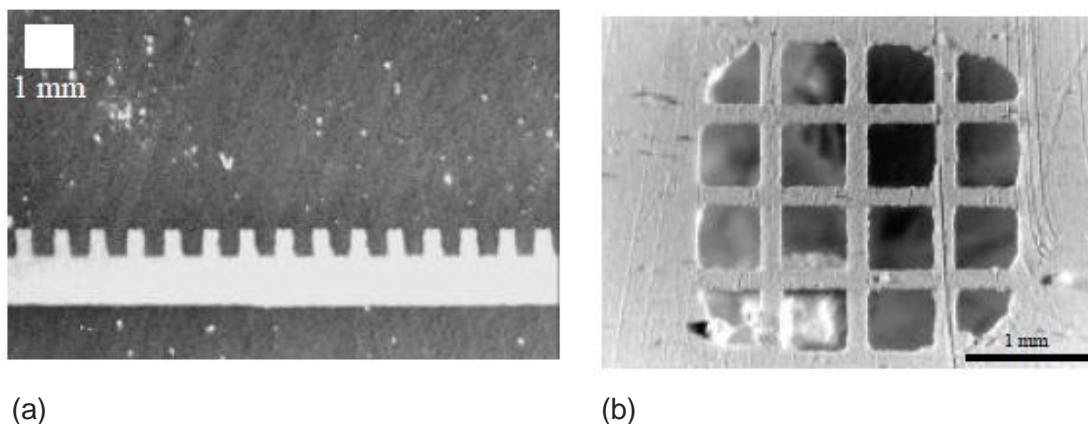


Figura (11). (a) Immagine al microscopio ottico di una sezione stampata mediante S-3DP, (b) Immagine prodotta da un processo DoD.

La larghezza della nervatura/linea può essere diminuita ulteriormente, aumentando la velocità di moto della testina e diminuendo il flusso di legante, oppure ricorrendo ad un processo di 3D Printing DoD.

In questo caso le dimensioni della larghezza della linea si riducono in modo significativo: ad una larghezza media della singola goccia di $40\mu\text{m}$, corrisponde una linea di larghezza $150\mu\text{m}$; tale limite con gli studi più recenti, può essere ulteriormente abbassato.

Nelle immagini di figura (12) sono mostrati vari esempi di elementi ottenuti attraverso processi "S-3DP DoD". Tale tecnica permette infatti di creare elementi caratterizzati da un'alta precisione dimensionale e una alta densità del materiale (la densità del verde supera il 57%, la densità dopo la sinterizzazione arriva al 99.9%).

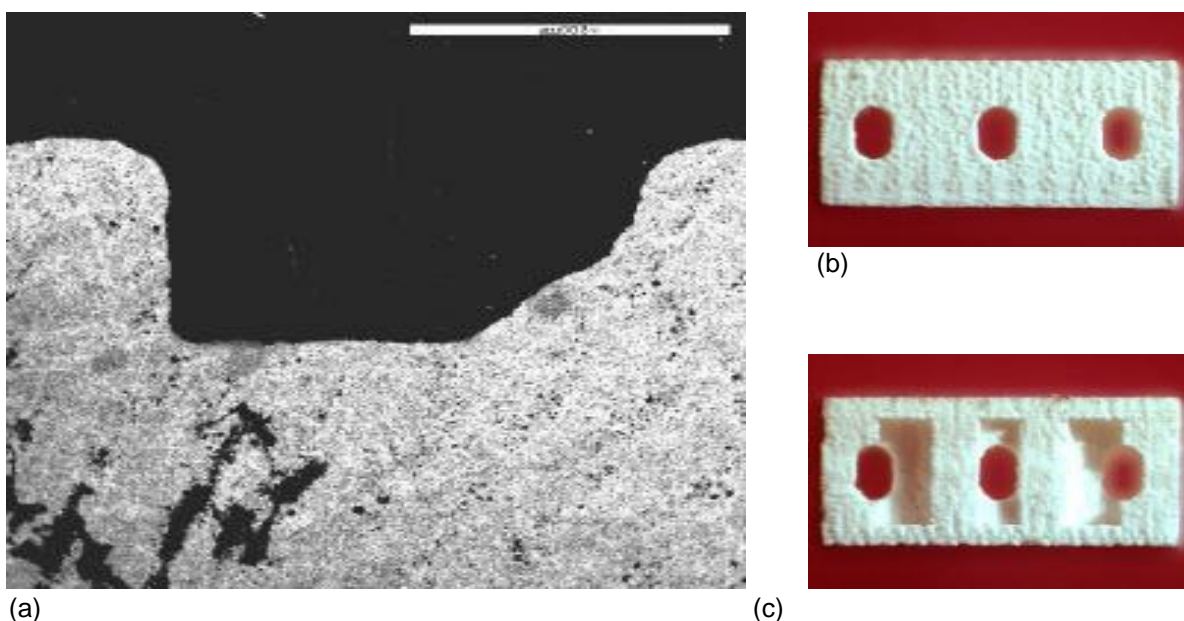


Figura (12). Immagine SEM di un filtro RF; (a) generale, (b) Vista frontale, (c) vista posteriore.

(Ulteriori approfondimenti saranno trattati nel capitolo 6)

2.5.Finitura superficiale dell'elemento finale

Gli effetti prodotti dal meccanismo di deposizione del legante sulla regione stampata sono stati studiati dettagliatamente variando la portata di legante, l'interlinea tra deposizione e deposizione, la velocità di stampa e l'altezza dello strato di polvere.

2.5.1.Rugosità superficiale riferita alle superfici orizzontali

La rugosità della superficie dipende significativamente dal modo in cui viene depositato il letto di polvere; nel caso in cui non venga utilizzato un meccanismo a fusione di linea, viene a verificarsi la presenza di creste, che si sviluppano lungo il percorso scelto (tipicamente "raster"), per deporre le varie linee di substrato.

In figura (14) è evidente la differenza tra un processo come quello appena citato e quando si attua un meccanismo a fusione di linea (nella parte di sinistra non c'è meccanismo di fusione, nella parte di destra c'è un processo di fusione di linea).

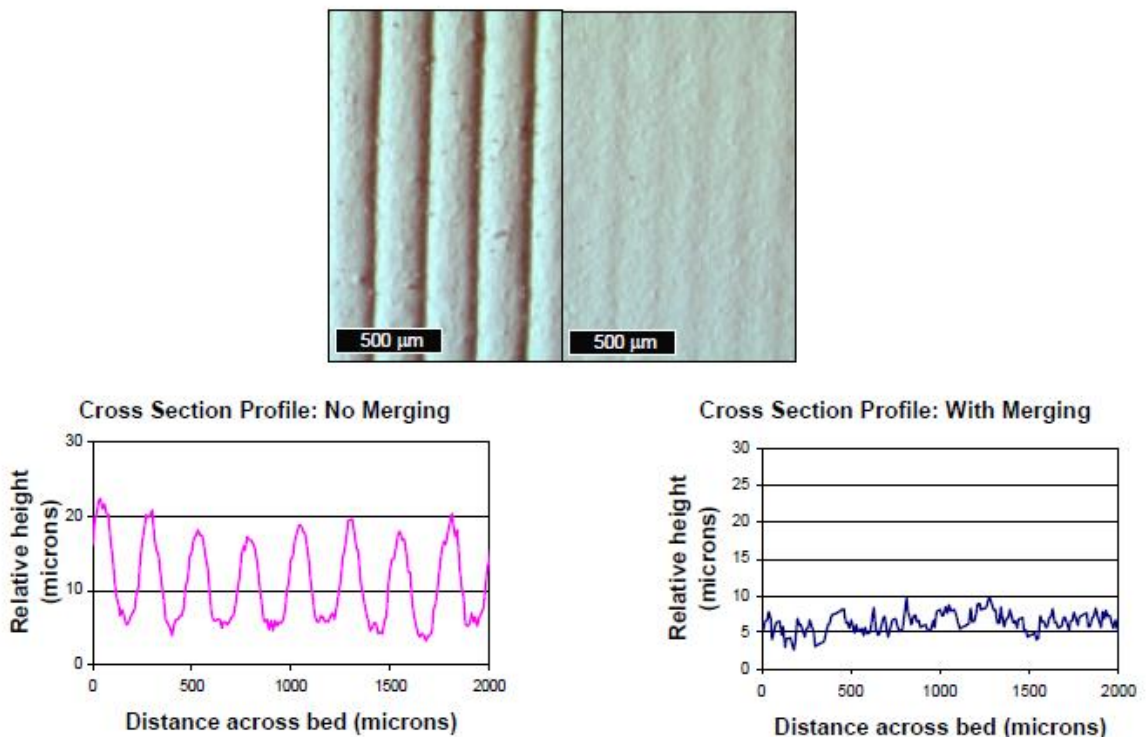


Figura (14). Variazione della rugosità superficiale in base a come viene depositato il substrato.

Risulta inoltre interessante, notare come varia la finitura superficiale in base all'altezza del singolo strato di substrato: a strati di polvere più piccoli in spessore, corrispondono infatti rugosità superficiali migliori.

La figura (15) mostra delle sezioni trasversali di parti stampate in allumina con soluzione Joncryl 52 al 10% in peso, in queste casistiche, l'unica cosa che varia è lo spessore del substrato prima del processo di stampa; si può notare come il bordo della parte stampata con substrato di 50 μ m (A) abbia una finitura superficiale molto più liscia rispetto alla parte con letto in polvere di 100 μ m di spessore (B).

(la concentrazione del legante è identica nei 2 casi, e la scale utilizzata è la medesima, del valore di 500 μ)

E' importante tener presente che la singola linea primitiva, relazionata a tale legante, ha dimensioni attorno a 150 μ m, nel momento in cui arrivo ad avere spessori che aumentano verso tale dimensione, noto che la finitura superficiale peggiora sempre di più, portando a strutture a dente di sega in prossimità dello spessore primitivo riferito alla singola linea.

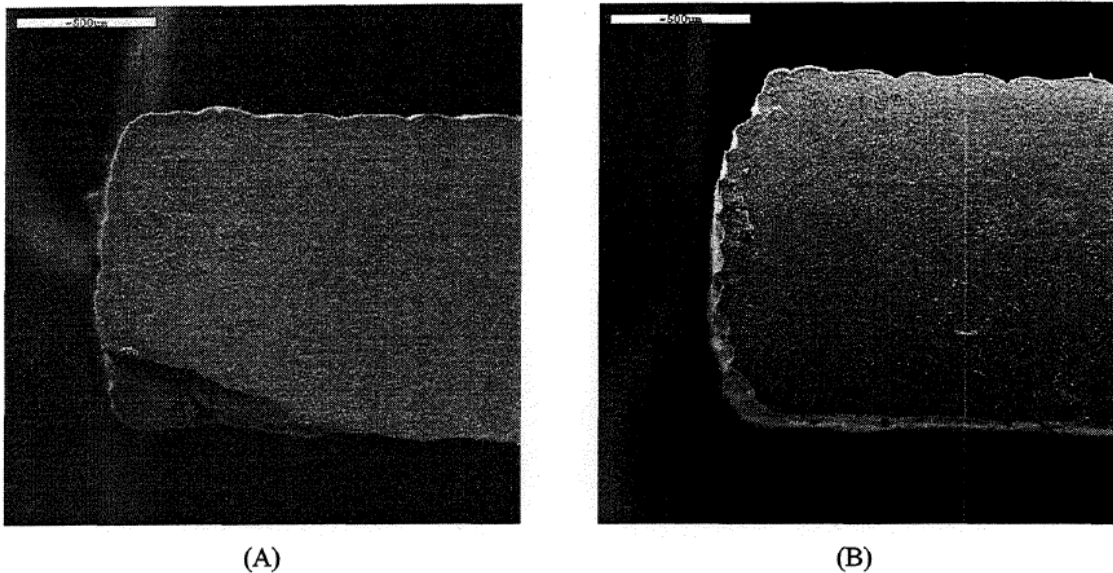


Figura (15). Le due immagini mostrano come varia la rugosità in base allo spessore del substrato; (A) 50 μ m, (B)100 μ .

La finitura superficiale è inoltre fortemente relazionata con la viscosità e la tensione superficiale del legante. Ad esempio parti stampate mediante un legante furfurilico, che presenta bassa viscosità e tensione superficiale (23 dine/cm), mostrano un'eccellente finitura superficiale, e non portano alla formazione, negli angoli dei componenti, di una struttura a gradini, tipica dei processi di SFF(solid free forming).

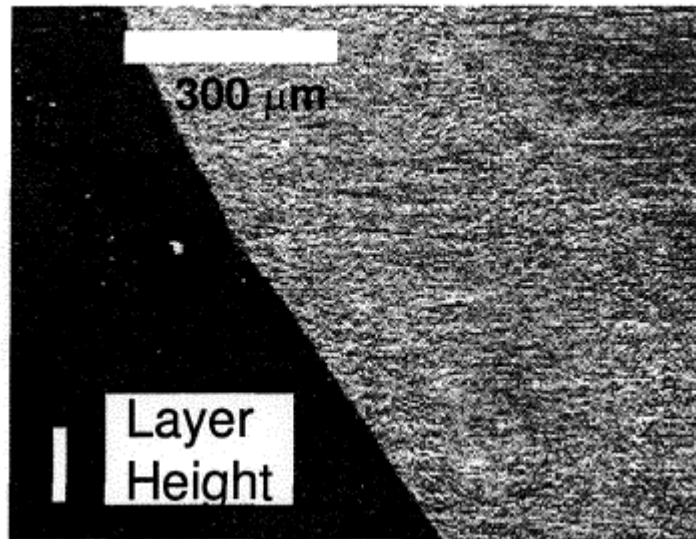


Figura (16). Esempio di allumina stampata mediante un legante furfurilico.

2.5.2. Rugosità superficiale riferita alle superfici laterali

Se la rugosità della superficie orizzontale è per lo più controllata dalle caratteristiche del substrato di polvere, la finitura superficiale delle superfici laterali verticali è per lo più controllata dal meccanismo di collocazione del legante e di interazione col substrato.

Più in dettaglio, la rugosità delle superfici verticali è relazionata sia alla registrazione delle gocce di legante nella loro globalità di dispersione, sia alla forma della singola goccia depositata (goccia primitiva di legante).

per quanto riguarda la prima casistica, le proprietà finali dipendono dalle potenzialità tecniche/meccaniche della stampante; mentre per il secondo caso è necessario tener conto anche della relazione che c'è tra legante e substrato (la goccia primitiva di legante rappresenta infatti la forma che si ottiene nel momento della stampa vera e propria).

E' possibile definire un rapporto di forma tra la larghezza e la profondità della goccia stampata; tale rapporto dipende dal processo di adsorbimento delle particelle nel legante, e dal comportamento di infiltrazione liquida del legante. In dettaglio, un rapporto di forma molto piccolo, porta ad avere rugosità superficiali nelle pareti verticali molto ridotte.

Quindi bisogna prestare attenzione, una volta stabilita la quantità di legante da apportare e l'altezza dello strato di stampa, a mantenere proporzionata anche l'altezza di ogni singola goccia primitiva, come mostrato nella figura (17), dove le linee tratteggiate indicano la proporzionalità dell'altezza.

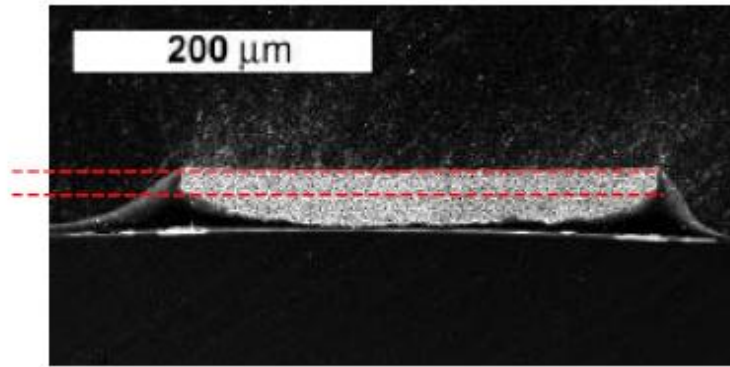


Figura (17). Singola goccia di legante depositata.

Nelle immagini di figura (18), vengono proposti: il profilo di una superficie laterale (a), e il profilo della superficie inferiore (b), caratterizzato da una rugosità molto bassa, dovuta al continuo accumulo di strati uno sopra l'atro.

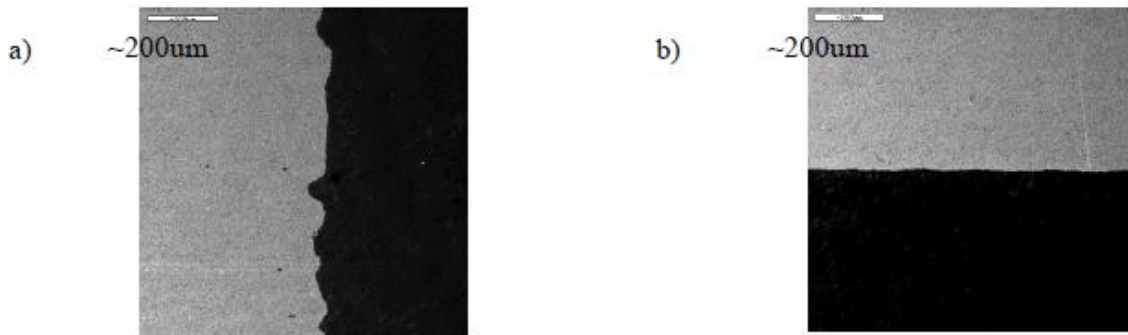


Figura (18). (a) Superficie laterale, (b) Superficie inferiore

2.6. Immagini di componenti presi come esempi illustrativi

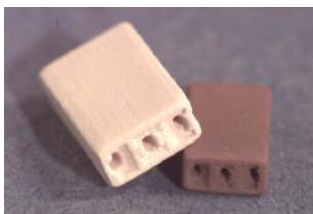


Figura (19): componente verde del filtro RF in BaTiO_3

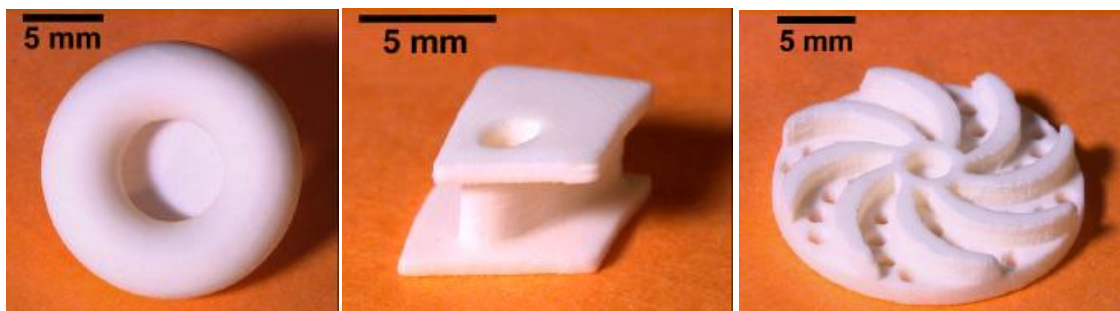


Figura (20). Da sinistra verso destra (Al_2O_3): toroide, statore, rotore.

CAPITOLO 3

Processo di 3DP-indiretto

3.1.Introduzione

Negli ultimi anni si sono fortemente sviluppate una serie di tecnologie che portano alla formazione di prodotti ceramici per processo additivo, in dettaglio, tali tecniche hanno trovato un diretto utilizzo in ambito medico.

In particolare è stato fatto un grande studio riguardante l'ingegneria dei tessuti e tecnologie di SFF; tecnologie come la stereolitografia, processi FDC, processi di sinterizzazione laser selettiva e 3DP, possono essere utilizzate in tale settore.

Per creare impalcature tissutali mediante il processo tradizionale di 3DP, le polveri sono stampate con un tipo di legante che comprende una frazione di elementi porogeni, al fine di generare una struttura caratterizzata da un'accentuata porosità.

Il processo di 3DP tradizionale comporta però alcuni vincoli.

Il primo problema è legato alle caratteristiche geometrico-dimensionali dei pori. In dettaglio si ha che lo spessore tipico di ogni strato stampato è dell'ordine di $150\mu\text{m}$, il quale non consente la realizzazione di pori di dimensioni ottimali.

Per sopperire a tale problema, si potrebbe ricorrere all'utilizzo di strati di spessori più ridotti, ma questo implica l'utilizzo di goccioline di legante molto più piccole, e porta ad una diffusione delle particelle porogene che non avviene in modo ottimale.

(Gocce più grandi favoriscono una migliore diffusione dell'elemento porogeno, ma comportano tolleranze dimensionali non accettabili)

Il secondo limite è legato all'usura delle testine (molto piccole in dimensioni) della stampante nel momento in cui utilizzo particolari tipi di legante. (l'utilizzo di testine compatibili con il solvente non permette di raggiungere i valori dimensionali richiesti).

Un sistema che consente di superare tutti questi problemi, è l'utilizzo di un processo di stampa indiretto, basato sulla creazione di uno stampo che conterrà il prodotto finale.

Per dimostrare la validità di questo processo per costruire impalcature di forma complessa con un adeguato tenore di pori, si fa riferimento al caso di una piccola architettura di villi aventi altezza di 1mm e diametro di $500\mu\text{m}$.

3.2. Processo di 3DP-indiretto

3.2.1. Progettazione e fabbricazione dello stampo

Per valutare le potenzialità di un approccio di 3DP-indiretto, sono state create impalcature con una piccola architettura di villi.

Lo stampo è stato realizzato con strati di 150 μm sovrapposti a formare delle creste (villi) distanziate di 850 μm (spazio inter-villo).

L'impalcatura dello stampo viene creata attraverso un processo di tomografia computerizzata che si basa su dati di imaging medico.

Vengono quindi realizzati i modelli raffiguranti gli stampi virtuali, che non comprendono ancora, la parte relativa alla vera e propria impalcatura tissutale; tali stampi vengono generati attraverso un meccanismo di 3DP tradizionale che utilizza polvere di gesso.

Prima della stampa, la polvere viene setacciata da uno shaker, in modo di controllare al meglio le dimensioni delle singole particelle (valore medio di 20 μm).

La distribuzione granulometrica è mostrata in figura (1).

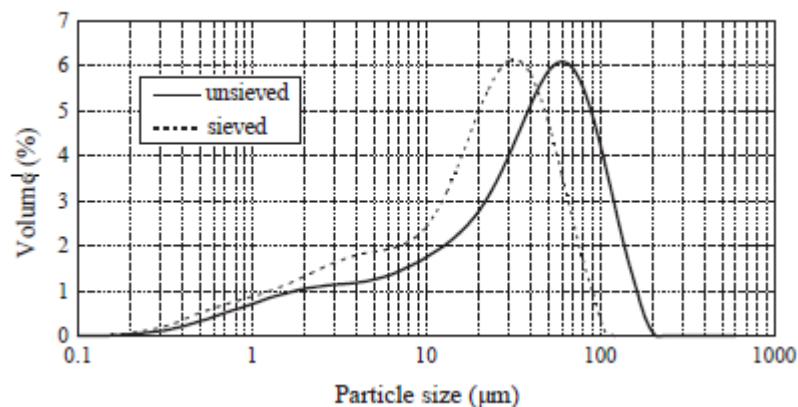


Figura (1). Distribuzione granulometrica delle particelle.

Dopo l'essiccazione, gli stampi in gesso vengono investiti da particolari agenti (PEG) al fine di migliorare la resistenza dello stampo per la successiva lavorazione e garantirne il futuro distacco dal componente.

3.2.2. Processo di fusione nello stampo

Viene coinvolta una miscela di cloroformio e metanolo, che genera una impalcature PLGA; inoltre vengono aggiunte particelle di saccarosio, come elemento porogeno, delle dimensioni di 100-150 μm .

La soluzione polimerica più il saccarosio viene gettata negli stampi, e il tutto viene essiccato in una cappa aspirante; a questo punto, i solventi sono rimossi mediante un processo di congelamento-essiccazione.

3.2.3.Rimozione dello stampo e degli agenti porogeni

Lo stampo e le particelle porogene sono rimossi simultaneamente da immersioni in acqua deionizzata; inoltre, le impalcature ottenute, vengono investite da etanolo al 70% per una quindicina di minuti, al fine di pulire la superficie esterna.

Si procede quindi ad un ulteriore lavaggio conclusivo in acqua deionizzata, per eliminare l'etanolo aggiunto.

3.2.4.Dopo il processo di formatura

A questo punto, l'impalcatura subisce una serie di lavaggi che hanno lo scopo di preparare il componente per la semina delle cellule; il tipo di lavaggio e gli agenti chimici coinvolti possono variare da caso a caso a seconda delle necessità.

Per valutare se l'obbiettivo di creare impalcature, in grado di permettere la rigenerazione cellulare, è stato raggiunto, si fa uso di immagini rilevate da microscopi elettronici a scansione; in questo modo si riesce a stimare il tasso di crescita o meno delle cellule.

3.3.Discussione dei risultati

Il modello CAD e il risultante stampo in gesso che ne deriva è mostrato in figura (2).

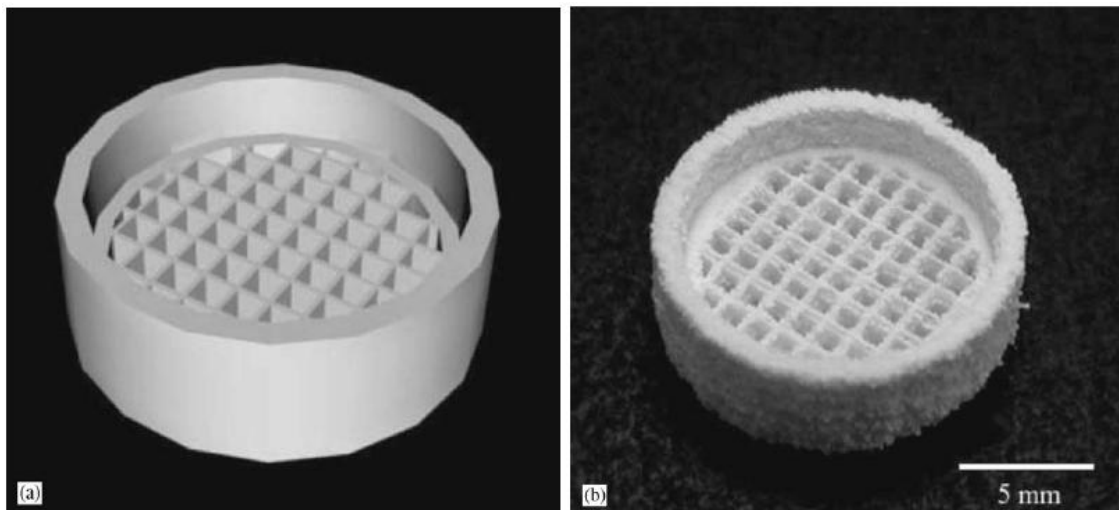


Figura (2). (a)Modello CAD, (b)Stampo effettivo in gesso.

La larghezza di ogni villo stampato è di $300\mu\text{m}$, precisamente $150\mu\text{m}$ superiore di quella al modello CAD e di conseguenza la distanza inter-villo è diminuita da $850\mu\text{m}$ di partenza a $700\mu\text{m}$ effettivi.

Dato che le polveri impiegate hanno dimensioni medie di $20\mu\text{m}$, gli ulteriori $150\mu\text{m}$ che riguardano le dimensioni di ogni singolo villo, sono dovuti a particelle supplementari che sono rimaste attaccate alle superfici laterali stesse; questo evento è da attribuirsi a un eccesso di legante lungo i bordi di questi piccoli puntoni.

Il fatto che si verifichi questa migrazione laterale del legante è relazionata al meccanismo di deposizione della goccia di inchiostro sul letto di polvere; nel momento dell'impatto la goccia sferica si deforma e assume l'aspetto semplificato di un disco, a questo punto, a seconda delle forze inerziali che coinvolgono il processo, si può verificare: un comportamento che prevede la presenza di spruzzi di legante, oppure, si può generare un "cratere" nel letto in polvere.

Nel nostro caso il primo evento è da scartare a causa del basso numero di Weber, quindi l'eccesso di legante dipende dalla deformazione al momento dell'impatto; tale deformazione, implica fenomeni di imbibizione e comporta la migrazione del legante verso le superfici laterali.

La migrazione del legante inoltre è influenzata da vari fattori come la porosità stessa, la tensione superficiale, l'angolo di contatto del legante con il letto di polvere.

Ad esempio, al di sopra di un angolo di contatto critico, la migrazione è favorita dalla presenza di piccole particelle: innalzare le loro dimensioni però limita la risoluzione; la migrazione del legante può anche essere diminuita innalzando la viscosità di quest'ultimo, prestando però attenzione a non superare una soglia critica che può comportare l'intasamento dell'ugello.

In figura (3) è mostrato l'elemento ottenuto una volta rimosso lo stampo.

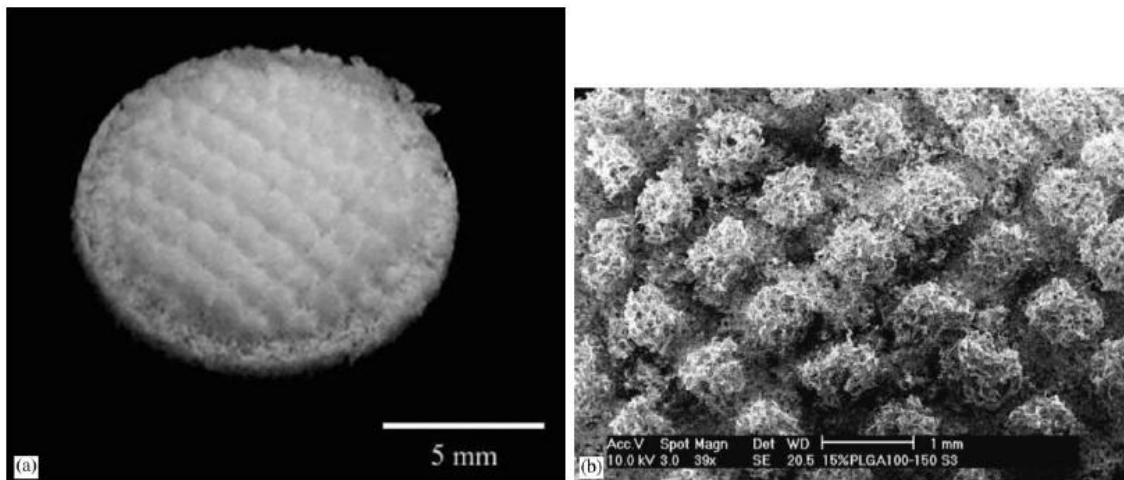


Figura (3). (a) Impalcatura PLGA per villi intestinali, (b) immagine SEM della superficie.

Al fine di valutare la bontà del processo di distacco dello stampo, è stato misurato il tenore di calcio residuo nella superficie; si è visto che l'agente PEG, solubile in acqua, risulta essere un ottimo distaccante per geometrie anche molto articolate, inoltre conferisce forza all'intera superficie.

In figura (4) è visibile con chiarezza la porosità presente nell'impalcatura, ottenuta attraverso la metodologia descritta sopra, che coinvolge il processo di 3DP-indiretto.

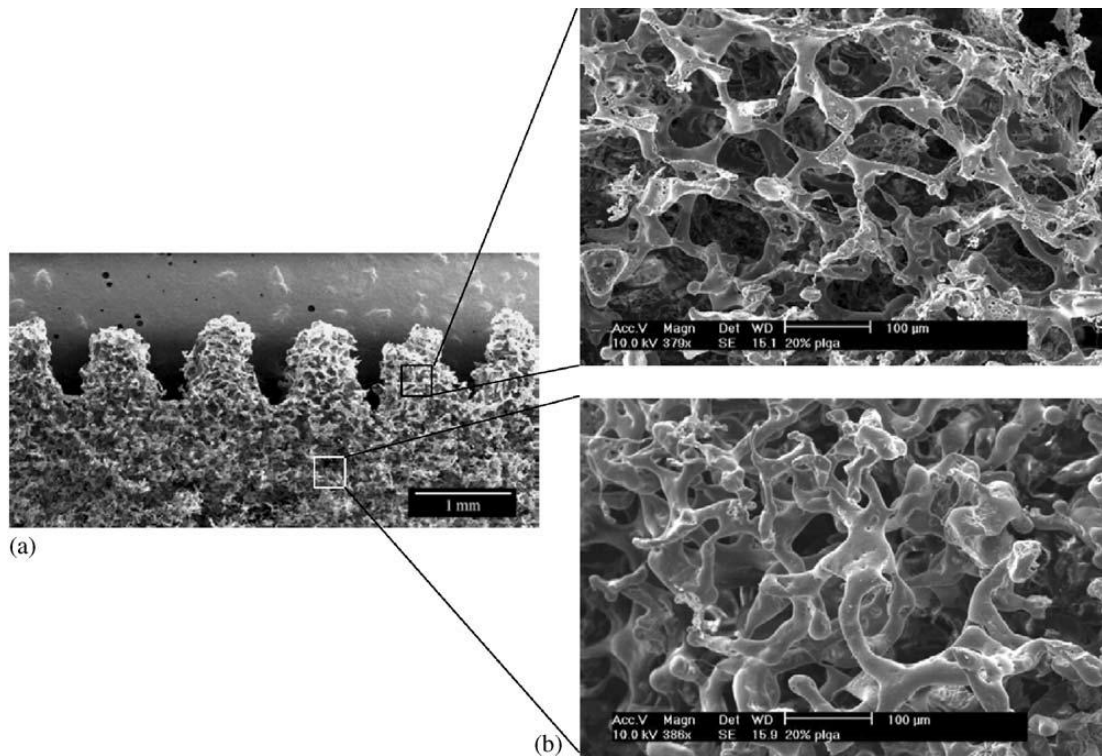


Figura (4). Immagine della sezione trasversale di un'impalcatura PLGA per villi intestinali, ottenuta da un microscopio a scansione. (a) sezione generale, (b) porosità all'interno del singolo villo, (c) porosità nella parte sottostante i villi.

La dimensione dei pori, nei puntoni e nella parte sottostante, è rispettivamente di $(17.4 \pm 7.39) \mu\text{m}$ e $(24.7 \pm 11.3) \mu\text{m}$.

La microarchitettura dei villi fornisce un elevato rapporto superficie-volume, indispensabile per l'adesione delle cellule, il loro nutrimento e la loro proliferazione.

Si è notata, in particolare, una maggiore crescita cellulare nelle porosità all'interno dei singoli villi piuttosto che nella parte sottostante; questo probabilmente per il differente apporto di ossigeno presente.

A livello generale, si può dire che la porosità dipende da caso a caso: per variare la dimensione dei pori è necessario variare la dimensione delle particelle dell'elemento porogeno. In figura (5) è riportato il caso di una impalcatura per la ricrescita di tessuto osseo.

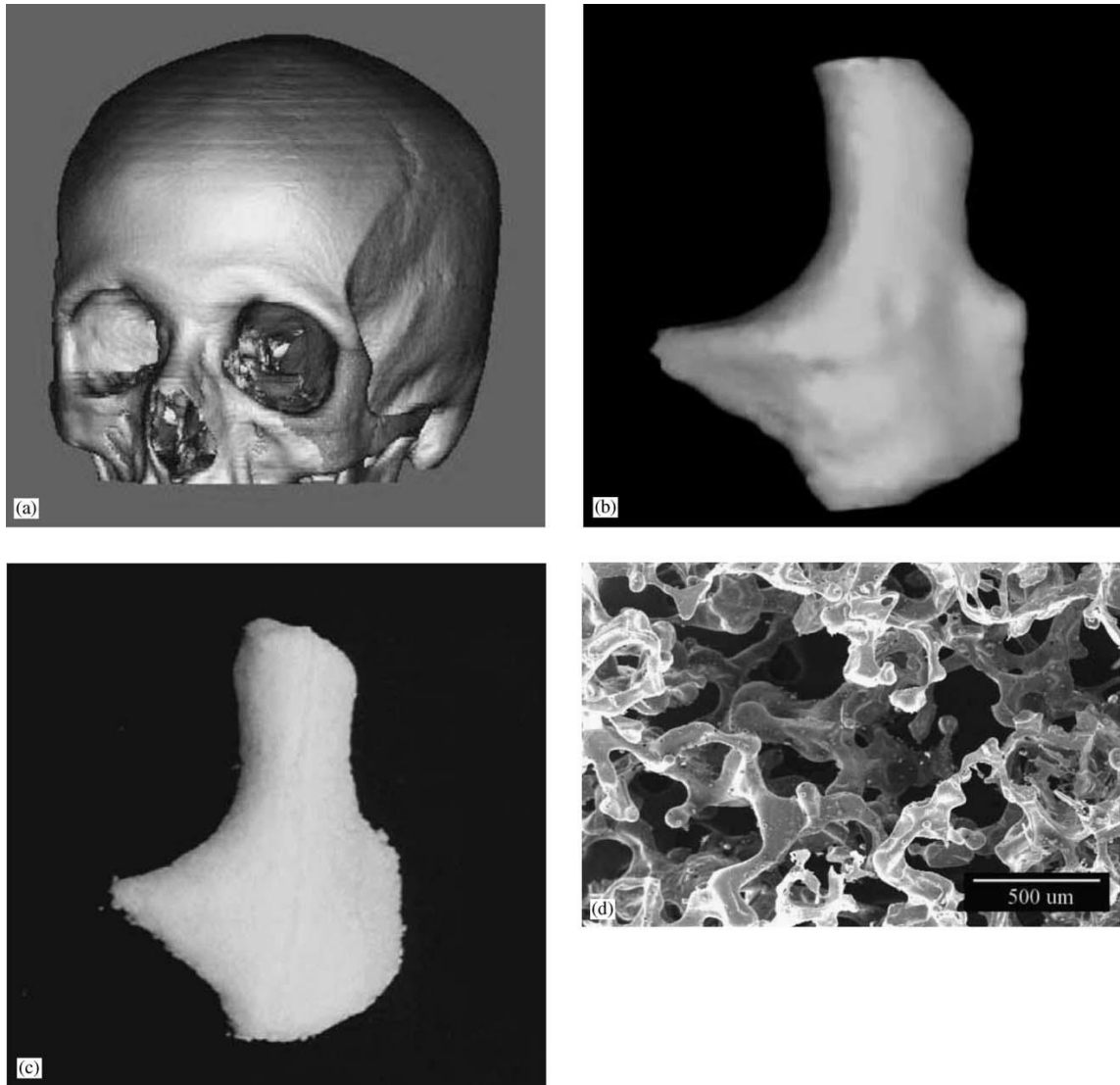


Figura (5). (a-b) Ricostruzione 3D di uno zigomo, (c) Impalcatura PLGA prodotta, (d) Porosità dell'elemento prodotto, pori del valore compreso tra 300 μ m e 500 μ m.

CAPITOLO 4

Scrittura diretta di materiali ceramici per la produzione di strutture 3D

4.1.Introduzione

Un approccio facile di scrittura diretta ad inchiostro (DIW), è quello in cui le strutture 3D sono costruite layer-by-layer attraverso la deposizione di "inchiostri" a base polimerica-colloidale + ceramico.

Strutture 3D costruite con "mattoni" colloidali potrebbero trovare ampia applicazione tecnologica come ceramiche avanzate, sensori, compositi, impalcature di ingegneria dei tessuti...

Le tecniche di scrittura diretta di inchiostro (DIW), rappresentano una potente tecnologia in grado di produrre sia l'architettura finale che compone l'elemento, sia la zona riempitiva contenuta nella struttura principale.

La sigla DIW descrive in generale, metodi di fabbricazione che utilizzano una piattaforma di traslazione a controllo computerizzato; il modello CAD controlla il moto di un dispositivo, ad esempio l'ugello di deposizione, per creare materiali con architettura e composizione controllata.

Fanno parte di questa famiglia, varie tecniche tra cui robocasting, deposizione fusa e la scrittura micropen (ci si limita alla sola citazione di quest'ultima, il processo risulta simile alle precedenti).

Nella tabella sottostante, tutti i principali processi di SFF per materiali ceramici, vengono citati per dare una indicazione generale sugli intervalli dimensionali possibili; tali tecniche sono state divise in base al metodo di deposizione del materiale: avremo quindi tecniche che sfruttano la deposizione della singola goccia e tecniche che disperdono un filo continuo di elemento.

A seguito, essendo molto simili, i processi di robocasting e FDC verranno trattati insieme, ponendo l'attenzione caso per caso, sulle differenze che esistono tra i due processi.

SFF-basata sulla deposizione a goccia.

3D Printing	Legante in soluzione stampato sul letto di polvere	170 μm laterale - 40 μm altezza
Ink-jet Printing	Fluido colloidale	20 μm laterale - 100nm altezza
Hot-melt ink-jet printing	Cera Colloid-filled	70 μm laterale-1 μm altezza

DIW-basata sulla deposizione di un filamento di materiale.

Robocasting (in air)	Gel colloidale concentrato	500 μm diametro
Robocasting (in oil)	Gel colloidale concentrato-gel di nanoparticelle concentrato	200-30 μm diametro
Fused deposition	Polimero fuso riempito di particelle	100 μm diametro
Micropen writing	Fluido colloidale concentrato	25 μm diametro

Vengono riportate a seguito in figura (1) varie immagini relative ai casi più comuni di processi DIW

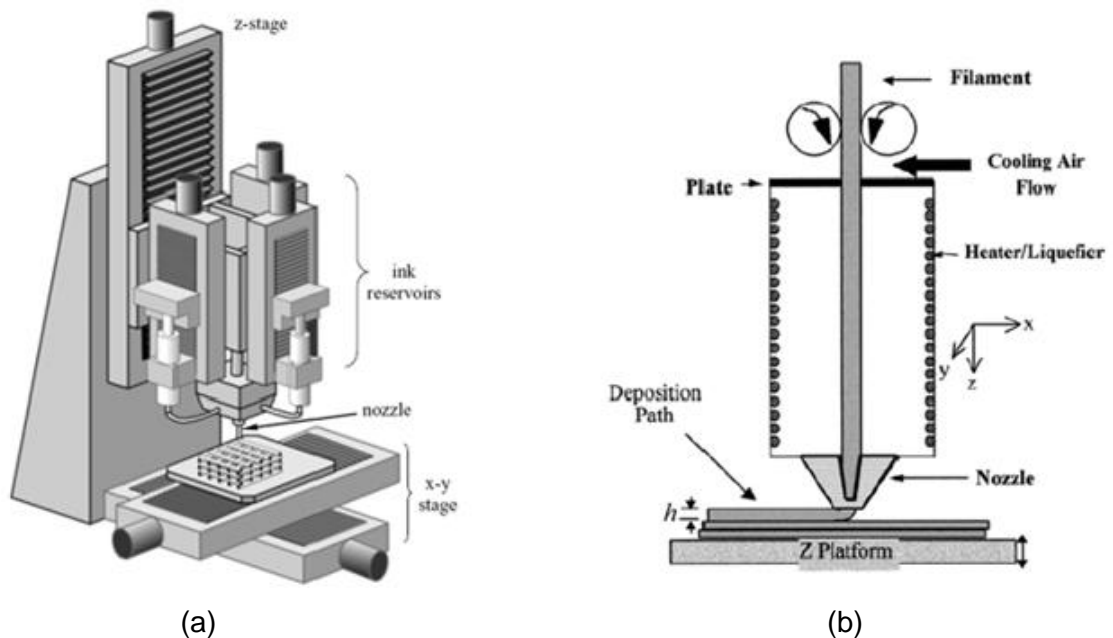


Figura (1). Illustrazioni schematiche dei principali processi DIW. (a) robocasting, (b) deposizione fusa della ceramica.

4.2.Principi di progettazione

Le tecniche DIW devono produrre strutture in ceramica all'interno di tolleranze geometriche accettabili, e avere proprietà paragonabili o superiori a quelli ottenibili con processi di fabbricazione tradizionali. Le proprietà di interesse possono includere: resistenza, proprietà elettriche, proprietà chimiche, funzioni biologiche o caratteristiche estetiche. Nella loro forma più semplice, le tecniche DIW possono essere utilizzate come uno strumento di prototipazione rapida per i componenti che saranno prodotti con mezzi tradizionali.

Il processo di progettazione inizia con la creazione di un modello computerizzato del componente da assemblare; la figura (2) ne illustra le varie fasi.

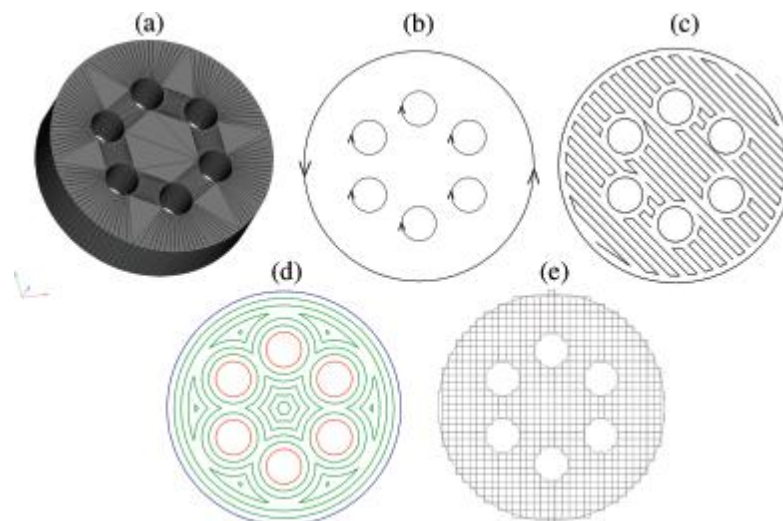


figura (2). Vengono mostrate le varie fasi di progettazione della tecnologia CAD. (a) modello del disco da stampare. (b) cicli positivi e negativi di una fetta di rappresentazione: il ciclo positivo indica la presenza di materiale, il ciclo negativo ne indica l'assenza. (c) percorso di tipo raster dell'utensile. (d) percorso dell'utensile secondo il profilo dell'oggetto. (e) motivo di riempimento dei pixel.

Calcolati i percorsi dell'utensile per ogni singolo strato, l'oggetto 3D viene esaminato per identificare se sono necessarie strutture di sostegno.

Infatti, se per processi di 3DP tradizionali, la polvere non stampata funge da sostegno, in processi diretti di scrittura, è indispensabile l'apporto di materiale "fuggitivo" in grado di sostenere la struttura, che verrà eliminato a fine processo.

La figura (3) mostra i quattro stili principali di deposizione che devono essere relazionati assieme per avere il processo di stampa che porta al migliore elemento solido possibile.

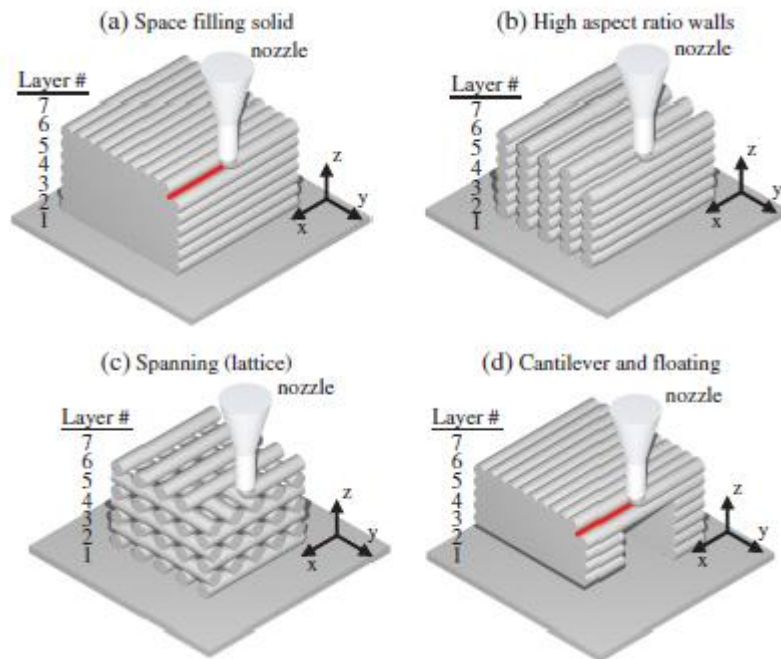


Figura (3). Possibili caratteristiche strutturali incontrate in processi DIW: (a) Riempimento dello spazio solido, l'inchiostro deve scorrere per creare un corpo continuo. (b) l'inchiostro compone una serie di pareti parallele. (c) Presenza di strati sovrapposti e reticolati. (d) Presenza di strutture a sbalzo.

4.3. Processo di deposizione del filamento

4.3.1. Principali tipologie di uscita del materiale

Approcci di produzione, basati sulla deposizione di filamenti di materiale, sono propri di processi quali: robocasting, processi di deposizione fusa della ceramica (FDC), (di cui fanno parte processi di solidificazione multi fase a getto (MJS) e processi di estrusione a mano libera (FEP)), e scrittura a micro penna.

In ogni approccio, l'inchiostro viene continuamente estruso attraverso un piccolo ugello cilindrico (orifizio) per creare un elemento filiforme.

Sia robocasting, che approcci basati su metodi FDC, sono adatti per l'assemblaggio di componenti 3D in ceramica, mentre la micro-scrittura della penna è più adatto per la produzione di dispositivi elettrocereamici multistrato.

Ci sono due di sistemi di erogazione di inchiostro per la scrittura filament-based: (1) estrusione a spostamento costante, (2) estrusione a pressione costante. In entrambi i

casi, l'inchiostro viene estruso sotto forma di filamento continuo, attraverso uno o più ugelli. Il diametro del filamento è determinato dal diametro dell'ugello, dalla reologia dell'inchiostro, e dalla velocità di stampa.

In particolare, durante la stampa a spostamento costante, i filamenti di inchiostro vengono estrusi ad una portata volumetrica uniforme. Ad esempio, in robocasting, questo è fatto spostando meccanicamente il pistone sul serbatoio di inchiostro, alla pressione necessaria per mantenere le condizioni di flusso desiderate.

In processi di deposizione fusa, sia a base di un filamento in polimero colloide, sia a base di una miscela ceramica / legante, il materiale è estruso a velocità costante attraverso un condensatore riscaldato, dove si scioglie per formare un fluido organico riempito di particelle. (vedi fig.1(b)).

Nella scrittura a pressione costante, i filamenti di inchiostro vengono estrusi applicando una pressione uniforme al serbatoio; questo approccio è meno comune, in quanto, piccole variazioni nelle proprietà del materiale inducono delle fluttuazioni nella portata volumetrica.

4.3.2. Metodologia del processo di estrusione

Applicando una differenza di pressione ΔP a monte e a valle dell'ugello, l'inchiostro esce inducendo una sollecitazione di taglio radiale.

$$\tau_r = \frac{r\Delta P}{2l}$$

dove r è la posizione radiale all'interno dell'ugello.

A seconda del profilo di velocità e della stabilità dell'inchiostro, possono verificarsi delle variazioni del flusso all'interno dell'ugello; nel caso di inchiostri a base di gel colloidale, se la tensione di taglio supera il limite di snervamento si verifica un assottigliamento del flusso di gel come descritto nell'equazione di seguito.

$$\tau = \tau_y + K\dot{\gamma}^n$$

Dove τ è lo sforzo di taglio, K è il parametro legato alla viscosità, n è un esponente di diradamento del taglio (<1), $\dot{\gamma}$ è il gradiente di velocità.

All'interno dell'ugello cilindrico, il flusso di inchiostro a base di gel presenta un profilo di velocità a tre zone: (1) un nucleo centrale che si muove a velocità costante, (2) un guscio di fluido che si muove secondo un moto laminare, (3) un sottile strato che si muove presso le pareti, privo di colloide.

4.4.Reologia del materiale del filamento e solidificazione

Per quanto riguarda i filamenti depositati, sono stati utilizzati due approcci: (1) gel colloidali acquosi, (2) polimeri termoplastici fusi contenenti micro particelle ceramiche. In generale il primo fa riferimento a tecnologie di robocasting, il secondo viene spesso utilizzato in processi FDC.

4.4.1.Caso riguardante tecnologia di robocasting

4.4.1.1.Caratteristiche del gel utilizzato

Nella sua concezione originaria, la tecnologia robocasting coinvolgeva l'estrusione filamentosa di gel colloidali concentrati, che venivano depositati ed essiccati in aria. Più recentemente, gel costituiti da concentrati colloidali e nano particelle, sono stati estrusi in un bagno d'olio non bagnante che sopprime l'essiccazione e consente un minore intasamento dell'ugello.

Avvenuto il processo di estrusione, si verifica un rapido ritorno elastico del materiale, in seguito viene rimosso l'olio e si prosegue con l'asciugatura finale.

Utilizzando sospensioni colloidali (gel) contenenti elementi in ceramico, si è visto che la formazione e il mantenimento di filamenti secondo la forma richiesta, si ottiene controllando la viscosità, lo snervamento e la cinetica di essiccazione.

Al fine di avere il minore ritiro dimensionale dovuto all'essiccazione e limitare quindi la possibile formazione di micro cricche, si cerca di utilizzare gel quanto più densi possibili; un limite molto pesante però, è fornito dall'aumento, già in presenza di modesti tenori di essiccazione, della viscosità, che può portare all'intasamento dell'ugello in seguito ad una rapida asciugatura nei pressi di quest'ultimo (Robocasting (in aria) presenta in genere diametri superiori ai 500 μ m).

Il processo di robocasting risulta quindi ottimale per il montaggio di strutture ceramiche relativamente grandi, inoltre, durante la sequenza di generazione, la velocità di deposizione dell'inchiostro deve essere sincronizzata con la cinetica di essiccazione, per consentire un sufficiente aumento della resistenza allo snervamento degli strati sottostanti.

Per migliorare la precisione dimensionale e ridurre il tenore di colloide, si può ricorrere a processi che considerano inchiostri modellati in bagno d'olio (non bagnante); tale processo consente quindi di dissociare la cinetica di deposizione dal processo di essiccazione. Inoltre, attraverso l'uso di olio si verifica una forte diminuzione del tenore di intasamento presso l'ugello (strutture 3D con caratteristiche inferiori a 100 μ m).

In entrambi i casi, a deposizione avvenuta, l'inchiostro deve fondersi con il materiale depositato in precedenza; è necessario quindi un attento controllo della risposta viscoelastica dei gel estrusi.

4.4.1.2. Proprietà del gel in relazione alle forze interparticellari

Per poter controllare a pieno tutte queste caratteristiche è necessario focalizzare l'attenzione sul processo di formatura: è indispensabile creare un inchiostro tenendo in considerazione le forze interparticellari (relazionate sia al tipo di gel e a come viene formato, sia dovute a successive possibili variazioni a livello chimico, come il pH del materiale, forza ionica...) che si generano per produrre la risposta viscoelastica desiderata.

In particolare, la frazione di volume del colloide (ϕ) degli inchiostri a base di gel viene mantenuta costante, mentre le proprietà elastiche sono relazionate alla forza di attrazione interparticellare secondo il seguente rapporto di scala.

$$y = k \left(\frac{\phi}{\phi_{gel}} - 1 \right)^x$$

Dove y rappresenta la proprietà elastica desiderata, k è una costante, ϕ_{gel} è la frazione volumetrica colloidale al punto di gelificazione, e x è l'esponente di scala.

Si nota facilmente come in corrispondenza dell'aumento delle forze di attrazione, si verifica un aumento delle proprietà elastiche.

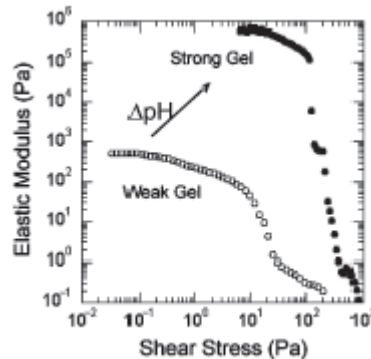


Figura (4). I cerchietti vuoti rappresentano un gel debolmente legato, in cui il modulo elastico risulta minore rispetto al caso di un gel fortemente legato.

Come detto in precedenza, anche variazioni a livello chimico influiscono sulle proprietà del gel; per controllare al meglio le caratteristiche del materiale, in particolare le proprietà viscoelastiche, si può quindi operare aggiungendo additivi come sale o agenti di carica opposta, al fine di variare le forze interparticellari.

Queste strategie sono state utilizzate per produrre inchiostri colloidali di una vasta gamma di materiali ceramici, tra cui silice, allumina, titanato zirconato di piombo, titanato di bario, mullite, nitrato di silicio e idrossiapatite. L'approccio generale di creazione di inchiostri a base di gel colloidali può essere quindi esteso a qualsiasi tipo di materiale colloidale o a nano particelle.

4.4.2.Caso riguardante processi di FDC

Nelle tecniche di deposizione fusa, si impiega un gel costituito da polimero fuso contenente particelle ceramiche (e colloide), il quale viene estruso a temperature elevate, e subisce il processo di solidificazione per raffreddamento. Nelle tecnologie FDM, i puri filamenti polimerici rappresentano quindi la materia prima di costruzione.

Anche nel caso di tecniche FDC, bisogna porre attenzione alla rigidità e alla viscosità della materia prima; il filamento polimerico contenete colloide deve essere quindi ben controllato.

Allo stato fuso, questi inchiostri devono possedere sia una bassa viscosità sia un alto tenore solido, al fine di avere il minore ritiro dimensionale possibile durante la rimozione del legante e la fase di sinterizzazione.

Inoltre come per tecnologie di stampaggio ad iniezione, le particelle di ceramico contenute nel polimero devono essere ben distribuite su tutto il materiale.

In seguito alla deposizione, questi filamenti solidificano radialmente dall'esterno verso l'interno, al contrario di quanto accadeva per i gel citati prima del robocasting.

Esistono molti tipi di inchiostri per processi FDC, compresi quelli usati su ceramiche strutturali, biomediche, su dispositivi elettronici; in particolare i filamenti polimerici hanno il vantaggio di una lunga durata di conservazione dopo la formazione, che permette una più facile produzione di strutture articolate.

Per poter controllare che la deposizione di inchiostro avvenga con successo, è necessario relazionare la temperatura di fusione e la velocità di estrusione con la cinetica di raffreddamento del materiale.

Uno svantaggio fondamentale dell'approccio FDC è il significativo contenuto di legante nelle strutture stampate, che richiede una procedura di rimozione talvolta molto lunga. Recentemente è stato riportato, che il ciclo di cottura può richiedere anche alcuni giorni e può portare a difetti strutturali quali collasso o presenza di piccole vesciche a causa della fusione dei polimeri termoplastici.

4.5.Percorsi/geometrie di deposizione

4.5.1.Tipologie di riempimento

Nei processi di scrittura diretta di elementi solidi (filament-based DIW), l'inchiostro viene depositato come un filamento continuo; quindi, l'interruzione del flusso di inchiostro durante l'assemblaggio non è auspicabile.

Si è voluto focalizzare l'attenzione sul percorso dell'utensile, al fine di ottenere il minor numero di eventi *start-stop* che risultano problematici per questa tecnologia.

Vengono utilizzate due strategie: (1) riempimento secondo direzioni parallele (raster), e (2) riempimento secondo un percorso che segue il contorno (contorno-offset), come è rispettivamente mostrato nelle figure 2(c) e 2(d).

In entrambi i casi sono stati studiati degli algoritmi di calcolo per tracciare il percorso in grado di far avvenire al meglio il processo di stampa, sotto ogni punto di vista.

Per quanto riguarda la spaziatura delle linee, questa viene scelta dall'utente, il più delle volte impostata per essere equivalente al diametro del filamento estruso; mentre il percorso dell'utensile lungo i vari assi, il moto del pistone, e le pompe a siringa che mantengono costante la portata di inchiostro estruso, sono controllati da un sistema a controllo numerico computerizzato (CNC).

4.5.2.Problematiche durante la deposizione

In tutte e due le metodologie di deposizione del filamento, raster o contorno-offset, emergono tre problematiche fondamentali.

4.5.2.1.Problemi legati alla quantità di materiale deposto

In primo luogo, quando si costruiscono oggetti solidi, il sistema di distribuzione dell'inchiostro deve erogare con precisione la quantità corretta di materiale per riempire perfettamente lo spazio tra le righe adiacenti. Le linee di percorso utensile rappresentano il luogo dei punti tracciati dalla linea centrale dell'ugello di deposizione, ma il filamento estruso ha un diametro finito ben preciso (supponendo che l'orifizio sia circolare).

Il flusso volumetrico richiesto per riempire lo spazio è data dalla relazione:

$$Q = h \cdot RW \cdot v$$

Dove RW è la larghezza della strada (distanza tra linee adiacenti del percorso utensile). Ad esempio, se RW è uguale al diametro dell'ugello di deposizione d e $Q = (\pi d^2 / 4) v$, lo spessore dello strato deve essere $h = \pi d / 4$.

La scelta delle variabili da fissare, è una decisione che dipende dall'utente e dal comportamento dell'inchiostro.

4.5.2.2. Problemi legati al percorso di deposizione

Alcuni problemi che possono facilmente emergere durante processi FDC sono legati alla presenza di aree nello strato, in cui avviene o un esubero di materiale stampato, o una carenza dello stesso, come emerge nella figura (5).

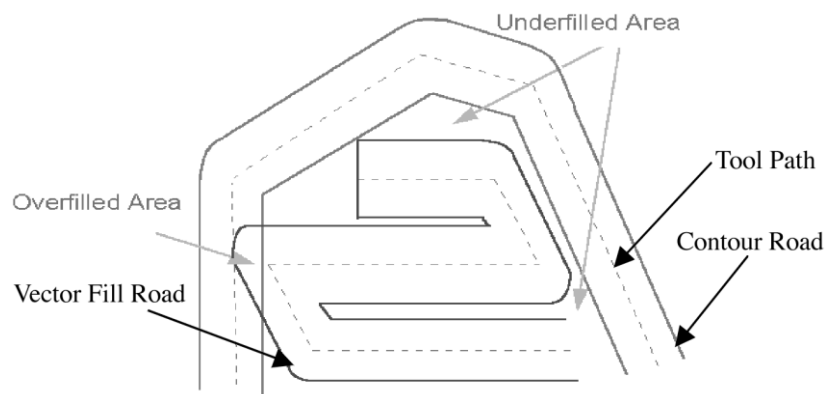
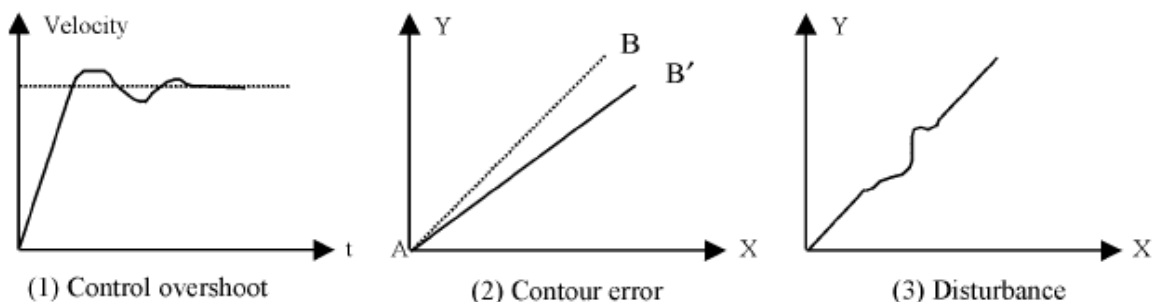


Figura (5). Difetti di processo: presenza di vuoti e parti con sovrabbondanza di materiale stampato.

In particolare, le regioni di vuoto possono essere dovute a:

- Vuoti dovuti ad una errata impostazione dei parametri di processo.
- Vuoti dovuti ad un errato inseguimento della linea di controllo centrale.
- Vuoti dovuti a problemi di controllo del fluire del flusso.
- Vuoti a causa dei processi Start-Stop.
- Vuoti inerenti alla geometria da rappresentare.

(Un esempio frequente di tali problemi insorge nel caso in cui si considera una deposizione di tipo raster: i tornanti tra una linea e l'altra sono spesso fonte di disomogeneità del materiale)



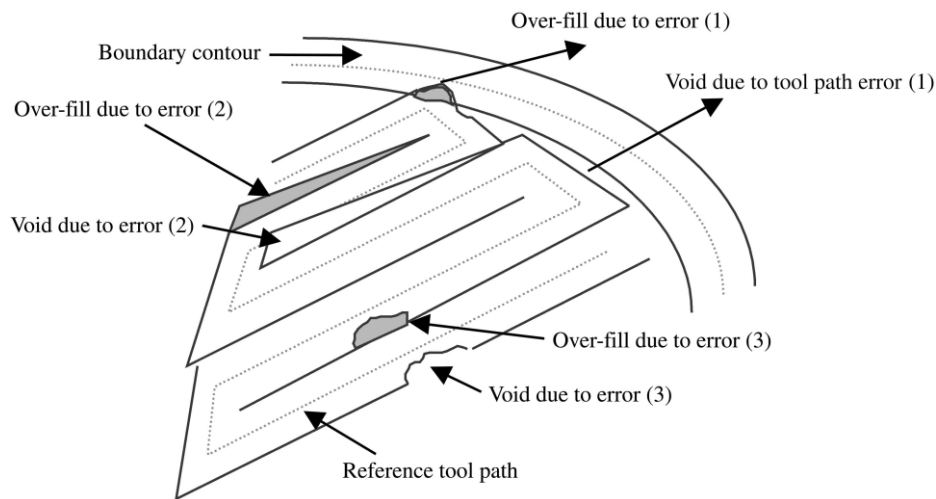


Figura (6). Possibili errori durante il processo di deposizione del materiale.

Problematiche legate alla geometria del percorso, talvolta insorgono poiché il programma CAD indica un percorso basato su una linea guida principale; in realtà, al momento della deposizione, il materiale depositato possiede un proprio diametro/spessore specifico.

Talvolta vengono utilizzati solamente interpolatori lineari anche per descrivere geometrie curvilinee, incombendo in imperfezioni geometriche.

Il problema legato agli eventi start-stop del processo di deposizione è molto serio; principalmente è dovuto al fatto che non c'è il pieno controllo sul meccanismo di deposizione nella fase relativamente di start e stop. In particolare le proprietà visco-elastiche del materiale fanno sì che si possa verificare una leggera fuoriuscita di materiale anche dopo il comando di arresto. Ciò che si cerca di fare, per limitare il più possibile tale fenomeno, è cercare di creare percorsi, possibilmente tracciati con una espulsione di materiale a portata costante, che minimizzino il numero complessivo di eventi start-stop.

4.5.2.3. Problemi legati alla sovrapposizione degli strati

La terza problematica riguarda la sovrapposizione dei livelli quando esistono settori a sbalzo o elementi galleggianti; in questi casi è necessario introdurre un apporto di materiale fuggitivo, con la sola funzione di sostegno, che verrà eliminato a fine processo.

Il processo FDC utilizza un secondo ugello per stampare o cera vacante o materiali di supporto solubili in acqua.

Nel caso di fluidi colloidali o gel, è necessario che il materiale di supporto sia compatibile chimicamente con l'inchiostro colloidale.

Recentemente si è arrivati alla formatura di un gel acquoso concentrato comprendente nano particelle nere di carbonio, come si nota in figura (7).

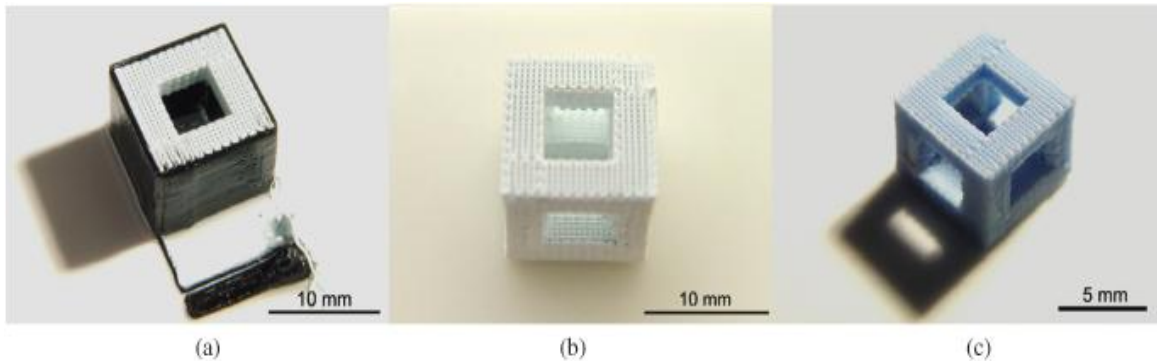


Figura (7). Struttura cubica stampata da un processo robocasting in cui è presente un inchiostro idrossiapatite concentrato e un inchiostro di carbonio nero come materiale fuggitivo. (a) stampa complessiva, (b) struttura una volta asportato l'inchiostro fuggitivo, (c) struttura sinterizzata.

Si possono comunque creare con entrambe le tecnologie strutture a pareti parallele e a tralici reticolati, senza l'ausilio di elementi di supporto.

Un esempio è quello riguardante il ceramico piezoelettrico $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ in figura (8).

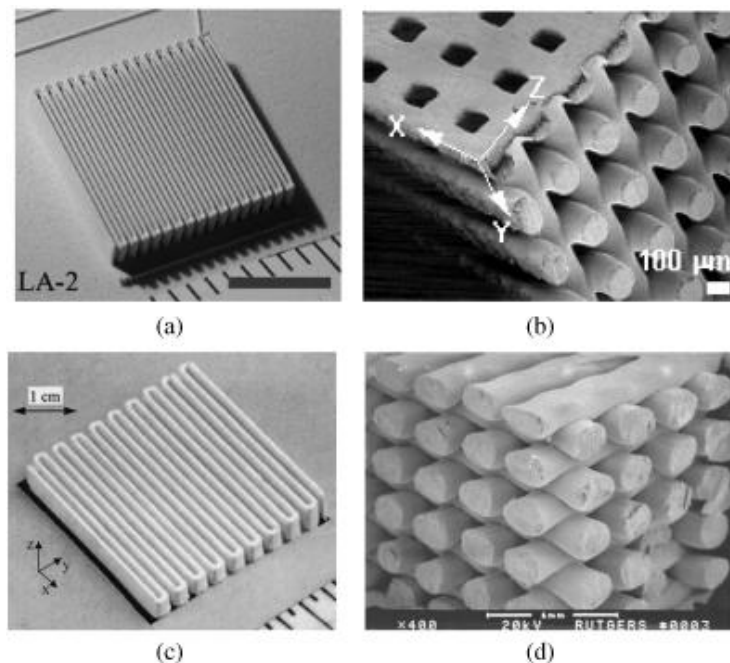


Figura (8). Strutture ceramiche formate da robocasting (a-b-c) e dal processo FDC (d) con un titanato zirconato di piombo concentrato: (a) pareti ad elevato rapporto altezza-spessore, (b) struttura reticolare, (c) elevato allungamento, (d) strutture a traliccio formate per deposizione fusa.

Queste strutture servono come gli scheletri di ceramica per compositi PZT-polimero, che sono noti per avere elevati coefficienti piezoelettrici e bassa impedenza acustica, che li rende attraenti per i moderni sistemi sonar e ad ultrasuoni.

Per inchiostri a base di gel, il tempo di solidificazione dell'ordine di 1s, è tale da permettere la stampa ad alte velocità di strutture con caratteristiche a tralicci abbracciati, (~ 1 cm/s), mentre il processo FDC richiede un maggior tempo di solidificazione da parte dell'inchiostro (soprattutto al crescere della dimensione filamento), riducendo così la velocità di stampa e la distanza tra filamento e filamento.

4.6.Processi consecutivi alla fase di deposizione

Corpi verdi in ceramica prodotti tramite DIW a base di filamenti, contengono quantità variabili di legante e possono essere sinterizzate ad una densità elevata (> 97% del teorico).

Nella tecnologia di robocasting, i corpi verdi a base di gel, hanno una quantità minima di legante, inoltre la resistenza del verde è minore di quella di materiali prodotti da processi FDC. Per ovviare a tale carenza si può intervenire chimicamente sulla reticolazione della fase polimerica.

Un importante vantaggio di questo processo è che la rimozione del legante è piuttosto semplice, con tempi tipici di poche ore.

In netto contrasto, FDC si basa su un inchiostro più ricco di polimero, che deve essere accuratamente rimosso con un trattamento termico successivo; spesso possono essere necessari tempi di trattamento di qualche giorno, che talvolta possono portare al collasso di parte della struttura.

alcune applicazioni richiedono precise tolleranze geometriche che non possono essere raggiunte solo attraverso DIW. In questi casi, è vantaggioso, successivamente al processo di stampa del verde, applicare una lavorazione di fresatura CNC. Un esempio di tale processo ci viene dal mondo dell'ingegneria tissutale, in cui una impalcatura ossea è stata prodotta tramite un processo robocasting, come mostrato in figura (9).

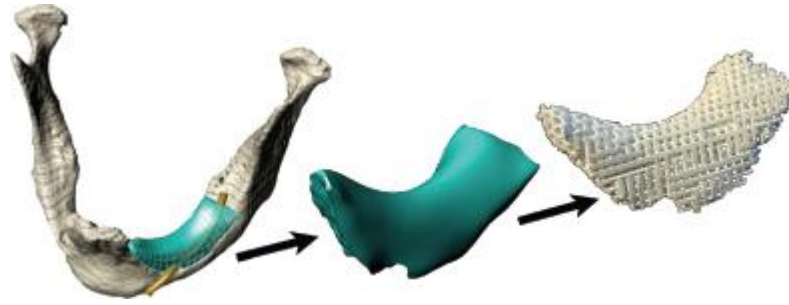


Figura (9). Sequenza di immagini che rappresentano le fasi di lavorazione necessarie per personalizzare una impalcatura di idrossiapatite (HA), che si inserisce in un sito danneggiato in una mandibola di un paziente. (a sinistra) Modello generale della mandibola deteriorata, (al centro) modello della parte da ricreare, (a destra) impalcatura in osso-poroso prodotta da robocasting.

4.7. Processo FDMC come sviluppo della tecnologia FDC

4.7.1. Introduzione

La tecnologia FDC rappresenta una tecnologia nata soprattutto per fini di prototipazione, negli ultimi anni si è cercato di sviluppare tale tecnologia per la produzione vera e propria di parti funzionali; in particolare tale tecnologia può essere adattata alla deposizione di più materiali nello stesso strato, da qui il termine: deposizione fusa di multi materiali in ceramico (FDMC).

La precisione del processo è legata come nel caso di tecnologie FDC, al materiale utilizzato, alle caratteristiche geometriche del percorso di deposizione, all'estrusione e al meccanismo di deposizione stesso.

Per quanto riguarda l'ambito di materiali compositi avanzati come i piezoelettrici polimero-ceramica, un utilizzo di processi FDC risulta al quanto complicato e oneroso dal punto di vista economico; le proprietà fisiche, meccaniche, ed elettriche dipenderanno infatti dalle caratteristiche di ogni fase. Risulta quindi molto comodo l'utilizzo di tecnologie FDMC.

In particolare nel caso di attuatori multi-materiale, è necessario deporre materiali diversi in ogni strato; mentre la tecnologia FDC è in grado di deporre al massimo due materiali per strato, la tecnologia FDMC ne può collocare facilmente quattro e, con alcune attenzioni, anche più.

La figura (10) mostra un esempio di dispositivo FDMC a 4 elementi differenti.

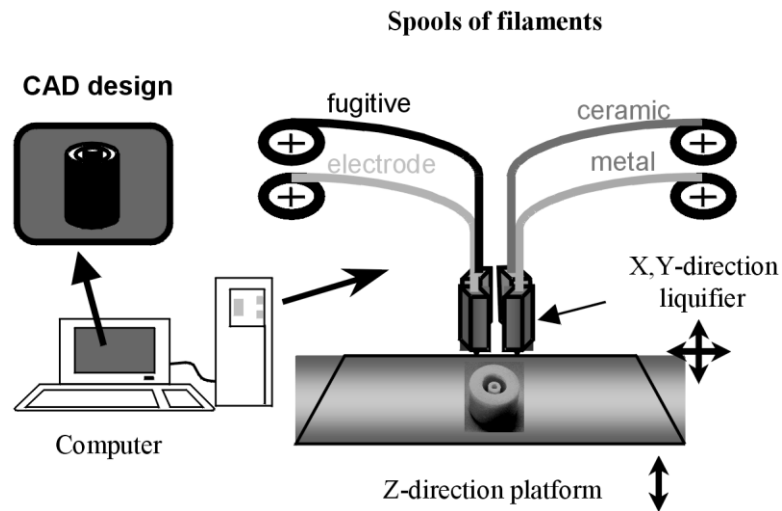


Figura (10). Esempio schematico di tecnologia FDMC.

4.7.2.Descrizione del processo FDMC

Nel processo FDMC considerato, vengono utilizzati filamenti di materiale composti da 55-60 % in volume della polvere ceramica desiderata, connessi con il legante ECG-9.

Le polveri sono innanzi tutto combinate con acido stearico e subiscono un processo di essiccazione prima di essere unite con il legante.

Il tutto viene mescolato a 160°C attraverso un dispositivo che ruota a 100rpm; con lo stesso reometro di miscelazione, vengono estrusi filamenti di 1.780 ± 0.003 mm. In seguito, i filamenti subiscono una seconda estrusione attraverso un ugello (250-1,500µm di diametro) secondo il percorso dell'utensile.

La figura (11) illustra il processo di deposizione di un singolo ugello; la tecnologia risulta essere molto simile al caso FDC tradizionale.

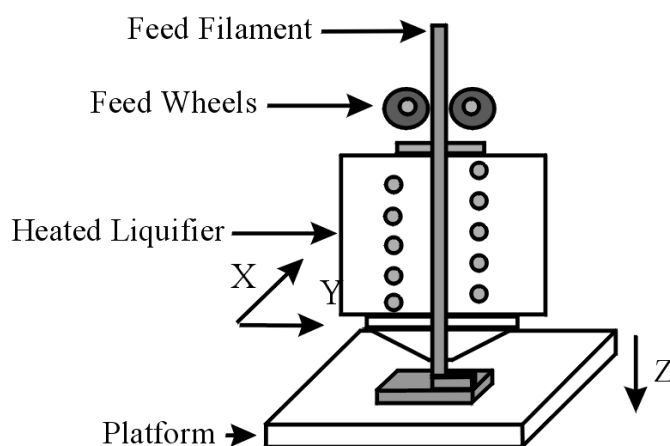


Figura (11). Esempio schematico del processo FDMC.

La funzione del gruppo condensatore, in grado di muoversi nel piano x-y, è quella di pompare il materiale, lungo l'ugello di estrusione, nella pedana mobile in direzione verticale. Le due ruote controrotanti sono in grado di permettere l'apporto di materiale

nel condensatore, e nello stesso tempo fungono da pistone per l'estrusione del filamento lungo l'ugello finale.

L'estruso si depone nella pedana in genere descrivendo i bordi esterni del componente da stampare, in seguito si procede con il riempimento; quando tutto lo strato è stato stampato, la pedana si abbassa secondo il passo stabilito e si procede con la stampa dello strato successivo.

Le pareti sono fatte da strati che vanno da spessori di $25\mu\text{m}$ a valori di 1mm.

Una volta che il legante in eccesso è stato rimosso, avviene il processo di sinterizzazione per densificare il componente.

4.7.3.Sistema hardware

Per quanto riguarda la configurazione hardware della tecnologia FDMC, possiamo dividere il dispositivo in due sistemi: sistema di posizionamento, e sistema di deposizione, come si vede in figura (12).

FDMC deposition subsystem

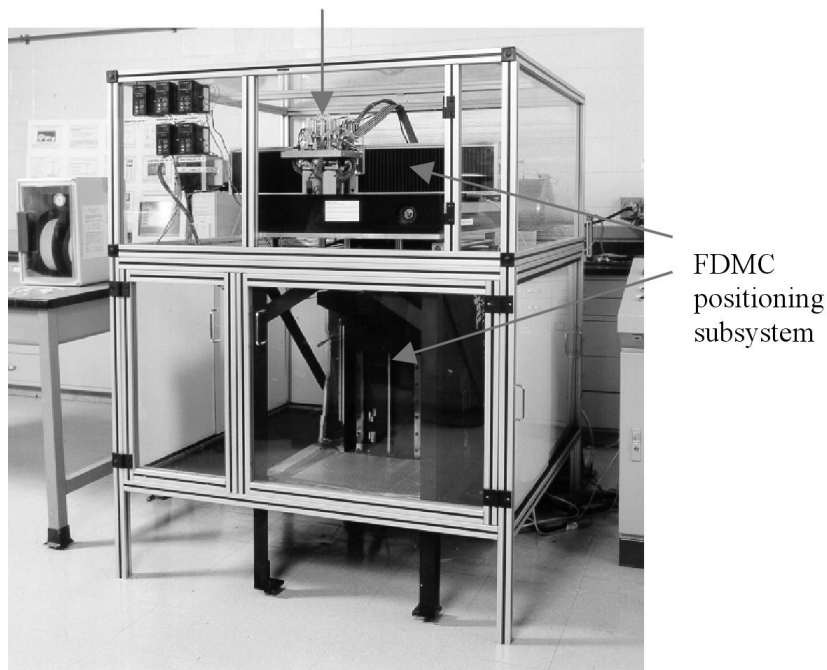


Figura (12). Sistema hardware complessivo della tecnologia FDMC.

Il sottosistema di posizionamento consiste in una pedana mobile in grado di muoversi lungo i tre assi principali x,y,z.

Nel piano x-y viene descritta la geometria di ogni singolo strato, nella verticale z viene stabilito il passo tra piano e piano. Ciascun movimento è azionato da un sistema motorizzato automatizzato.

Per quanto riguarda il sottosistema di deposizione, viene sviluppato un gruppo indipendente per ogni singolo materiale estruso comprendente la cremagliera, un motore in grado di conferire possibilità di movimento lungo la verticale, un regolatore di temperatura, un micro-solenioide, un condensatore...

Ciascun gruppo si abbassa nel momento dell'estrusione del materiale e si rialza a processo avvenuto, questo, al fine di non intralciare la deposizione degli altri dispositivi attivi, fintanto che il gruppo considerato non è in fase di funzionamento.

A controllare la liquefazione del materiale nel condensatore è il micro-solenioide; inoltre per garantire la regolarità di ogni singolo strato, sono svolte una serie di misure, attraverso micrometri automatizzati, per gestire la precisione del processo.

La figura (13) mostra un esempio di sottosistema di deposizione.

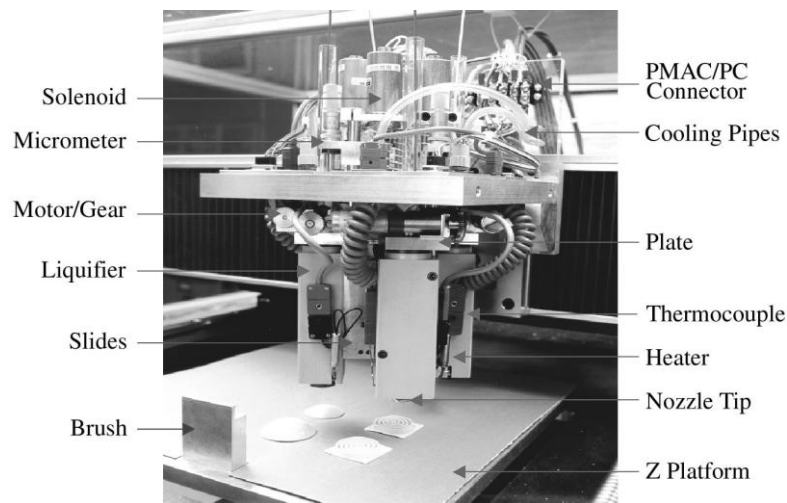


Figura (13). Sottosistema di deposizione.

Nel caso di elementi PZT prodotti, le pressioni raggiunte durante l'estrusione sono circa di 1MPa, a seconda dei parametri di processo.

Per superare un problema di instabilità del filamento, si è cercato di raffreddare i filamenti nel tratto tra i rulli e il condensatore introducendo una piastra con canali di raffreddamento ad aria secca.

4.7.4. Esempi di fabbricazione del processo FDMC

Questa tecnologia trova largo consenso nella produzione di attuatori o sensori piezoelettrici.

La figura (14) mostra il caso di un componente multimateriale che coinvolge due materiali (PZT morbido e duro) che vengono alternati strato dopo strato. lo spessore del singolo strato è di circa 250 μ m.

A seguito della sinterizzazione del materiale, non sono presenti difetti di laminazione tra strato e strato.

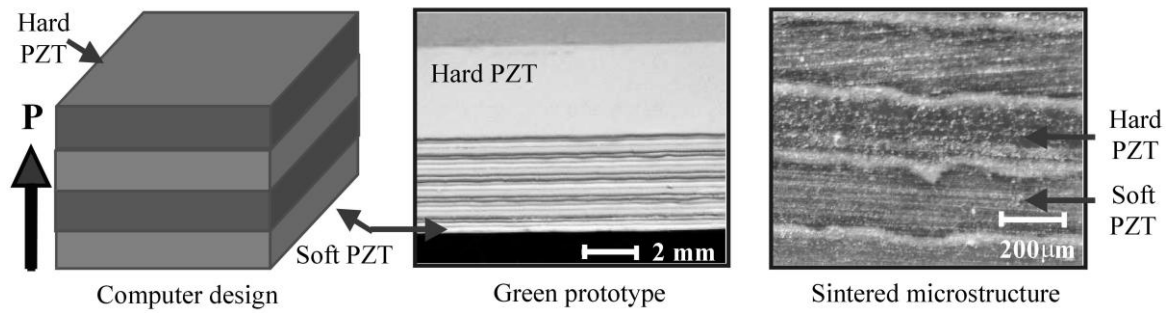


Figura (14). Esempio di un materiale PZT prodotto da un processo FDMC. La struttura è composta dal 50% in volume di PZT-5H morbido, e dal 50% in volume di PZT-8 duro.

La costante dielettrica del multistrato è data dalla media dei singoli valori dei due materiali singoli, e conferma l'assenza di difetti di laminazione tra strato e strato.

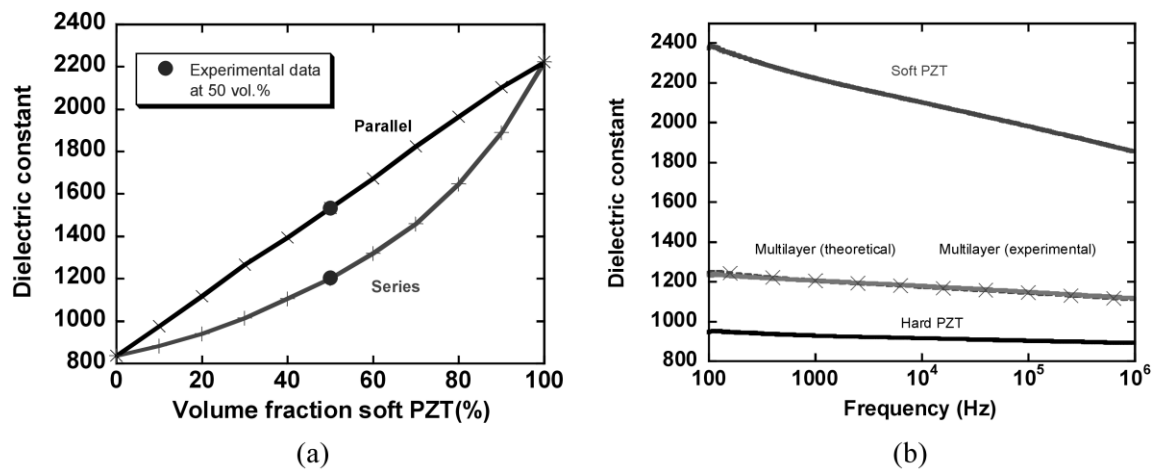


Figura (15). Proprietà dielettriche di una struttura multistrato multimateriale.

CAPITOLO 5

Sinterizzazione laser selettiva (processo indiretto)

Oltre al processo di 3DP, utilizzato come metodo di formazione additiva, esistono altri metodi per raggiungere lo stesso obiettivo: la sinterizzazione laser selettiva (SLS) rappresenta un metodo molto simile al 3DP.

Il layout di elaborazione di base della SLS originale comprende le seguenti fasi: (1)Viene disperso uno strato di polvere sottile mediante un rullo; tale letto di polvere si dispone su una piattaforma in grado di muoversi lungo i tre assi principali, (2) lo strato di polvere è poi sinterizzato in modo selettivo da un laser, secondo la forma della sezione trasversale nel modello CAD. La polvere non sinterizzata funge da supporto per i successivi strati, (3) vengono ripetuti i primi due passaggi fintanto che non è stata costruito l'intero oggetto, per tutta la sua altezza, (4) rimuovendo la polvere non sinterizzata si ottiene il componente sinterizzato mediante il processo laser.

Il processo SLS e la sua evoluzione, la fusione laser selettiva (SLM), sono molto validi se applicati ai metalli, dove si ottengono prodotti ad alta resistenza e densità; nel campo dei materiali ceramici, tuttavia, le applicazioni di tale processo sono ancora molto limitate.

Gli oggetti ceramici ottenuti dalla sinterizzazione laser, infatti, presentano notevoli tensioni residue e sono altamente porosi.

Come nel caso di S-3DP, al fine di innalzare la densità del verde, il processo di sinterizzazione laser può essere applicato, non più ad uno strato di polvere secca, ma ad un impasto ceramico umido che viene depositato; prima di procedere con la sinterizzazione sarà necessario aspettare l'asciugatura di tale substrato.

Se nel caso relativo alla sola produzione di elementi ceramici, processi SLS e SLM non risultano ottimali, nel caso di vetro-ceramiche risultano essere molto validi.

Offrono infatti, la possibilità di ottenere un'eccellente densificazione del vetro, a temperature superiori alla transizione vetrosa (T_g), seguita dal processo di cristallizzazione; tutto questo per ottenere un componente in vetro-ceramica avente proprietà migliorate (per esempio la resistenza, durezza, stabilità chimica, refrattarietà, lavorabilità, resistenza agli shock termici) rispetto al solo vetro iniziale.

Ne sono un esempio, i vetri commerciali LAS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$); tale materiale, in seguito al riscaldamento in un forno, origina una struttura cristallina che è responsabile di conferire al componente un coefficiente di espansione termica molto piccolo.

Dei recenti studi hanno dimostrato l'importanza del fenomeno di cristallizzazione riguardante la tecnologia LAS, infatti, attraverso questo processo si possono controllare caratteristiche come la crescita dei cristalli e la loro direzione preferenziale. Inoltre per quanto riguarda il processo di stampa mediante sinterizzazione laser, è indispensabile un controllo attento di tutti i fenomeni che coinvolgono l'evento. In particolare sono da considerare, oltre alla diversa composizione chimica e ai diversi parametri di processo (temperature dei processi di cottura), le dimensioni granulometriche delle polveri coinvolte.

Polveri molto fine, comportano una migliore precisione dimensionale, ma, allo stesso tempo, oltre ad essere difficili da disperdere, implicano una maggiore area superficiale a maggiore tenore energetico, che non promuove il processo di cristallizzazione.

Se il processo di cristallizzazione non avviene nel modo corretto, si può arrivare ad avere il collasso dell'intera struttura.

Un esempio di tale evento è mostrato in figura (1).

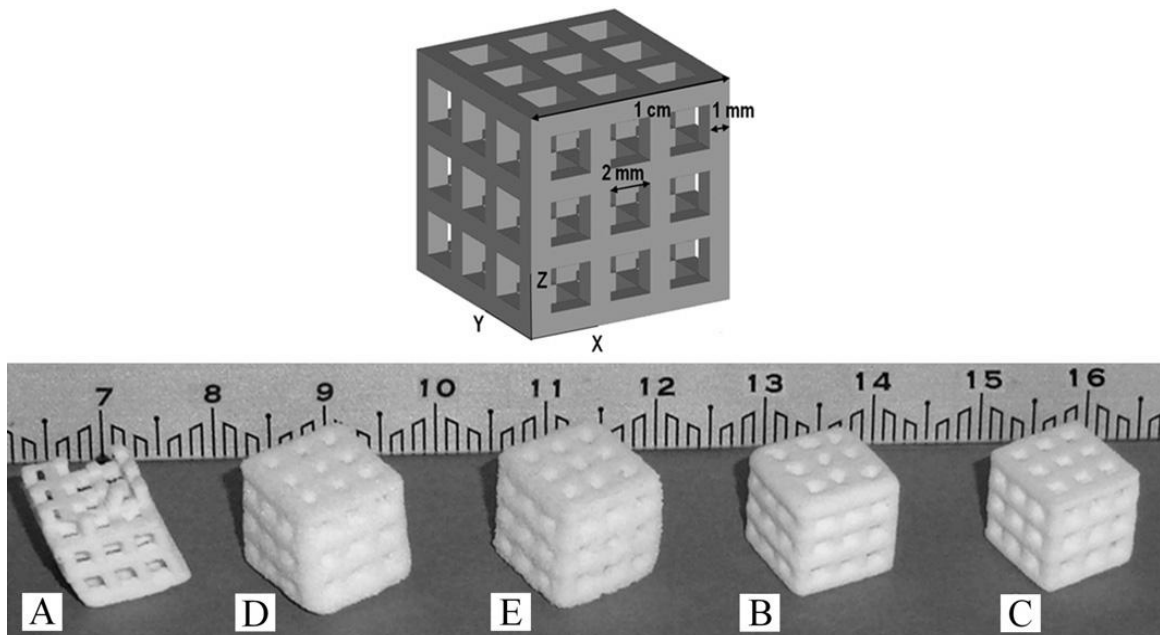


Figura (1). In figura è mostrato il modello CAD e 5 provini ottenuti mediante due tipologie di LAS, con caratteristiche diverse in termini di polvere, composizione chimica e parametri di processo.

I primi 3 riguardano la stessa polvere LAS1, gli altri due polvere LAS2

Nella tabella di figura (2) ne sono riassunte le caratteristiche.

Sample	Powder	Layer thickness (LT, μm)	Binder saturation (S)	Drying time (DT, s)	Apparent density (g/cm^3)	Total porosity (vol%)	Strut density (g/cm^3)	Strut porosity (vol%)	V_c/V_t (%)
A	LAS1	100	0.74	60	n.d. ^a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
B	LAS1	80	1.38	60	1.10 ± 0.01	56 ± 1	1.51 ± 0.03	37 ± 3	27
C	LAS1	100	1.47	100	0.90 ± 0.01	64 ± 1	1.57 ± 0.04	34 ± 4	42
D	LAS2	200	0.39	60	0.94 ± 0.06	62 ± 4	1.42 ± 0.03	40 ± 3	34
E	LAS2	200	0.77	120	0.95 ± 0.02	62 ± 1	1.47 ± 0.02	38 ± 3	35

Figura (2). Caratteristiche dei campioni di LAS1 e LAS2

Si nota facilmente come nel caso A di figura (1) i campioni non erano fortemente legati dopo il processo di stampa; in questo caso il processo di cristallizzazione non è avvenuto correttamente, e il componente non è in grado di rimanere coeso. E' chiaro che aumentando le dimensioni della polvere, si aumenta il tenore di cristallizzazione (maggiore crescita dei cristalli), conferendo alla struttura maggiore resistenza, nello stesso tempo però, una grana più grossolana, limita la precisione dimensionale.

E' importante valutare che l'intervallo di parametri entro cui si ottiene un buon processo di stampa è molto limitato.

Nell'ambito delle vetro-ceramiche, questo processo offre comunque grandi potenzialità anche per il futuro.

CAPITOLO 6

Approfondimento sulla fase di stampa del legante (ink-jet) e sull'ambito grafico

E' necessario soffermarsi alla sola fase di stampa del legante, in quanto negli ultimi anni sono stati compiuti molti studi approfonditi sulle caratteristiche e sulle proprietà di tale stadio.

In particolare come già detto nei capitoli precedenti, esistono vari tipi di legante, aventi caratteristiche simili; si è visto come leganti in soluzione, contenenti talvolta frazioni di solido in sospensione (inchiostri ceramici), possano essere molto efficaci per ottenere valide prestazioni del processo di 3DP.

6.1.Inchiostro ceramico

Esistono varie modalità in cui l'inchiostro ceramico può solidificare una volta disperso: (1) per essiccazione con conseguente evaporazione del solvente, (2) per "congelamento" dovuto all'impatto col substrato freddo, (3) mediante reazione chimica. Di seguito verrà preso in considerazione il caso per essiccazione.

6.1.1.Proprietà dell'inchiostro ceramico

6.1.1.1.dimensioni dei granelli di polvere

Come primo punto su cui soffermare l'attenzione nel momento in cui andiamo a descrivere e analizzare l'inchiostro che andrà a comporre il nostro oggetto, sono le dimensioni del massimo granello di polvere ceramica, e le dimensioni dell'ugello attraverso il quale dovrà passare l'inchiostro stesso; infatti al fine di permettere uno scorrimento fluido le dimensioni dell'ugello dovranno essere circa 50 volte il diametro del granello di polvere.

Inoltre se consideriamo sospensioni ad alto tenore ceramico, si può notare come anche fenomeni acustici entrino in gioco nel condizionare l'espulsione dell'inchiostro, in particolar modo questi effetti sono massimi quando vengono raggiunte frequenze di risonanza nelle testine della stampante. Tali considerazioni portano ad una frequenza di lavoro dell'ordine del kHz.

6.1.1.2. Caratteristiche della sospensione

Inoltre la sospensione viene ottimizzata in termini di natura/contenuto dei vari composti organici (solvente, disperdente, legante...) e del carico in ceramico; questo al fine di migliorare il più possibile varie caratteristiche del processo stesso:

(1) evitare la sedimentazione;

(2) Controllare il fenomeno di essiccazione stessa: il tasso di essiccazione deve essere abbastanza alto da non permettere la diffusione incontrollata della goccia d' inchiostro, ma nello stesso tempo non deve essere eccessivo: in questo caso potrebbe esserci il rischio di una solidificazione troppo rapida, soprattutto nei pressi dell'uscita della testina, dove potrebbe verificarsi l'ostruzione parziale o totale dell'ugello stesso.

(3) Controllare le proprietà del fluido+sospensioni (sia organiche che ceramiche) in termini di viscosità e tensione superficiale, al fine di risultare compatibili con le condizioni dettate dalle caratteristiche delle testine della stampante;

Dovrò avere un rapporto:

$$\frac{Re}{We^{1/2}} = \frac{\sqrt{\sigma\rho r}}{\eta} = [1,10]$$

dove $Re = \frac{vr\rho}{\eta}$ è il numero di Reynolds, e $We = \frac{\sigma}{v^2 r \rho}$ è il numero di Weber; e dove rispettivamente ρ , η , σ rappresentano la densità, la viscosità e la tensione superficiale, dove r è il raggio dell'ugello, e dove v è la velocità del fluido.

6.1.2. Rapporto di Ohnesorge

Possiamo riprendere le equazioni che legano il comportamento dell'inchiostro fluido:

$$Z = \frac{1}{Oh} = \frac{Re}{We^{1/2}} = \frac{\sqrt{\sigma\rho r}}{\eta} = [1,10]$$

Dove Oh rappresenta il rapporto di Ohnesorge, che è dato dall'inverso del rapporto tra Reynolds e Weber.

Quando questo rapporto è troppo basso, le forze viscosive sono dominanti, il che comporta ingenti pressioni per l'espulsione; inversamente, quando questo rapporto è troppo alto, le singole gocce formano una colonna continua durante l'espulsione, che può portare alla formazione di gocce indesiderate lungo la parete principale.

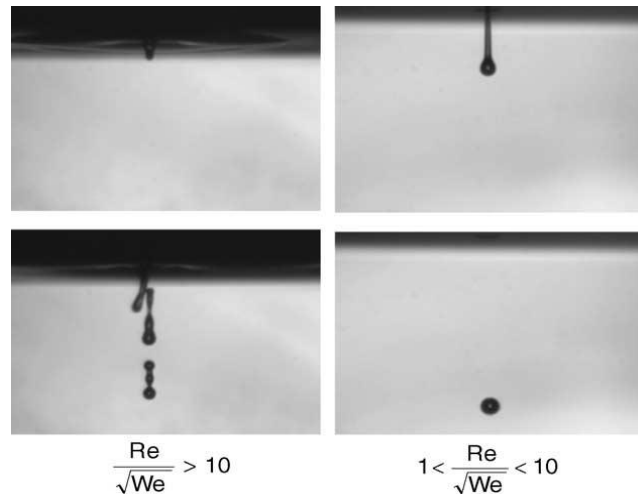


Figura (1). Immagini della goccia in base al rapporto z.

Nelle immagini di figura (1), sono mostrati i due fenomeni in base il rapporto Re/\sqrt{We} ; le immagini sono state scattate mediante un sistema di fotocamera CCD.

Si può notare come la viscosità e il rapporto Re/\sqrt{We} dipendano fortemente dalla percentuale di ceramico presente nella sospensione; questo aspetto è di particolare interesse al fine di poter stimare le proprietà meccaniche del prodotto.

Un esempio si riferisce ad una sospensione contenente il 10% di materiale ceramico, che presenta tali caratteristiche: viscosità attorno i 10 mPa s e Re/\sqrt{We} di 5,98. Una sospensione con tali caratteristiche è stata adottata per ulteriori indagini.

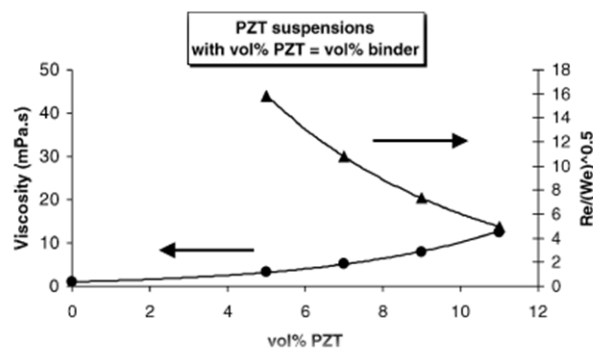


Figura (2). Viscosità e rapporto z in base alla percentuale di volume di sospensione PZT.

Questo intervallo di validità delle caratteristiche del fluido può variare leggermente da sospensione a sospensione in ceramico, infatti una serie di miscele fluide di etanolo, acqua e glicole etilenico, mostrano come siano validi valori di Z compresi tra 4 e 14;

Esistono oggi in letteratura, una serie di nozioni legate al comportamento e alle caratteristiche di vari tipi di inchiostro, anche se purtroppo non è sempre possibile pervenire fino in fondo a piene a tutte le proprietà reologiche del fluido in sospensione.

Nella tabella in figura (3) sono presenti una serie di differenti inchiostri, collocati in funzione di Z; le due linee verticali rappresentano i valori di Z rispettivamente pari a 1 e 10; i dati sperimentali che emergono dal diagramma, mostrano otto sistemi fluidi; il colore grigio del simbolo indica la stampa di singole gocce regolari avvenuta con successo, il simbolo nero indica che i fluidi con queste proprietà non possono essere stampati, e infine il simbolo di colore bianco propone i casi in cui una goccia di fluido è stata espulsa accompagnata da una o più gocce satellitari.

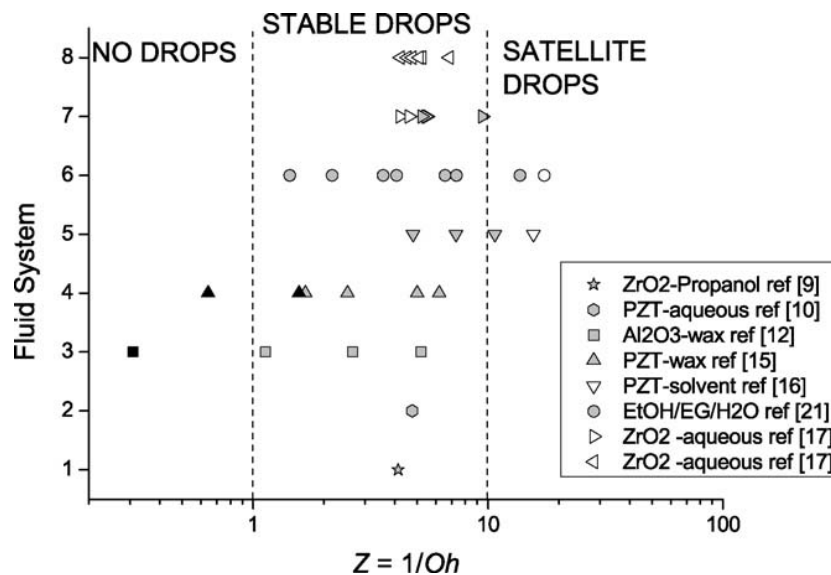


Figura (3). Differenti inchiostri collocati in funzione del rapporto z.

6.1.3. Altri limiti oltre al rapporto di Ohnesorge

Nel caso do sistemi DoD piezoelettrici, un valore di Z compreso tra 1 e 10 può essere un ottimo punto di partenza.

L'idoneità di un fluido per la stampa a getto d'inchiostro può essere quindi approssimativamente valutata dal suo numero di Ohnesorge. Ad un'analisi più attenta, emerge la presenza di altri limiti di comportamento da parte del fluido.

Infatti, al fine di generare una goccia di raggio molto ridotto, è necessario considerare la tensione superficiale e la pressione del fluido: Duineveld notò che era necessario un valore del numero di Weber, $We > 4$; di sotto a tale limite, infatti, il flusso del fluido non consente di vincere la tensione superficiale.

Un'altra barriera è data dalla stampabilità dell'inchiostro: se la velocità all'impatto è superiore di un valore di soglia, insorgono degli spruzzi che vanno a minare la precisione di stampa. Dai lavori di Stowe e Hadfield ciò accade quando $We^{1/2}Re^{1/4} > 50$. Questi limiti definiscono una regione dello spazio in funzione dei parametri We e Re , all'interno del quale, è possibile la stampa a getto d'inchiostro. Nella figura (4) emerge chiaramente tale regione di spazio, inoltre si capisce come la velocità della goccia aumenti lungo la diagonale, e come siano presenti i limiti inferiori e superiori ($We > 4$; $We^{1/2}Re^{1/4} > 50$).

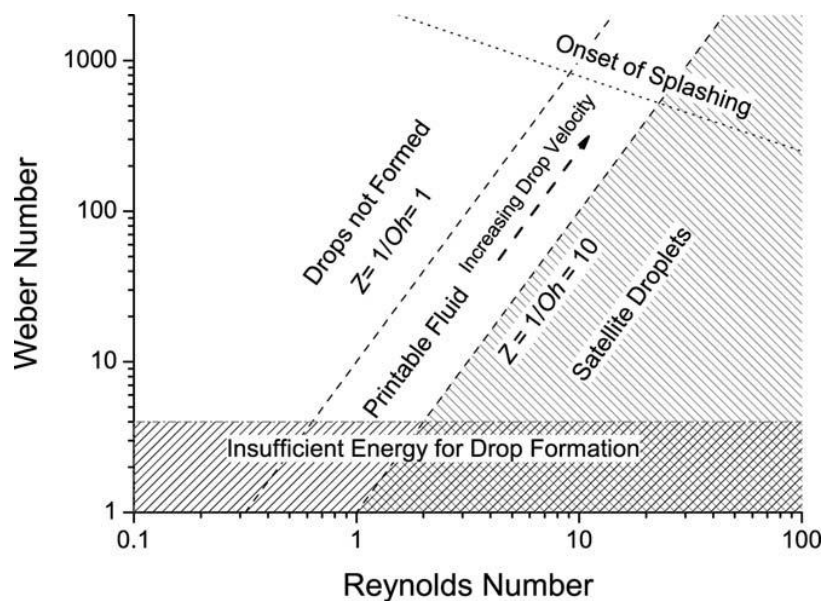


Figura (4). Diagramma in cui viene mostrata la regione di spazio in cui si hanno gocce di inchiostro ottimali.

6.2. Processo di deposizione dell'inchiostro ceramico

6.2.1. Impatto della goccia, diffusione ed essiccazione

6.2.1.1. Aspetti generali

Come discusso in precedenza, un aspetto importante della stampa a getto d'inchiostro nella tecnologia di produzione è il processo mediante il quale le gocce adiacenti interagiscono per formare un solido. In tutti i casi la goccia di liquido interagirà con un substrato solido.

Seguendo il fenomeno di deposizione dell'inchiostro, ci sarà un periodo in cui la forma della goccia è controllata da processi fluidi, e uno in cui intervengono i meccanismi di solidificazione. Così una considerazione importante riguarda le rispettive porzioni di tempo che coinvolgono i due rispettivi fenomeni.

(limitiamo la discussione alla solidificazione per fenomeni evaporativi).

Dato che il tempo di solidificazione della singola gocciolina è normalmente di circa un secondo, e tassi di deposizione delle gocce sono in genere maggiori di 1 kHz, bisogna considerare l'interazione tra molte goccioline sulla superficie del substrato.

E' possibile quindi, una metodologia di stampa sequenziale che vada a collocare la singola goccia.

Un aspetto negativo di tale sistema riguarda la scarsa finitura/rugosità superficiale che coinvolge ogni singolo strato, con conseguente rischio di difetti di scarsa penetrazione del liquido.

Se gli intervalli di deposizione delle singole gocce però, avvengono in modo tale da permettere la sovrapposizione delle gocce prima della solidificazione, allora la tensione superficiale stessa tenderà a comporre strati molto più lisci e compatti, ed eliminare eventuali difetti tra gocce solidificate.

6.2.1.2. Impatto e diffusione

Quando una goccia di liquido impatta contro il substrato, quest'ultima si deforma e si dispone nel substrato. Yarin ha recentemente riesaminato l'impatto di goccia su uno strato solido, per il campo di velocità riguardanti la stampa DoD. L'intervallo tipico di dimensione delle gocce (raggio da 5 a 50 micron) e velocità ($1 < v < 10$ m/s) è tale che la deformazione iniziale della goccia sarà caratterizzata da un fenomeno dinamico, solo in seguito emergeranno processi di dissipazione viscosa.

Tuttavia, questa fase iniziale di deformazione dovrebbe arrestarsi dopo pochi millisecondi; la successiva disposizione dell'inchiostro fluido, fino ad uno stadio di equilibrio, sarà controllata da forze capillari. Una rappresentazione schematica dei tempi associati a tali deformazioni dopo l'impatto è presentata nella figura (5).

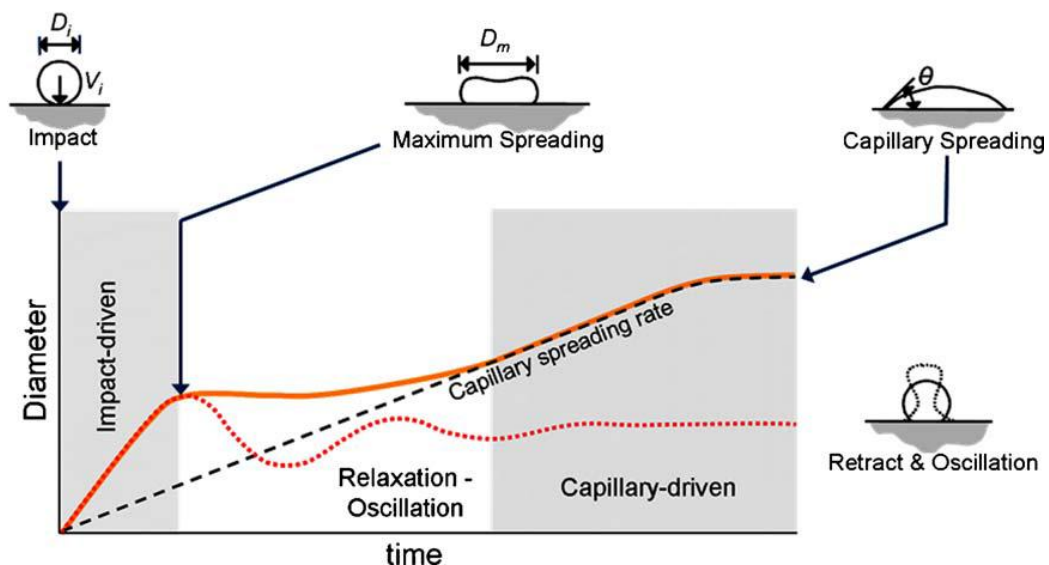


Figura (5). Rappresentazione schematica delle fasi di impatto della singola goccia.

Prima di tutto, la goccia si deforma al momento dell'impatto, in questa fase, l'energia cinetica contenuta un istante prima di toccare il substrato solido si trasforma rispettivamente in energia di deformazione (per la maggior parte) e in energia di tipo viscoso (una piccola parte viene dissipata a causa di fenomeni viscosi).

Se il meccanismo di impatto non coinvolge fenomeni di "spruzzo", può accadere che una parte di energia iniziale venga dissipata a causa di fenomeni di oscillazione da parte della goccia fintanto che non raggiungerà una condizione di equilibrio. Nel frattempo avverrà sempre il fenomeno di diffusione capillare, che si aggira intorno a valori temporali dell'ordine del millisecondo.

Una volta che è stato raggiunto l'equilibrio, la goccia può essere considerata come una calotta sferica: possiamo infatti ignorare l'influenza della gravità.

Sotto queste ipotesi il diametro della goccia contratta può essere dimensionato secondo la relazione:

$$d_{eqm} = \beta d_0$$

$$\beta = 2 \left\{ \tan \frac{\theta_{eqm}}{2} \left(3 + \tan^2 \frac{\theta_{eqm}}{2} \right) \right\}^{-1/3}$$

Dove d_0 è il diametro della goccia durante la caduta, e θ_{eqm} è l'angolo di contatto alla posizione di equilibrio.

6.2.1.3. Evaporazione/essiccazione

Per una goccia isolata di solvente puro, ci si aspetterebbe il diminuire del diametro della goccia (e l'arretrare della linea di contatto sottesa da un angolo sfuggente), costante durante l'evaporazione. Tuttavia, per il caso di particelle in sospensione, il comportamento di una goccia di liquido è differente.

L'evaporazione del solvente, non avviene in modo uniforme in tutta la goccia di inchiostro, infatti, in presenza di angoli di contatto molto piccoli, si ha che il fluido è adiacente ad una grande superficie asciutta, e questo implica una più rapida evaporazione del solvente.

Questo fenomeno porta alla formazione di un anello di ceramico solido che esce dalla sospensione ancora liquida e ne impedisce l'avanzamento capillare in direzione radiale.

In questo modo si spiega anche la presenza di angoli molto ridotti ai margini della goccia.

Una successiva conseguenza di questo fenomeno, è data dalla presenza di fenomeni di segregazione presso i margini della goccia: i quali si trovano con una percentuale

maggiore di sospensione solida in ceramico rispetto il centro della goccia stessa; questo viene detto: effetto macchia di caffè. A fine processo evaporativo, avremo comunque che il diametro della linea che definisce la "macchia di caffè" rappresenta il diametro finale della goccia.

6.2.2.Caratteristiche della linea solida stampata

6.2.2.1.Parametri spaziali relazionati alla goccia di inchiostro e alla linea stampata

Al fine di ottenere strati bidimensionali ottimali, è necessario consentire alle goccioline adiacenti di interagire e fondersi. Come già detto, per ottenere una superficie quanto più liscia, dovrò collocare le molteplici gocce adiacenti, fintanto che sono ancora allo stato liquido.

Se consideriamo l'interazione di gocce liquide, adiacenti e in assenza di linea di contatto solida, due gocce in processo di fusione tenderebbero a formare una grande calotta sferica per minimizzare la superficie, e di conseguenza, il contenuto energetico. Tuttavia, se le linee di contatto sono rispettate, il flusso del fluido è limitato e il treno di gocce in interazione, formerà un elemento lineare.

Questo fenomeno è stato studiato da Davis, infatti notò che per dar vita ad un elemento lineare, le linee di contatto dovevano essere stabili, ciò che poteva cambiare era l'angolo di contatto. (teoria confermata sperimentalmente da Schiaffino e Sonin).

Dato questo presupposto di stabilità di linea è possibile calcolare la larghezza, w , di un cordone liquido stabile formato dalla sovrapposizione di un treno di gocce di diametro d_0 e spaziatura p .

$$w = \sqrt{\frac{2\pi d_0^3}{3p((\theta_{eqm} / \sin^2 \theta_{eqm}) - (\cos \theta_{eqm} / \sin \theta_{eqm}))}}$$

Chiaramente, se $p > d_{eqm}$, non c'è la formazione di una traccia continua longitudinalmente; Stringer ha sviluppato ulteriormente questa espressione per dimostrare che, essendo bloccata la linea di contatto, l'equazione presentata sopra è valida se:

$$w > d_{eqm}$$

infatti, se accade il contrario ($w < d_{eqm}$), è necessario che la goccia retroceda per creare lati paralleli, ma poiché sono sotto l'ipotesi di avere linee di contatto stabili, avrò la presenza di lati non paralleli.

Per produrre quindi un cordone liquido a facce parallele dovrò almeno inserire un passo massimo tra goccia e goccia del valore: $p_{max}=w$;

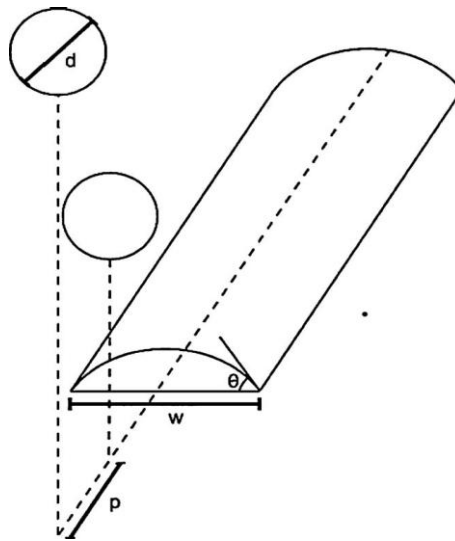


Figura (6). Rappresentazione schematica di una linea di inchiostro depositata

sostituendolo nell'equazione sopra otteniamo:

$$p_{max} = \frac{2\pi d_0}{3\beta^2((\theta_{eqm} / \sin^2 \theta_{eqm}) - (\cos \theta_{eqm} / \sin \theta_{eqm}))}$$

6.2.2.2. Variazione della linea stampata al variare del passo goccia-goccia

Nella figura (7), tratta dalla pubblicazione di Soltman e Subramanian si può facilmente notare come varia l'elemento solido al variare del passo tra goccia e goccia.

- a) esempio riguardante il caso in cui $p > d_{eqm}$
- b) caso riguardante un passo p compreso tra d_{eqm} e p_{max} ($p_{max} < p < d_{eqm}$)
- c) caso in cui $p \leq p_{max}$
- d) caso in cui abbasso troppo il passo tra le singole gocce: superato un valore limite, noto la presenza di rigonfiamenti rispetto lo sviluppo rettilineo e parallelo dell'elemento solido.

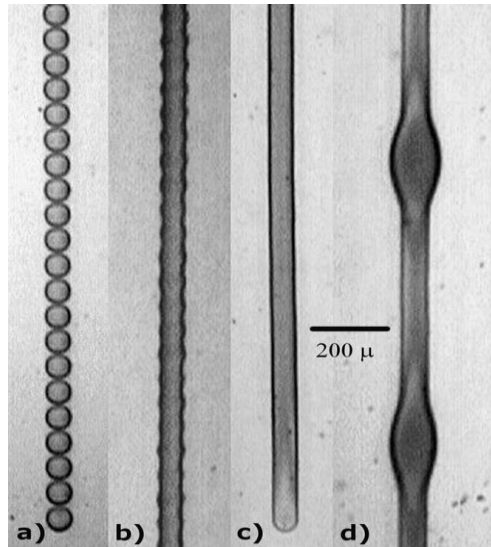


Figura (7). Indica come variano le linee depositate in base al passo tra la deposizione di una goccia e l'altra.

In particolare, l'instabilità della linea che avviene nel caso *d)* è stata approfondita da Duineveld, il quale attribuisce tale fenomeno, all'instabilità dinamica dovuta alle variazioni dei percorsi di flusso, delle gocce appena arrivate.

Quando una goccia appena arrivata comincia a diffondersi lungo il substrato, e incontra il volume della goccia in precedenza dispersa, può collocarsi nella direzione guida del getto (e quindi si perviene ad una linea dritta e regolare), oppure può scorrere lungo il "tallone" della goccia precedente (in questo caso si genera il rigonfiamento).

Duineveld ha dimostrato che in presenza di basse spaziature tra i centri di caduta, e di tempi di caduta tra goccia e goccia, piuttosto alti, il fluido tende a dar vita ai rigonfiamenti indesiderati citati sopra (il rigonfio si verifica poiché il flusso lungo il "tallone" porta all'aumento dell'angolo di contatto locale, rimuovendo un limite di stabilità); al contrario, se siamo nel caso di spaziature tra i centri goccia piuttosto alti e brevi periodi tra la caduta di una goccia e la successiva, si perviene ad una linea dritta e regolare.

6.2.2.3. Criteri per ottenere linee stabili

La bontà della linea è funzione sia del tempo che trascorre tra la caduta di goccia e goccia, sia della velocità con cui la testina trasla; a questo punto è possibile definire una condizione per una linea stabile, riassunta nell'equazione:

$$U_T^* > g(p^*, \theta_{adv}).$$

con

$$U_T^* = \frac{U_T \eta}{\gamma}$$

U_T rappresenta la velocità di avanzamento della testina della stampante, U_T^* rappresenta il tasso di arrivo delle gocce; la funzione $g(p^*, \theta)$ dipende rispettivamente della spaziatura adimensionalizzata tra goccia e goccia e dall'angolo di contatto in fase di avanzamento. Tale funzione è mostrata nel seguente grafico:

Il grafico sottostante, in figura (8), rappresenta una rielaborazione di Stringer basata sul modello di stabilità di Duineveld, prendendo in considerazione i dati provenienti da tre diversi fluidi su una gamma di substrati tra cui: inchiostro a nano particelle di argento, soluzione polimerica (PEDOT/PSS), e una sospensione ceramica di ZrO_2 .

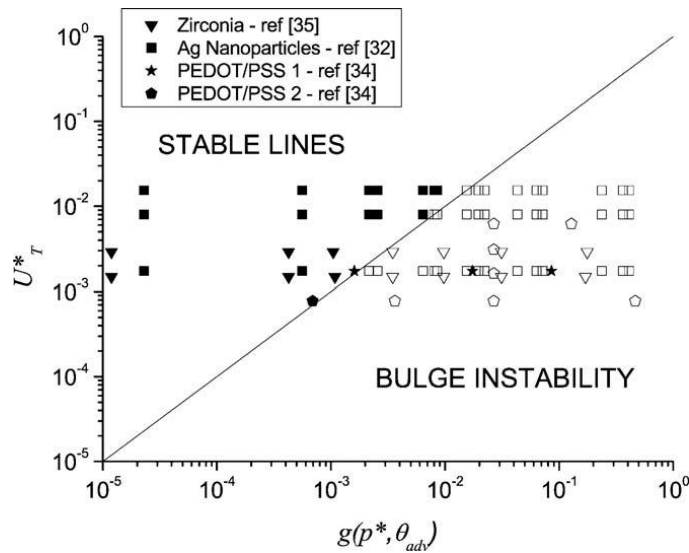


Figura (8). Il grafico mostra la regione in cui ottengo linee stabili o meno.

A seguito, la figura (9) rappresenta una ripresa di quella mostrata sopra; in tale grafico si è voluto dare un appropriato valore alla funzione

$g(p^*, \theta_a)$ nel parametro p^* che descrive la massima spaziatura possibile per ottenere un linea dritta.

In particolare l'area che costituisce il triangolo in alto a sinistra, rappresenta la regione di stabilità (la linea diagonale mostra il caso limite per l'instabilità a rigonfiamento; la linea verticale rappresenta la distanza adimensionalizzata possibile per avere una linea di stesura di inchiostro dritta e regolare, naturalmente la distanza p^* dipenderà dall'angolo di contatto all'avanzamento; infine la linea orizzontale in alto nel grafico mostra il limite stabilito dalla velocità della testina della stampante).

Questo schema può essere quindi utilizzato per determinare una regione di stabilità in funzione della spaziatura tra goccia e goccia; è chiaro che le condizioni per tale spaziatura, sono fortemente influenzate dall'angolo di contatto: aumentando l'angolo di contatto l'area stabile decresce.

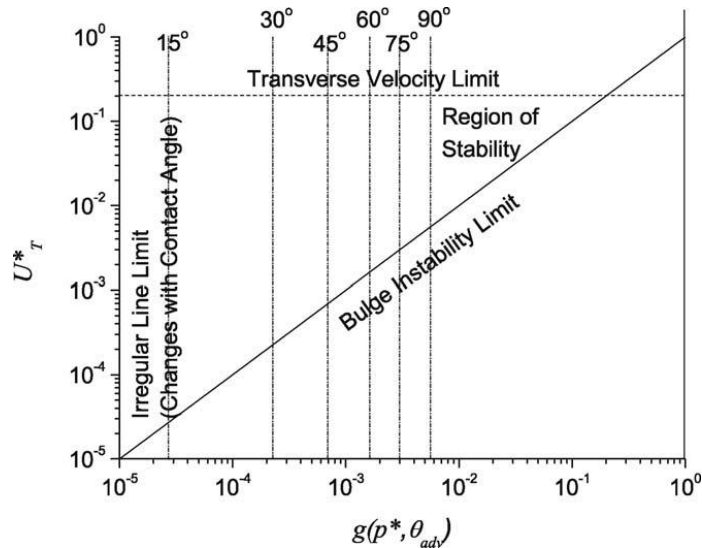


Figura (9). Regione di stabilità in funzione della spaziatura tra goccia e goccia.

6.2.3. Controllo dei fenomeni di espulsione della stampante

Dal momento che le caratteristiche del pezzo in ceramico, che andremo a creare mediante il processo di stampa 3D ad inchiostro, è fortemente condizionato dalla velocità del getto stesso, e dalle dimensioni e il percorso della singola goccia, risulta utile poter vedere come variano questi parametri in funzione del moto delle testine della stampante.

Per ottenere tali dati, è necessario: (1) acquisire delle immagini di processo al momento dell'espulsione mediante una telecamera CCD, (2) rielaborare le immagini scattate, (3) analizzare le immagini ottenute per ricavare la posizione della goccia in funzione del tempo, in un secondo momento si può risalire quindi alla velocità e al volume stesso della singola goccia.

Nei diagrammi che seguono, in figura (10) sono rappresentati: la velocità e il volume della singola goccia al variare della tensione elettrica impressa alla macchina; si nota come all'aumentare della tensione, anche la velocità e il volume della goccia stessa aumentano, inoltre emerge come a tensioni più elevate (es. 79V) c'è la presenza di gocce satellite che susseguono le principali.

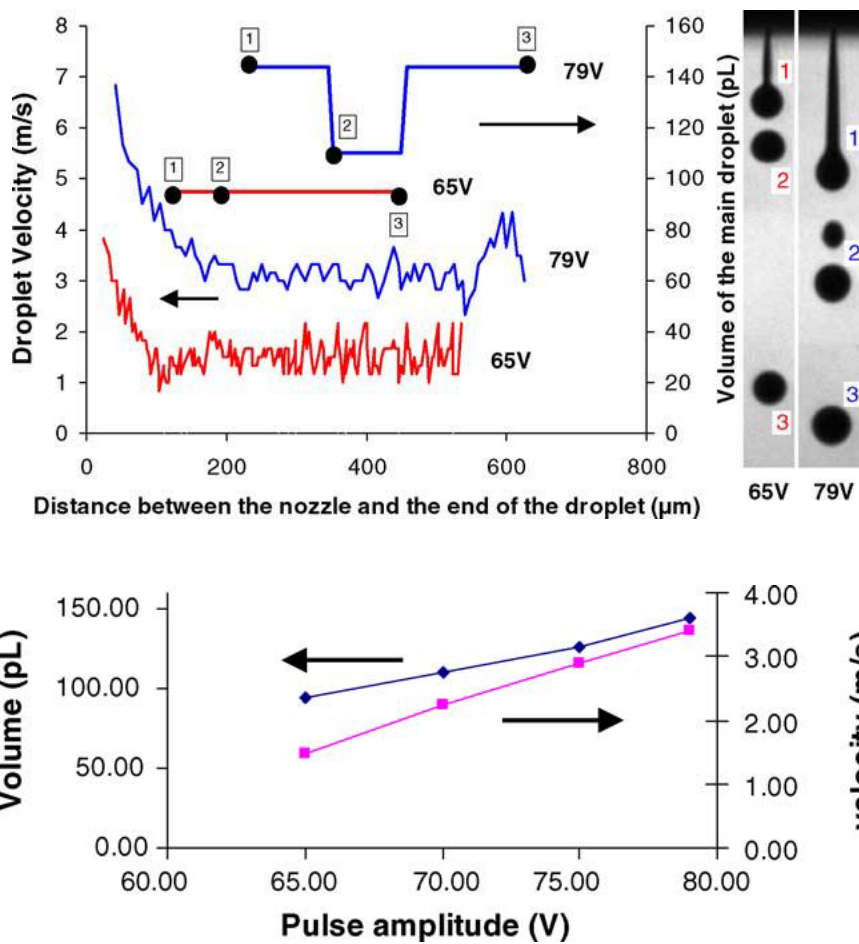


Figura (10). Velocità e volume della singola goccia al variare della tensione elettrica impressa alla macchina.

6.3.Essiccazione della goccia e colorazione a macchia di caffè

6.3.1.Cause correlate al processo di colorazione a macchia di caffè

Il processo finale da considerare, che è importante nel controllo della forma di deposito, è l'essiccazione della goccia con conseguente colorazione a macchia di caffè.

Deegan ha spiegato, in un primo momento, che questo fenomeno accadeva in presenza delle linee di contatto per via di un tenore di evaporazione della parte liquida più elevato; tale maggiore velocità dei tempi di essiccazione dipendevano dal fatto che il fluido (la sospensione fluida) si trovasse a contatto con la superficie secca circostante: erano presenti in questo modo meccanismi solo diffusivi.

In una pubblicazione successiva, lo stesso Deegan ha mostrato uno studio dettagliato sul processo di essiccazione seguito dalla colorazione a macchia di caffè:

sviluppando un modello numerico che trovava consenso con i dati sperimentali, ha concluso che la colorazione a macchia di caffè è il comportamento normale, per

variazioni di essiccazione su tutte le scale di lunghezza, sia per soluti che particelle in sospensione. tale fenomeno, non è causato dalla superficie secca circostante, come proposto inizialmente, ma si verifica se sono rispettate le seguenti condizioni: (1) il bordo della goccia di essiccazione (linea di contatto) è bloccato e (2) l'evaporazione è possibile a partire dal bordo della goccia.

Per soluzioni o sospensioni, se c'è una rugosità significativa presso la superficie, ed in corrispondenza di piccoli angoli di contatto (rapida deposizione alla linea di contatto), la prima condizione è normalmente soddisfatta.

In alcuni casi Deegan ha notato come questo fenomeno sia molto limitato: per esempio nella linea liscia e regolare dei substrati PTFE; oppure nel caso in cui venga effettuato un piccolo foro posizionato sopra la goccia in essiccazione (in questo modo si riduce notevolmente la velocità di essiccazione dal bordo).

Nelle immagini sottostanti in figura (11), viene controllato l'aspetto morfologico della goccia secca depositata mediante una immagine reperita attraverso un interferometro laser. Da questa foto, emerge come sia presente un gradiente di spessore dai bordi esterni verso il centro; dovuto alla segregazione della polvere ad alta densità, tuttavia si può notare come questo fenomeno si attenui con l'aumentare della velocità (ad alte velocità corrispondono quindi gocce più omogenee in termini di spessore).

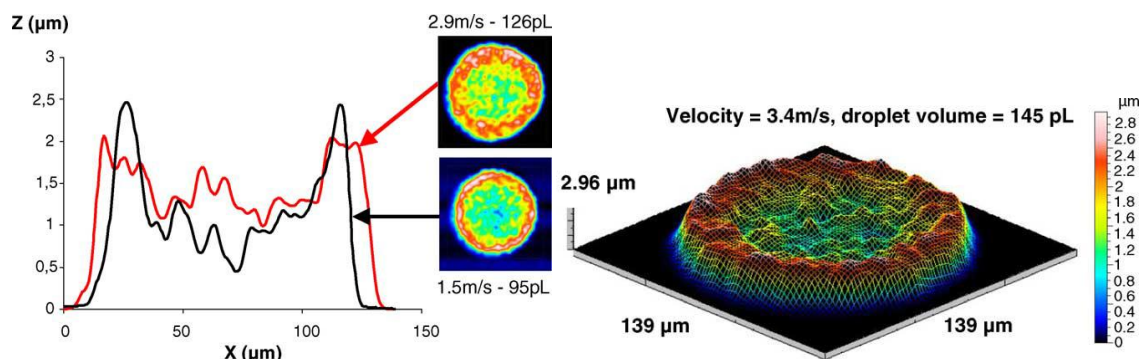


Figura (11). Morfologia della goccia al momento dell'impatto con il substrato.

6.3.2. Metodi per contrastare la colorazione a macchia

Attraverso studi mediante stampe 3D a getto di inchiostro, sono stati indagati dei metodi per contrastare il fenomeno della colorazione a macchia di caffè.

Notiamo innanzitutto che la colorazione a macchia di caffè è solo un problema quando il liquido solidifica per evaporazione, e non è significativo quando una goccia di liquido solidifica attraverso un cambiamento di fase al momento dell'impatto. Tuttavia, come discusso in precedenza, l'uso di un solvente che evapora è vantaggioso in processi di

stampa in materiale ceramico, al fine di garantire la massima densità solida prima della sinterizzazione.

Deegan ha notato che può essere possibile, per contrastare il flusso di fluido verso l'esterno, causato dall'evaporazione differente lungo la superficie della goccia, indurre un flusso opposto attraverso l'effetto Marangoni.

Egli ha osservato che la principale fonte di calore per guidare il processo di evaporazione, deriva dal contatto con il substrato, e quindi il centro della calotta rappresentativa della goccia dovrebbe essere più fresco rispetto al bordo al fine di creare il flusso voluto. Nella maggior parte dei fluidi infatti, la tensione superficiale diminuisce con l'aumento della temperatura, e così ci dovrebbe essere un gradiente di tensione superficiale che aumenta fino ad un massimo al centro della goccia.

Deegan, riuscito a generare questo nuovo flusso, opposto a quello verso l'esterno, notò che tale processo, dopo un tempo molto breve, risultava inefficace (dopo poco tempo questo nuovo flusso andava a scomparire).

De Gans e Schubert sfruttarono l'effetto Marangoni attraverso l'uso di miscele di solventi; in particolare sono stati selezionati due solventi, con differenti valori di tensione di vapore e tensione superficiale. In questo modo, verso l'esterno, ad una più alta tensione di vapore da parte del solvente ormai in fase di evaporazione corrisponde una più bassa tensione superficiale locale; si viene così a creare un gradiente di tensione superficiale che aumenta verso il centro della goccia.

Tali miscele di solventi possono generare gradienti di tensione superficiale molto grandi (con relativi gradienti di temperatura molto grandi), inoltre sono stati in grado di sopprimere completamente il processo di colorazione a macchia di caffè successivo alla stampa a getto d'inchiostro di soluzioni di polistirene. L'uso di miscele di solventi per sopperire tale problema è stato anche dimostrato essere valido con sospensioni ceramiche.

In dettaglio, altri parametri hanno mostrato di influenzare la colorazione a macchia di caffè, compresa la spaziatura delle goccioline, la pressione parziale locale del solvente, e anche la velocità d'impatto delle gocce.

6.3.3. Numero di Marangoni per stimare il processo di essiccazione

L'importanza dei flussi di Marangoni, durante l'essiccazione della gocciolina, può essere stimata utilizzando il numero adimensionale Ma , definito:

$$Ma = \frac{\Delta\gamma r}{\eta D}$$

Dove $\Delta \gamma$ è la differenza di tensione superficiale (presa in questo caso tra le due tensioni superficiali dei solventi puri), r è una lunghezza caratteristica (assunta pari al raggio della goccia diffusa sul substrato), η è la viscosità del fluido D il coefficiente di diffusione del soluto.

Si ritiene generalmente che i flussi di Marangoni siano significativi se $Ma > 100$.

Sia de Gans che Zhao però, nei loro studi, hanno utilizzato valori di Ma molto grandi: circa $10^6 \times \Delta \gamma$ (usando unità SI), e i risultati trovati implicano che anche piccole differenze nella tensione superficiale, di circa 10^{-4} J m^{-2} , dovrebbero essere sufficiente per impedire il processo di colorazione a macchia di caffè; tutto questo però sembrerebbe essere in contrasto con le comuni osservazioni del fenomeno di colorazione a macchia di caffè riportate in letteratura.

L'influenza dell'effetto Marangoni sulla colorazione a macchia di caffè è stato dettagliatamente studiato anche da Hu e Larson; essi hanno scoperto che quando i solventi organici puliti sono stati utilizzati in esperimenti di essiccazione della singola goccia, la colorazione a macchia di caffè non è mai stata osservata, e che il flusso di Marangoni ha dominato il processo di evaporazione. Hanno inoltre proposto che la soppressione del flusso di Marangoni è una condizione necessaria per l'osservazione della colorazione a macchia di caffè; e hanno suggerito che la ragione per cui si manifesta tale fenomeno di colorazione, che si osserva in molti sistemi acquosi studiati in letteratura, è perché il numero Marangoni si riduce drasticamente ($Ma \ll 100$) a causa della forte influenza di contaminanti sulle proprietà superficiali dell'acqua.

Da questa indagine, di recente lavoro, è chiaro che il comportamento del soluto o la segregazione delle particelle durante il processo di essiccazione delle gocce, è un processo veramente complesso, con un numero crescente di meccanismi che lo influenzano oltre alle dinamiche di evaporazione e il flusso di Marangoni. Tuttavia, anche se manca una piena comprensione di tale evento, è evidente che ci sono una serie di possibili strade possibili per sviluppare formulazioni relative a sospensioni ceramiche che sono stampabili, e non mostrano colorazione a macchia di caffè.

CONCLUSIONI

Negli ultimi anni sono stati fatti grossi studi riguardo ogni tecnica di 3DP coinvolta; in particolare ogni tipologia di processo comporta dei vantaggi e delle limitazioni, quindi a seconda degli obiettivi di fabbricazione sarà stabilito quale utilizzare e con quali parametri.

Nessuno di questi processi è stato studiato interamente, ma sono stati compiuti progressi significativi per consentire un approccio razionale al fine di sviluppare tale tecnologia come strumento di lavorazione della ceramica.

L'idea che si sta diffondendo sempre con maggiore forza è quella di utilizzare i processi SFF per la fabbricazione definitiva di componenti in ceramico; se in partenza, ciò che interessava era arrivare a fabbricare un prototipo, in grado di fornire indicazioni geometriche riguardanti il prodotto finale, negli ultimi anni si è sviluppata la necessità di poter produrre singoli elementi finali in ceramico.

Un chiaro esempio viene fornito da tutti i prodotti ceramici inerenti all'ambito medico che sono creati mediante processi di 3DP.

C'è stato poco lavoro sistematico, in letteratura, su tutti questi aspetti legati alla lavorazione della ceramica, nonostante questo, sono stati prodotti componenti in ceramico di alta qualità. Tuttavia è necessario molto più lavoro per garantire che gli oggetti coerenti ottenuti mediante processi di 3DP, possano essere considerati prodotti finali, utilizzati in applicazioni commerciali, e non solo come processi di prototipizzazione.

BIBLIOGRAFIA

- Jennifer A. Lewis, James E. Smay, John Stuecker and Joseph Cesarano III, *Direct Ink Writing of Three-Dimensional Ceramic Structures*, The American Ceramic Society, 2006.
- Min Lee, James C.Y. Dunna, Benjamin M. Wua, *Scaffold fabrication by indirect three-dimensional printing*, Biomaterials 26 (2005) 4281–4289.
- M.A. Jafari, W. Han, F. Mohammadi, A. Safari, S.C. Danforth and N. Langrana, *A novel system for fused deposition of advanced multiple ceramics*, Rapid Prototyping Journal, Volume 6; Number 3; pp161-174; 2000.
- B. Derby, *Inkjet printing ceramics: From drops to solid*, Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) 2543–2550.
- Remi Noguera, Martine Lejeune, Thierry Chartier, *3D fine scale ceramic components formed by ink-jet prototyping process*, Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 2055–2059.
- N. Ramakrishnan, P.K. Rajesh, P. Ponnambalam, K. Prakasan, *Studies on preparation of ceramic inks and simulation of drop formation and spread in direct ceramic inkjet printing*, Journal of Materials Processing Technology 169 (2005) 372–381.
- Jason Grau, Jooho Moon, Scott Uhland, Michael Cima, Emanuel Sachs, *High green density ceramic components fabricated by the slurry-based 3DP process*, Department of Materials Science and Engineering, Department of Mechanical Engineerin, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139
- M. Lejeune, T. Chartier, C. Dossou-Yovo, R. Noguera, *Ink-jet printing of ceramic micro-pillar arrays*, Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 905–911.
- M.J. Cima, M. Oliveira, H.R. Wang, E. Sachs, and R. Holman, *Slurry-Based 3DP and Fine Ceramic Components*, Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 02139.
- Kathy Lu, William T. Reynolds, *3DP process for fine mesh structure printing*, Powder Technology 187 (2008) 11–18.
- Andrea Zocca, Cynthia M. Gomes, Enrico Bernardo, Ralf Müller, Jens Günster, Paolo Colombo, *LAS glass–ceramic scaffolds by three-dimensional printing*, Journal of the European Ceramic Society 33 (2013) 1525–1533.
- Andrea Zocca, Paolo Colomba, Jens Günster, Thomas Mühler, Jürgen G. Heinrich, *Selective laser densification of lithium aluminosilicate glass ceramic tapes*, Applied Surface Science 265 (2013) 610– 614

SITOGRAFIA

- http://www.mcbup.com/research_registers/aa.asp
- <http://emerald-library.com>
- [http:// www.elsevier.com/locate/biomaterials](http://www.elsevier.com/locate/biomaterials)
- [http:// onlinelibrary.wiley.com](http://onlinelibrary.wiley.com)
- [http:// www.elsevier.com/locate/powtec](http://www.elsevier.com/locate/powtec)
- <http://www.informazione.it/>
- [http:// www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- <http://www.google.com/patents/>
- <http://scholar.google.com>