**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI


**Tesi di laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali**

# Direct Ink e fotoreticolazione per la realizzazione di componenti in nitruro di silicio


***Relatore: Dott.ssa Ing. Giorgia Franchin***

***Correlatore: Dott.ssa Ing. Anna De Marzi***

***Laureando: Rosario Quaranta***



Anno Accademico 2021 – 2022

# Abstract

Il nitruro di silicio è un materiale ceramico avanzato largamente utilizzato per componenti meccaniche grazie alla sua eccellente durezza, resistenza alla frattura e resistenza alle alte temperature; la sua biocompatibilità ha recentemente aperto la strada anche ad utilizzi in campo medico.

La fabbricazione in nitruro di silicio ha avuto un notevole sviluppo negli ultimi anni, soprattutto dal punto di vista non tradizionale come nel caso della fabbricazione additiva (*Additive Manufacturing*, AM).

Tra le tecniche più comuni di AM troviamo il *Direct Ink Writing* (DIW), che sfrutta la deposizione di un filamento continuo attraverso un estrusore, continuando *layer* dopo *layer* fino al completamento della struttura finale, e la Stereolitografia (SLA), sfruttata soprattutto in ambito industriale per la creazione di prototipi o modelli con geometrie complesse attraverso l'utilizzo di un fascio laser ultravioletto proiettato sulla superficie di resine fotosensibili.

Al fine di sfruttare i vantaggi di entrambe le tecnologie e superarne i limiti, in questa tesi si è utilizzata una tecnologia ibrida, derivante dalla combinazione di DIW e SLA. Per quanto invece riguarda il materiale, sono state sviluppate due diverse miscele foto-curabili a base di nitruro di silicio, una per applicazioni meccaniche e una per applicazione biomediche.

Per la miscela per applicazioni meccaniche è stata utilizzata una polvere di nitruro di silicio funzionalizzata tramite aggiunta di silano.

Per la miscela per applicazioni biomediche, invece, si sono utilizzate microsfere di $Si_3N_4$-$CaSiO_3$, derivanti da un processo di granulazione, liofilizzazione e successivamente sinterizzazione.

In entrambi i casi il lavoro è stato suddiviso in: (i) caratterizzazione dimensionale delle microsfere o polvere; (ii) preparazione di una miscela foto-curabile ed analisi reologica; (iii) fabbricazione di componenti e sinterizzazione.

I componenti realizzati sono poi stati caratterizzati al fine di analizzarne la densità, microstruttura e microdurezza.

# Indice

Indice delle tabelle ..... 22

Indice delle figure ..... 24

Capitolo1 ..... 1

1.1. Nitruro di Silicio ..... 1

1.2. Stereolitografia (SLA) ..... 2

1.3. Direct Ink Writing (DIW) ..... 4

1.4. Stampa ibrida ..... 5

Capitolo 2 ..... 7

2.1. Preparazione dell'inchiostro ..... 7

2.1.1. Inchiostro per applicazioni biomediche ..... 7

2.1.2. Inchiostro per applicazioni meccaniche ..... 10

2.2. Analisi proprietà reologiche ..... 14

2.3. Produzione dei campioni e caratterizzazione ..... 15

2.3.1. Stampa ibrida ..... 15

2.3.2. Densità ..... 17

2.3.3. Trattamenti termici ..... 17

2.3.4. Analisi superficiale ..... 18

2.3.5. Diffrattometro a raggi X (XRD) ..... 19

Capitolo3 ..... 21

Risultati e discussioni ..... 21

3.1. Stampa con inchiostro per applicazioni biomediche ..... 21

3.1.1. Ottimizzazione inchiostro per applicazioni biomediche ..... 21

3.1.2. Stampa 3D di scaffold ..... 22

3.2. Stampa con inchiostro per applicazioni meccaniche ..... 24

3.2.1. Ottimizzazione inchiostro per applicazioni meccaniche ..... 24
3.2.2. Prove reologiche ..... 24
3.2.3. Stampa 3D di componenti densi ..... 27
3.2.4. Stampa di componenti free forming ..... 33
3.2.5. Densità dei componenti ..... 35
Capitolo 4 ..... 38
Conclusioni ..... 38
Ringraziamenti ..... 46

# Indice delle tabelle

Tabella 1. Valori medi delle proprietà del nitruro di silicio, ricavate da GRANTA EduPack 2021 (CES).....1

Tabella 2. Composizione finale della miscela per applicazioni biomediche .....9

Tabella 3. valori tipici del fattore di consistenza .....12

Tabella 4. Distribuzione delle dimensioni delle polveri ottenuta con l'equazione di Bolomey. .....13

Tabella 5. Composizione miscela per applicazioni meccaniche. .....13

Tabella 6. Parametri di stampa.....16

Tabella 7: Trattamenti termici di Debinding e Sintering .....18

Tabella 8: Dimensioni geometriche della barretta e parametri di stampa.....27

Tabella 9: Variazione di massa e geometria del campione dopo trattamenti termici .....33

Tabella 10: Ritiri dimensionali, lungo Z, lungo il piano xy e Volumetrico.....33

Tabella 11: valore di densità del $Si_3N_4$ del campione trattato e valore di densità atteso .....35

# Indice delle figure

Figura 1. Illustrazione della tecnologia SLA ..... 3

Figura 2.Schema illustrativo di Direct Ink Writing ..... 4

Figura 3. Setacciatore meccanico vibrante. ..... 8

Figura 4: Struttura chimica del GLYMO: (a) Gruppo funzionale organico; (b) Gruppo funzionale idrolizzabile ..... 9

Figura 5. Miscelatore centrifugo planetario. ..... 10

Figura 6. (a) Monomulino Planetario Pulvirisette 6 di Fritsch ;(b) Cinematica ..... 11

Figura 7. Curva di Bolomey. ..... 13

Figura 8. Reometro rotazionale ..... 14

Figura 9. Stampante 3D Delta. ..... 15

Figura 10: Processo di stampa 3D con focus sui led utilizzati ..... 16

Figura 11. Picnometro a gas. ..... 17

Figura 12. Stereomicroscopio. ..... 18

Figura 13. Diffrattometro. ..... 19

Figura 14: Cattiva miscelazione dell'inchiostro ..... 21

Figura 15: prova di estrusione prima della stampa 3D ..... 22

Figura 16: Stampa 3D di uno scaffold in $Si_3N_4$-$CaSiO_3$ ..... 23

Figura 17: Scaffold dopo processi termici di debinding e sintering ..... 23

Figura 18:Rappresentazione grafica del comportamento di fluidi non-newtoniani ..... 24

Figura 19: Grafico Shear Viscosity e Shear Stress vs Shear Rate ..... 25

Figura 20: Curve G', G" vs Complex shear strain(%) ..... 26

Figura 21: Barretta stampata tramite DIW assistita da UV ..... 28

Figura 22: Parte superiore di una barretta con evidenziate le misure dei filamenti ..... 28

Figura 23: Campioni dopo debinding ..... 29

Figura 24: Dettaglio della delaminazione dopo sintering ..... 29
Figura 25: Deflessione ..... 30
Figura 26: Vuoti tra i filamenti ..... 30
Figura 27: Interno barretta dopo stampa 3D ..... 32
Figura 28: Campioni dopo il processo di sintering senza delazioni o deflessioni ..... 32
Figura 29: struttura esagonale realizzata tramite DIW assistita da UV ..... 34
Figura 30: Campione con geometria esagonale dopo sintering ..... 35
Figura 31: Analisi XRD $Si_3N_4$ dopo sintering ..... 36

# Capitolo1
# Stato dell'arte

## 1.1.Nitruro di Silicio

Il nitruro di silicio ($Si_3 N_4$) è considerato uno dei materiali ceramici avanzati più promettenti per applicazioni strutturali ad alta temperatura; infatti, grazie alle sue proprietà eccellenti viene utilizzato per la costruzione di componenti di motori automobilistici, dispositivi medici e componenti aerospaziali [1] [2].

Presenta una densità elevata, un basso coefficiente di espansione termica, che garantisce un'ottima resistenza agli shock termici, alta durezza e resistenza all'usura, oltre che risultare un ottimo isolante elettrico. Da questo punto di vista infatti viene usato per anelli di tenuta, cuscinetti e sfere, oppure grazie alla sua elevata durezza, è utilizzato per realizzare utensili da taglio ed inserti per lavorazioni per asportazione di truciolo. La Tabella 1 mostra i valori medi delle proprietà più rilevanti per il nitruro di silicio.

*Tabella 1. Valori medi delle proprietà del nitruro di silicio, ricavate da GRANTA EduPack 2021 (CES).*

| Proprietà | Valore | Unità |
|---|---|---|
| Densità | 3,16e^3 - 3,23e^3 | $kg/m^3$ |
| Modulo di Young | 302 - 318 | $GPa$ |
| Limite elastico | 476 - 525 | MPa |
| Resistenza a trazione | 476 - 525 | MPa |
| Durezza | 1,81e^3 – 2e^3 | HV |
| Resistenza a frattura | 2,6 – 3,2 | $\text{MPa} * m^{\frac{1}{2}}$ |
| Conduttività termica | 31,7 – 34,3 | $W/_{m*°C}$ |
| Coefficiente di espansione termica | 3,6 – 3,7 | $\mu strain/_{°C}$ |
| Resistività elettrica | 1^16 – 1^20 | $\mu ohm * cm$ |

La realizzazione di componenti in nitruro di silicio ha generalmente previsto l'utilizzo di processi di formatura convenzionali, quali ad esempio la colata in stampi di sospensioni di polvere e successiva asciugatura. Tale tecnica, tuttavia non solo richiede una precisa modellazione dello stampo e del suo completo riempimento ma rende particolarmente difficile la produzione di strutture con geometria complessa. Inoltre, bisogna tenere in considerazione l'usura degli stampi, oltre che il loro costo e le loro dimensioni, parametro che non può essere più modificato una volta che vengono comprati o costruiti [3]. Altro aspetto negativo della colata in stampi è la distribuzione non uniforme della pressione, che genera un gradiente di densità tra la parte a contatto con le pareti dello stampo, che avrà una densità maggiore, e la parte centrale del pezzo che si pressa, che invece avrà una densità Per questi motivi negli ultimi anni la fabbricazione di componenti ceramiche, ed in particolare in nitruro di silicio, con tecniche non tradizionali come quelle di fabbricazione additiva (*Additive Manufacturing*, AM) ha avuto un notevole sviluppo. L'AM comprende una serie di processi tecnologici utilizzati per la realizzazione di oggetti tridimensionali, anche di geometria complessa, tramite l'utilizzo di stampanti 3D connesse a software di sviluppo digitale. Il principio base dell'AM è la costruzione di oggetti strato per strato, depositando materiale fino ad ottenimento della forma desiderata. Uno dei punti cardine del processo è la deposizione di materiale solo dove serve, evitando gli sprechi; altro vantaggio è dato dalla possibilità di realizzare un oggetto in tempi rapidi e a costi contenuti [5].

Tramite AM è possibile realizzare componenti utilizzando diversi materiali, da polimeri termoplastici e resine a polveri metalliche, fino a materiali ceramici[6].

Tra le tecniche di fabbricazione additiva troviamo la Stereolitografia e la *Direct Ink Writing*, che sono anche le più utilizzate.

## 1.2.Stereolitografia (SLA)

La stereolitografia (SLA) è una tecnologia di fabbricazione additiva che utilizza un laser UV proiettandolo su una resina fotosensibile; l'interazione tra luce e resina provoca la reticolazione e l'indurimento selettivo del materiale, creando così una struttura 3D [7].

La realizzazione del componente avviene strato per strato: non appena il laser UV termina uno strato passa subito a quello successivo fino al completamento dell'oggetto, come mostrato in Figura 1.

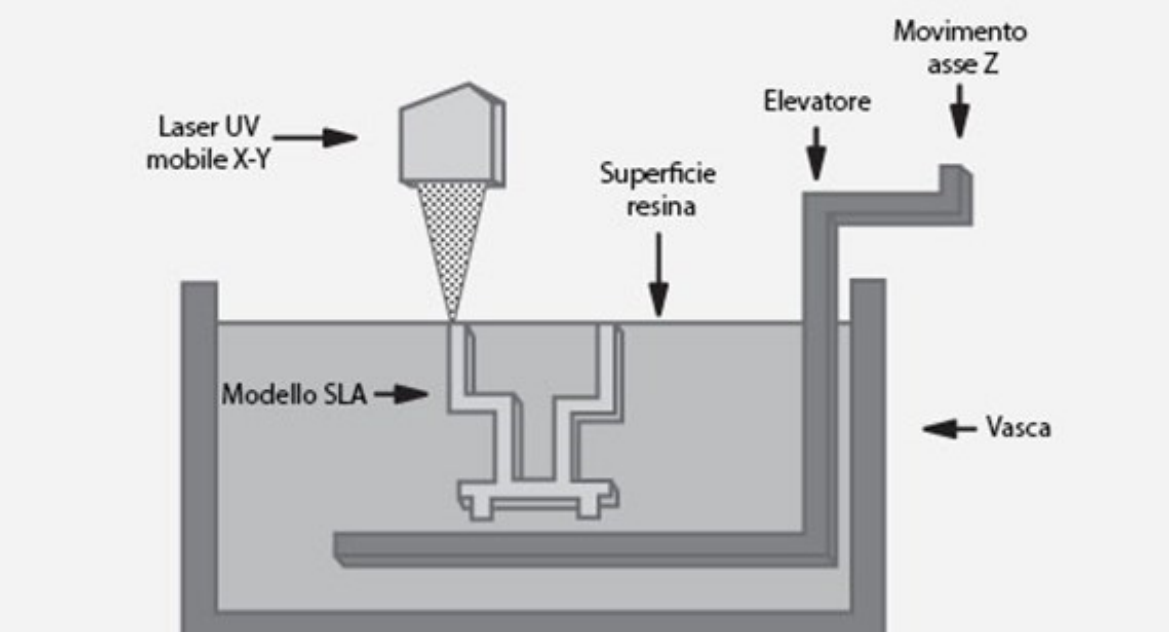


*Figura 1. Illustrazione della tecnologia SLA*

*(https://www.protolabs.it/risorse/suggerimenti-di-progettazione/la-prototipazione-rapida-mediante-stereolitografia/)*

Le dimensioni degli oggetti realizzati con questa tecnologia di stampa sono varie: si possono realizzare sia oggetti di grandi dimensioni (2100 x 800 x 700 mm) con geometria complessa, come stampi per colata oppure oggetti monolitici, che oggetti di piccole dimensioni (150 x 150 x 150 mm) [8].

Oltre ad una notevole versatilità dal punto di vista delle dimensioni di stampa, la SLA fornisce una finitura superficiale a bassa rugosità e soprattutto una maggiore precisione nella produzione [9].

I componenti prodotti con la SLA normalmente richiedono un'operazione di post-polimerizzazione per una completa polimerizzazione e stabilità [10].

Grazie ai motivi elencati, la stereolitografia è diventata una delle tecnologie chiave per la produzione additiva di materiali ceramici ed è stata ampiamente impiegata per fabbricare ossidi ceramici con struttura complessa [11].

## 1.3.Direct Ink Writing (DIW)

*Direct Ink Writing* (DIW) è una tecnologia di fabbricazione additiva che si basa sull'estrusione di un inchiostro liquido (che può essere una sospensione ceramica, un composto polimerico o a base di polveri metalliche) attraverso piccoli ugelli e depositato lungo percorsi definiti digitalmente per fabbricare strutture 3D strato per strato, come mostrato in Figura 2.

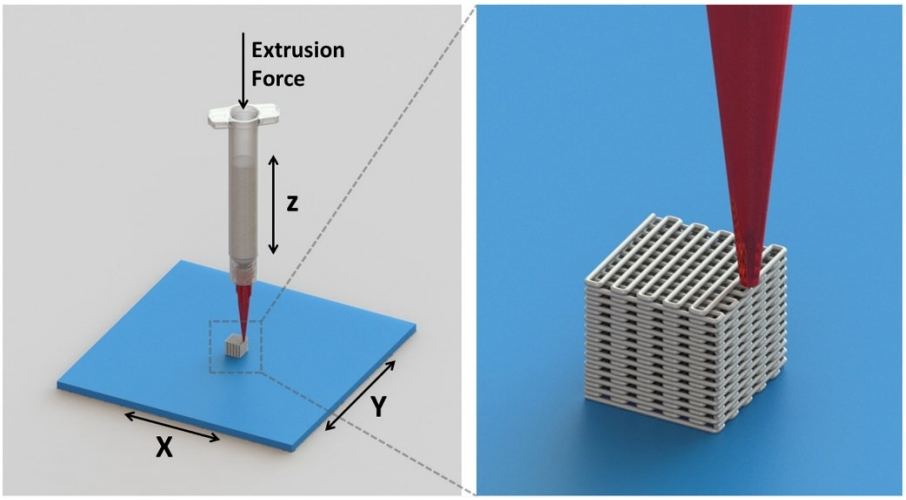


*Figura 2.Schema illustrativo di Direct Ink Writing*

Dopo la deposizione dell'inchiostro, la solidificazione può avviene seguendo diverse strade, come evaporazione del solvente, gelificazione, reazioni chimiche [12].

La capacità fondamentale di DIW di formare filamenti estrusi autoportanti è una diretta conseguenza delle caratteristiche dell'inchiostro. Un inchiostro risulta infatti stampabile se può essere estruso come un filamento continuo tramite un ugello e può essere utilizzato per creare strutture che seguono esattamente il modello digitale. La capacità dell'inchiostro di mantenere la forma imposta consente di preservare la morfologia della struttura stampata dopo la deposizione. Inoltre, l'inchiostro deve fluire uniformemente senza presentare discontinuità o agglomerati di particelle che potrebbero altrimenti ostruire l'ugello di deposizione [13].

La caratteristica chiave apprezzata in DIW è la possibilità di selezionare più liberamente il materiale che compone gli inchiostri per stampare strutture 3D con buona precisione. I parametri della macchina, tra cui la dimensione dell'ugello e la velocità di stampa, influiscono sulla precisione e sulla risoluzione di stampa. Una risoluzione di stampa sarà alta, quanto più il diametro del filamento estruso

si avvicinerà al diametro dell'ugello. Tipicamente, ugelli con diametri più piccoli possono migliorare la risoluzione di stampa; tuttavia, sarebbero necessari una maggiore ottimizzazione dell'inchiostro, in particolare per evitare l'intasamento degli ugelli. Allo stesso modo, una velocità di stampa inferiore si traduce in genere in migliori tolleranze di forma e fedeltà, sebbene aumenti il tempo di stampa.

La DIW presenta alcuni svantaggi nella fabbricazione di strutture ceramiche sospese a causa delle instabilità dell'inchiostro causate dalla tensione superficiale e dalla forza di gravità, che richiedono una rigorosa ottimizzazione della reologia [14]. L'inchiostro infatti deve avere una reologia appropriata dopo la stampa per evitare che i filamenti impilati si abbassino sotto il loro stesso peso. Nello specifico, il comportamento reologico che deve avere l'inchiostro per soddisfare queste caratteristiche è quello di fluido pseudoplastico, ovvero un fluido non newtoniano la cui viscosità diminuisce all'aumentare dello sforzo a cui è sottoposto, e deve possedere uno sforzo di soglia iniziale che ne impedisca lo scorrimento spontaneo. In tal modo, infatti, l'inchiostro è in grado di fluire fuori dall'ugello quando viene sottoposto agli sforzi di estrusione, mentre è in grado di mantenere la sua forma quando depositato. [15].

## 1.4.Stampa ibrida

Attraverso la combinazione dei due processi sopra citati, è possibile creare una nuova tecnologia che sfrutta i vantaggi di entrambe e ne evita gli svantaggi. Infatti, da un lato, gli inchiostri per DIW presentano limiti stringenti per quanto riguarda il loro comportamento reologico: come descritto in precedenza, oltre a dover possedere un comportamento pseudoplastico ed uno sforzo di soglia iniziale, devono presentare un discreto modulo elastico (G') . D'altro canto, la tecnologia SLA è limitata nell'ambito della fabbricazione di componenti ceramiche: a causa dell'interazione tra la luce e le particelle solide, tendono a verificarsi fenomeni di scattering o assorbimento, limitando la reticolazione dell'inchiostro stesso.

Da questo punto di vista, quindi, l'unione delle due tecnologie si basa sull'estrusione di un inchiostro foto-reticolabile che non deve però rispettare particolari limiti reologici: il filamento, infatti, sarà in grado di consolidarsi all'uscita dall'ugello grazie all'esposizione ad una sorgente UV. In tal modo, è possibile ottenere componenti solidi di forme geometriche più complesse: grazie alla rapida reticolazione, il filamento è in grado di mantenere la sua forma non solo lungo il piano XY ma anche in direzione Z, permettendo la realizzazione di geometrie *free-forming*. In aggiunta, dato che la sola reticolazione della superficie esterna è in grado di garantire il mantenimento della forma del filamento stesso, fenomeni di scattering ed assorbimento della luce non sono un problema.

# Capitolo 2
# Materiali e metodi

Questo capitolo si concentra sui materiali, metodi e attrezzature utilizzati in ogni fase del progetto, dalla preparazione dell'inchiostro alle prove di caratterizzazione finale dei campioni stampati.

## 2.1.Preparazione dell'inchiostro

La preparazione degli inchiostri è stata effettuata in base al tipo di materia prima utilizzata e in base alla sua applicazione, sono stati infatti realizzati due inchiostri a base di nitruro di $Si_3N_4$: uno sottoforma di granuli, utilizzato per applicazioni biomediche ed uno sottoforma di polvere, utilizzato per applicazioni meccaniche.

### *2.1.1. Inchiostro per applicazioni biomediche*

L'inchiostro a base di nitruro di silicio per applicazioni biomediche è stato ottimizzato in collaborazione con l'Istituto di Chimica Inorganica della Accademia delle Scienze di Bratislava, Slovacchia. In questo caso, il nitruro di silicio utilizzato è costituito da granuli di $Si_3N_4$-$CaSiO_3$ derivanti dai processi di granulazione, liofilizzazione e successiva sinterizzazione seguenti:

- La miscela di polvere di partenza (70% $Si_3N_4$ + 30% in peso $CaSiO_3$) è stata macinata in un mulino a palle utilizzando una velocità di 400 rpm per 4 ore
- Dalla miscela di polvere di partenza macinata sono stati preparati dei granuli di $Si_3N_4$-$CaSiO_3$ mediante *freeze granulation.*
- I granuli sono stati pre-sinterizzati a 1400 °C per 1 ora in atmosfera di azoto, successivamente sono stati setacciati attraverso la serie di setacci da 300 µm fino a 25 µm.

I granuli di $Si_3N_4$-$CaSiO_3$ sono stati ulteriormente setacciati, con setacci dal diametro di 200 µm, 100 µm e 75 µm, impilati su un setacciatore meccanico vibrante (EML-220, Belastung,

Germania), mostrato in Figura 4, che separa i granuli in base alle loro dimensioni grazie a vibrazioni e sfruttando la forza di gravità.

*Figura 3. Setacciatore meccanico vibrante.*

Data la dimensione elevata e la tendenza alla sedimentazione dei granuli di $Si_3N_4$-$CaSiO_3$, si è pensato ad una funzionalizzazione delle stesse per cercare di migliorarne la dispersione ed evitare la separazione delle fasi dopo la miscelazione [16].

L'agglomerazione delle particelle dipende dalle forze attrattive tra le stesse, che sono inversamente proporzionali alla loro dimensione, e dall'affinità con il solvente in cui sono immerse [17]. Uno degli approcci per migliorare la dispersione delle particelle in un solvente diverso dall'acqua consiste nel convertirne le superfici da idrofile a idrofobiche aggiungendo un tensioattivo. Il gruppo di testa idrofobico e le catene terminali idrofile creano una barriera sterica che assicura la dispersione omogenea delle particelle nelle sospensioni [18].

Il disperdente utilizzato è il (3-glicidilossipropil)trimetossisilano (GLYMO, Sigma Aldrich, USA), un composto organo silicico con due diversi gruppi chimici: un gruppo funzionale organico e un gruppo idrolizzabile, come si può osservare in Figura 4.

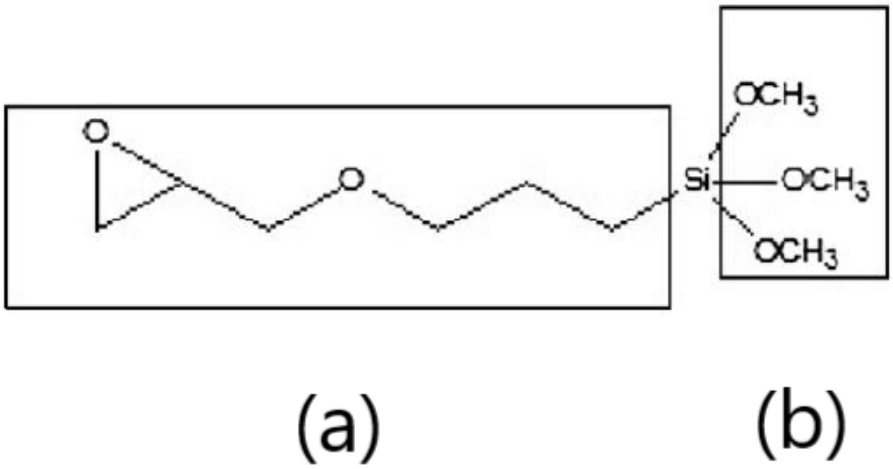


*Figura 4: Struttura chimica del GLYMO: (a) Gruppo funzionale organico; (b) Gruppo funzionale idrolizzabile*

Questi gruppi funzionali possono reagire con materiali inorganici per migliorare il grado di dispersione.

I granuli di $Si_3N_4$-$CaSiO_3$ sono stati funzionalizzati con le seguenti operazioni:

- il GLYMO è stato idrolizzato preliminarmente, in una soluzione al 95% in peso di etanolo e messa in agitatore magnetico a 60°C per 3 ore;
- per determinare al meglio la quantità di disperdente da utilizzare, sono state preparate soluzioni con percentuale in peso di GLYMO differenti, al 2wt%, al 4wt% ed al 8wt%, rispetto alla quantità di polvere da utilizzare;
- sono state successivamente aggiunti i granuli di $Si_3N_4$-$CaSiO_3$ alla soluzione ed è rimessa in agitatore magnetico a 70°C per 4 ore;
- infine, la soluzione è stata inserita in un essiccatore ad 80°C per 12 ore, in modo da far evaporare l'etanolo.
- I Al fine di ottenere un inchiostro foto-reticolabile, i granuli funzionalizzati sono stati aggiunti in diversi *step* ad un *medium* liquido composto da un triacrilato, trimetilpropanotriacrilato (TMPTA, TCI, Giappone), che si comporta da *cross-linker*, un altro acrilato ad elevata viscosità, uretano dimetacrilato (UDMA, TCI, Giappone) ed un foto-iniziatore, bis (2, 4, 6-trimetil benzol)-fenil fosfin ossido (Omnirad 819, IGM Resins, Olanda). La composizione finale risultante è mostrata in Tabella 2:

*Tabella 2. Composizione finale della miscela per applicazioni biomediche*

| | *Granuli $Si_3N_4$-$CaSiO_3$ funzionalizzati* | TMPTA | UDMA | Omnirad 819 (4%wt rispetto al TMPTA) |
|---|---|---|---|---|
| wt% | 56,52 | 26,00 | 17,40 | 4,00 |

Per consentire una adeguata omogeneizzazione e dispersione dei granuli, ad ogni aggiunta è seguita una fase di miscelazione in una centrifuga planetaria (ARE-250, THINKY, Japan), mostrata in Figura 5, per 3 minuti a 2000 rpm, per un totale di 9 aggiunte.

*Figura 5. Miscelatore centrifugo planetario.*

### 2.1.2. Inchiostro per applicazioni meccaniche

Per la preparazione dell'inchiostro per applicazioni meccaniche è stata utilizzata una polvere di nitruro di silicio, ricevute da Kyocera GmbH (Germania), funzionalizzata con l'aggiunta di un silano, il (3-glicidilossipropil)trimetossisilano (GLYMO) tramite miscelazione in mulino a palle (10 min a 8000 Rpm). La polvere così ottenuta è stata successivamente ulteriormente macinata in un mulino a palle (Monomulino Planetario Pulvirisette 6, Fritsch, Germania), mostrato in Figura 6, per 30 minuti a 400 *rpm,* ripetendo l'operazione per tre volte.

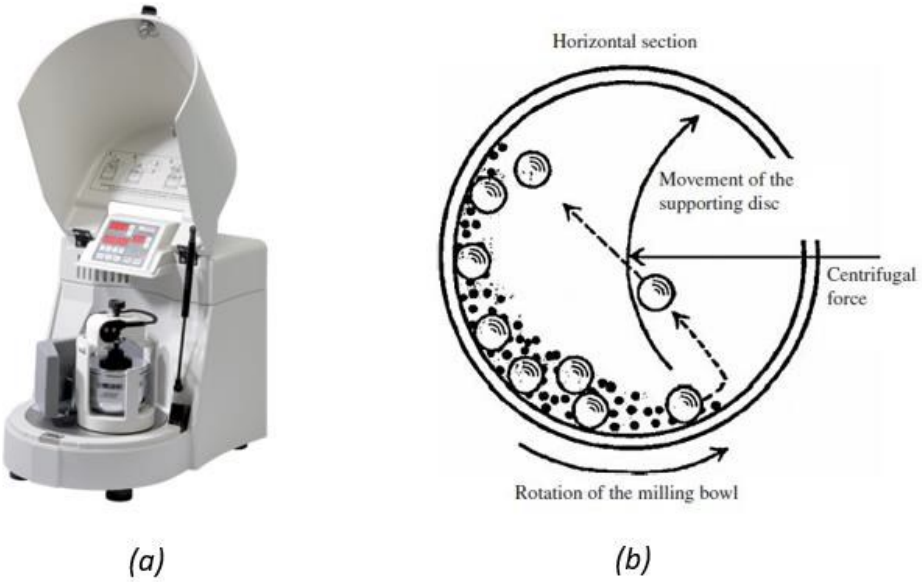


*Figura 6. (a) Monomulino Planetario Pulvirisette 6 di Fritsch ;(b) Cinematica*

La polvere dopo macinazione è stata setacciata, tramite setacciatore meccanico vibrante (EML-220, Belastung, Germania), sul quale sono stati impilati 4 setacci con diversa apertura, rispettivamente di 36 µm, 63 µm, 75 µm e 90 µm. Per migliorare la lavorabilità dell'inchiostro si è deciso di utilizzare la polvere con differente granulometria, per avere una ottima distribuzione granulometrica, in modo da avere un buon grado di impaccamento e di conseguenza migliorare le proprietà e la microstruttura del ceramico finale. Un'adeguata selezione di particelle di diversa dimensione consente di ottenere elevati fattori di impaccamento grazie al riempimento, con le particelle più piccole, degli interstizi generati dalle particelle più grandi.

Al fine di ottimizzare l'impaccamento del sistema e, di conseguenza, poter aumentare la quantità di polvere nella miscela, si è presa in considerazione l'equazione di Bolomey [19].

Tale equazione, in principio sviluppata per aggregati del calcestruzzo, permette di ottimizzare la distribuzione dimensionale di un certo sistema di particelle suddivise in diversi *range* a seconda del loro diametro. Nello specifico, è possibile calcolare la percentuale di particelle di diametro *d* attraverso l'Equazione 1:

$$P = A + (100 - A) \cdot \left(\frac{d}{D}\right)^{1/2} \quad (1)$$

Dove:

- *P*(%) rappresenta la percentuale di particelle passante per il setaccio di apertura *d*(mm),
- *D*(mm) rappresenta il diametro massimo del sistema di particelle,

- *A* è un fattore adimensionale che dipende dalla tipologia dell'aggregato e dal cosiddetto *slump*, cioè la deformazione del calcestruzzo fresco. Tale fattore può variare tra 8 e 14 come illustrato nella Tabella 3 [20].

In questo progetto di tesi, i valori d di apertura dei setacci sono stati 36 μm, 63 μm, 75 μm e 90 μm (*=D)*. Il valore del fattore di consistenza A è stato scelto pari a 10 per garantire bassa deformazione (e dunque il mantenimento della forma) nel caso di una polvere con caratteristiche più affini ad aggregati di tipo artificiale (ottenuti per macinazione).

*Tabella 3. valori tipici del fattore di consistenza*

| Tipologia di aggregato | Deformazione calcestruzzo | | |
|---|---|---|---|
| | Bassa | Media | Alta |
| Naturale | 8 | 10 | 12 |
| Artificiale | 10 | 12 | 14 |

Utilizzando questi valori, attraverso la formula sperimentale (1) si può costruire la curva di Bolomey mostrata in Figura 6. La distribuzione ottimale risultante è la seguente, mostrata in Tabella 4:

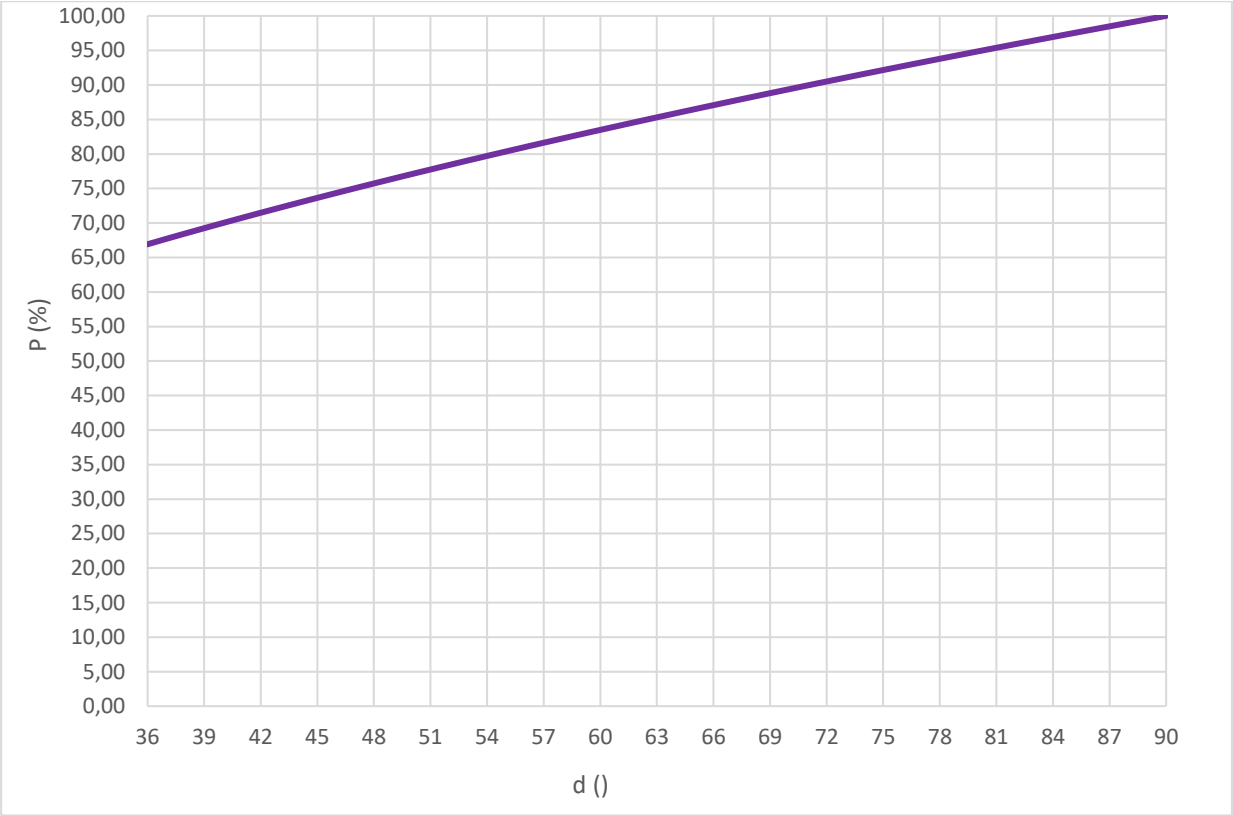


*Figura 7. Curva di Bolomey.*

*Tabella 4. Distribuzione delle dimensioni delle polveri ottenuta con l'equazione di Bolomey.*

| Dimensione polveri (μm) | Composizione risultante (%wt) |
|---|---|
| 36-63 | 85,30 |
| 63-75 | 6,86 |
| 75-90 | 7,84 |

L'inchiostro è stato realizzato in maniera analoga all'inchiostro per applicazioni biomediche: la polvere è stata aggiunta poco alla volta (dalla dimensione più piccola a quella più grande) ad un *medium* liquido composto da un solvente, fenossietanolo (POE, TCI, Giappone), ed un acrilato, il trimetilpropano-triacrilato (TMPTA, TCI, Giappone), infine è stato aggiunto il foto-iniziatore bis (2, 4, 6-trimetil benzol)-fenil fosfin ossido (Omnirad 819, IGM Resins, Olanda), con la composizione finale mostrata in Tabella 5.

*Tabella 5. Composizione miscela per applicazioni meccaniche.*

| | $Si_3N_4$ | POE | TMPTA | Omnirad 819 |
|---|---|---|---|---|
| %wt | 74,20 | 7,51 | 18,29 | 4,00 |

## 2.2.Analisi proprietà reologiche

Sulla miscela per applicazioni meccaniche sono state effettuate delle prove reologiche per verificare il comportamento pseudoplastico dell'inchiostro. È stato utilizzato il reometro rotazionale (Kinexus Lab+, Netzsch, Germania), mostrato in Figura 8, equipaggiato con geometria piatto-piatto con diametro pari a 25 mm e un *gap* di 0.6 mm tra i due piatti. Lo sforzo di taglio $\tau$ e la viscosità $\eta$ sono state misurate variando la velocità di deformazione $\dot{\gamma}$ da 0,01 a 100 $s^{-1}$.

*Figura 8. Reometro rotazionale*

## 2.3.Produzione dei campioni e caratterizzazione

### 2.3.1. Stampa ibrida

Una volta terminata la fase di preparazione, gli inchiostri sono caricati all'interno di siringhe. La siringa viene dunque collegata, dallo stesso lato dove è stato caricato l'inchiostro, ad un erogatore digitale a pressione d'aria, la forza che controlla l'estrusione dell'inchiostro e, di conseguenza, il flusso di uscita dell'inchiostro. Nella parte terminale della siringa viene infine montato un ugello, con diametro scelto in base alla granulometria delle polveri utilizzate per comporre l'inchiostro, come si evince in Tabella 6. La siringa viene infine posizionata al centro della testa di stampa di una stampante 3D Delta (2040 Turbo 2, WASP, Italia) mostrata in Figura 9.

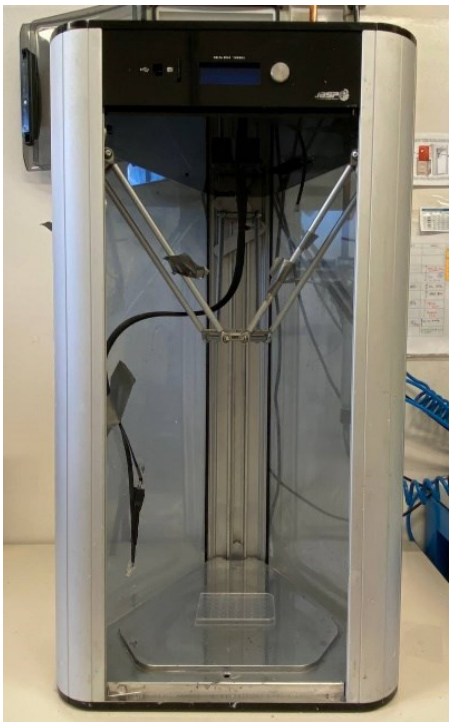

*Figura 9. Stampante 3D Delta.*

I movimenti della stampante vengono generati utilizzando un software di modellazione, Rhino3D (2020, Rhinoceros 6, Robert McNeel & Associates, USA) e un suo editor grafico, Grasshopper (2020, Grasshopper3D, Robert McNeel & Associates, USA). Le velocità di stampa e la pressione utilizzate per i diversi inchiostri sono riportate in Tabella 5.

*Tabella 6. Parametri di stampa*

| Base inchiostro | Diametro ugello [mm] | Velocità stampa [mm/s] | Pressione [bar] |
|---|---|---|---|
| Granuli $Si_3N_4$- $CaSiO_3$ | 1,37 | 8 | 2 |
| Polvere $Si_3N_4$ | 0,58 | 10 | 1 |

La stampa ibrida è resa possibile grazie ad un componente aggiuntivo, montato sulla testa della stampante e composto da un set di 5 LED UV (395–400 nm), mostrati in Figura 10, disposti in maniera circolare attorno l'ugello, come mostrato in figura. I led possiedono un'intensità luminosa di 6 mW $/cm^2$ e sono alimentati con un alimentatore da 24 V – 10 A. Inoltre, al fine di favorire la rapida reticolazione dell'inchiostro una volta estruso, i LED sono orientati con un angolo di 30° così la loro radiazione è focalizzata a pochi millimetri dall'uscita dell'ugello.

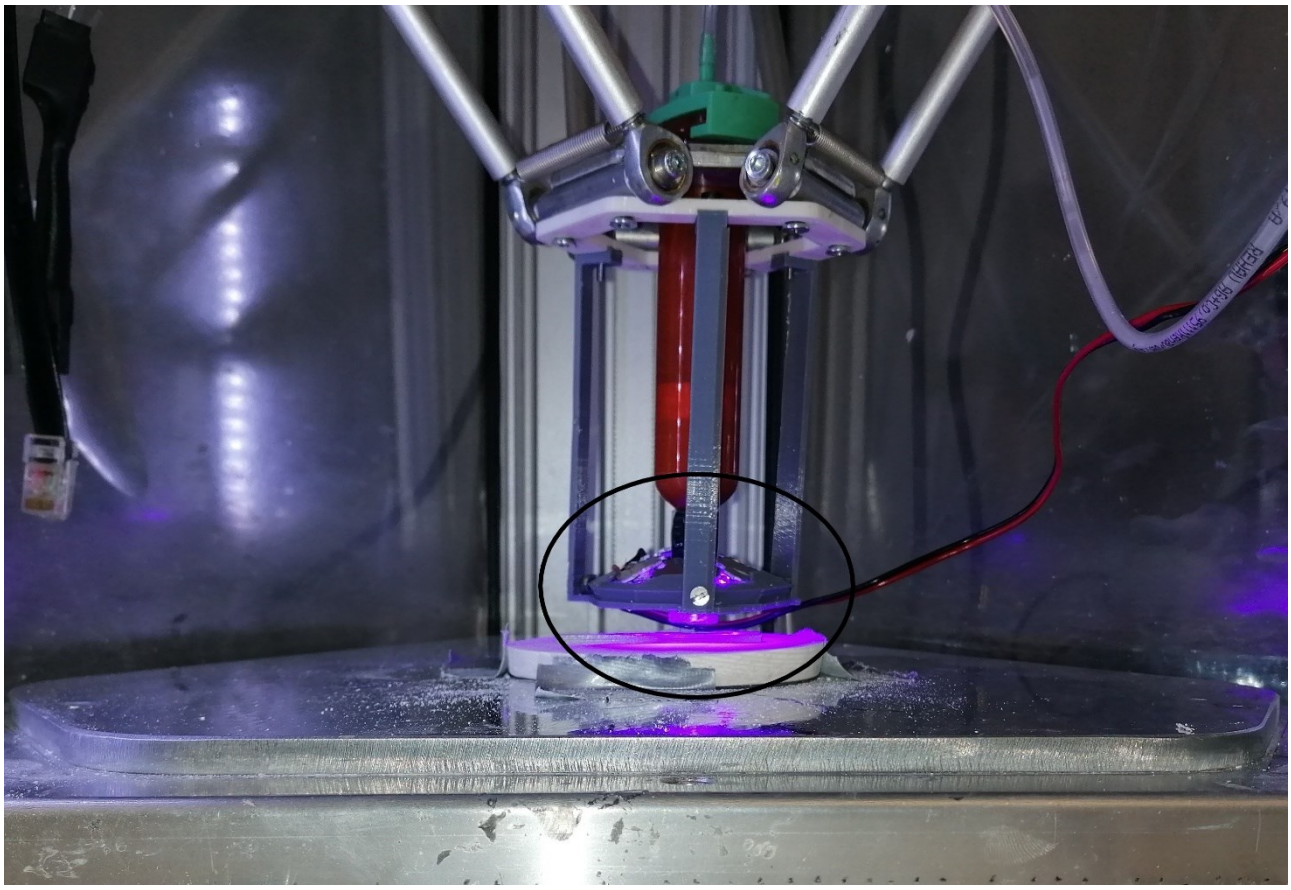

*Figura 10: Processo di stampa 3D con focus sui led utilizzati*

### 2.3.2. Densità

Il picnometro è uno strumento usato per la determinazione della densità di un materiale. Si è utilizzato un picnometro ad elio che funziona nel seguente modo: viene determinata la densità reale di polveri o solidi mediante la misura del volume facendo espandere il gas dalla camera contenente le polveri o il pezzo di materiale solido ad una camera vuota di volume noto. Lo strumento viene calibrato prima dell'utilizzo mediante la misura di una sfera metallica di densità e volume già nota inserita nella camera che si vuole utilizzare. A calibrazione ultimata si passa alla misura del campione di materiale da analizzare, inserendolo in una camera di un certo volume e si dà il via alla misura fino a completamento. Per le misure effettuate è stato utilizzato il picnometro a gas Anton Paar Ultrapyc 3000**,** mostrato in Figura 11.

*Figura 11. Picnometro a gas.*

### 2.3.3. Trattamenti termici

Al fine di ottenere dei componenti densi, i campioni prodotti sono stati sottoposti ad un trattamento termico diviso in due fasi, come illustrato in Tabella 7:

1. *Debinding*, durante il quale si ha l'eliminazione delle sostanze organiche, quali additivi o solventi, dal pezzo trattato.
2. *Sintering* (o sinterizzazione), durante il quale il pezzo, ridotto della componente organica, viene sottoposto ad elevate temperature, favorendone così la densificazione completa.

*Tabella 7: Trattamenti termici di Debinding e Sintering*

| Trattamento termico | Temperatura (°C) | Velocità di riscaldamento (°C/min) | Tempo di mantenimento (min) |
|---|---|---|---|
| *Debinding* | 50 | - | - |
| | 170 | 0.5 | 60 |
| | 250 | 0.5 | 120 |
| | 560 | 0.5 | 120 |
| | 50 | 2 | - |
| *Sintering* | 50 | - | - |
| | 1550 | 2 | 180 |
| | 50 | 2 | - |

### 2.3.4. Analisi superficiale

Il microscopio stereoscopico (detto anche stereomicroscopio) è uno strumento ottico che consente di osservare oggetti a bassi ingrandimenti e di poterne valutare anche la profondità. È un microscopio ottico per l'osservazione a basso ingrandimento che utilizza la luce riflessa dalla superficie del campione piuttosto che quella trasmessa. Quello utilizzato per osservare i nostri campioni è lo stereomicroscopio Stemi 2000-C di Carl Zeiss, mostrato in Figura 12, dotato di una torretta rotante contenente diversi set di obiettivi abbinati per produrre diversi fattori di ingrandimento.

*Figura 12. Stereomicroscopio.*

### 2.3.5. Diffrattometro a raggi X (XRD)

Il campione viene posto in una cavità circolare in una lastra di alluminio e schiacciato per rendere la superficie il più planare possibile. Una volta fissata la piastra nel supporto, il materiale viene colpito da un raggio di raggi X. I raggi incidenti possono interagire con il campione producendo interferenza costruttiva e raggi riffratti poi rilevati. Gli atomi appartenenti alla stessa famiglia del piano reticolare si comportano come un reticolo di diffrazione e si verifica uno scattering elastico, anche da piani reticolari più profondi. Scansionando il campione attraverso un intervallo di 2θangoli, vengono raccolte tutte le possibili direzioni di diffrazione del reticolo. La posizione dei picchi nel modello di diffrazione è correlata alla spaziatura del reticolo che è indicativa di un materiale e di una fase peculiari. Questa correlazione è data dalla legge di Bragg (Equazione 2):

$$n\lambda = 2\, d\, sin\theta \qquad (2)$$

dove n è un multiplo intero della lunghezza d'onda del raggio incidente λ, d la spaziatura interplanare e θ l'angolo di diffrazione.

Lo strumento utilizzato è il Diffrattometro Bruker D8 Advance, mostrato in Figura 13; i pattern di diffrazione sono stati raccolti in un intervallo di 2θ compreso tra 10° e 70° con step di 0.05° corrispondenti a un tempo di analisi di 2 secondi per ogni step.

*Figura 13. Diffrattometro.*

# Capitolo3
# Risultati e discussioni

Questo capitolo si concentra sulla descrizione dei risultati ottenuti, iniziando dall'ottimizzazione degli inchiostri, i risultati di stampa, le prove reologiche, con un focus sui campioni prima e dopo i trattamenti termici, ed infine i problemi riscontrati e le strategie adottate per superarli.

## 3.1. Stampa con inchiostro per applicazioni biomediche

### *3.1.1. Ottimizzazione inchiostro per applicazioni biomediche*

L'inchiostro per applicazioni biomediche, come già descritto nel Capitolo 2, presentava problemi di miscelazione dovuti alla dimensione troppo elevata dei grani, oltre che una scarsa interazione chimica tra il $Si_3N_4$-$CaSiO_3$ e l'acrilato, risultando in un inchiostro caratterizzato da una scarsa omogeneizzazione, come mostrato in Figura 14.

*Figura 14: Cattiva miscelazione dell'inchiostro*

Al fine di ottimizzare l'inchiostro ed in particolare aumentare la dispersione dei granuli ed evitarne la separazione dall'acrilato, sono state preparate miscele con diversa funzionalizzazione. Nello specifico, la formulazione contenente l'8% in peso di GLYMO è stata individuata essere quella ottimale: come mostrato in Figura 15, oltre ad essere estrudibile ed in grado di mantenere la forma dopo l'estrusione, non si separa.

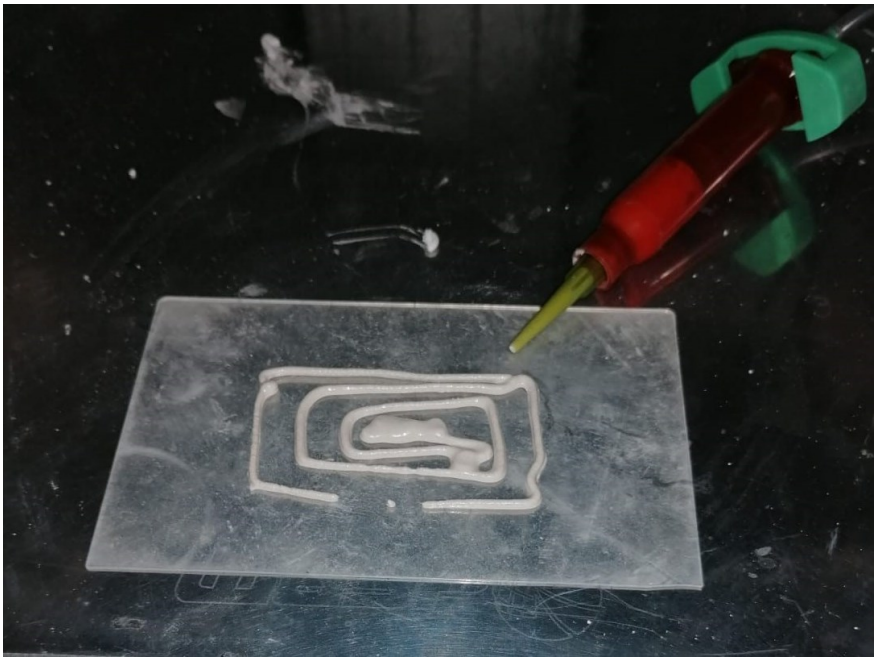

*Figura 15: prova di estrusione prima della stampa 3D*

### 3.1.2. Stampa 3D di scaffold

Finita la fase di preparazione dell'inchiostro si è passati a quella di stampa: la siringa è stata caricata con l'inchiostro e posizionata al centro della testa di stampa della stampante, dove erano stati poco prima montati i led; per la stampa si è scelto un ugello di diametro pari a 1,37mm, montato sulla parte terminale della siringa.

Impostata la pressione operativa a 2 bar e la velocita di stampa ad 8 mm/s e tenendo i led accesi per tutta l'operazione, si è realizzato lo *scaffold* mostrato in Figura 16.

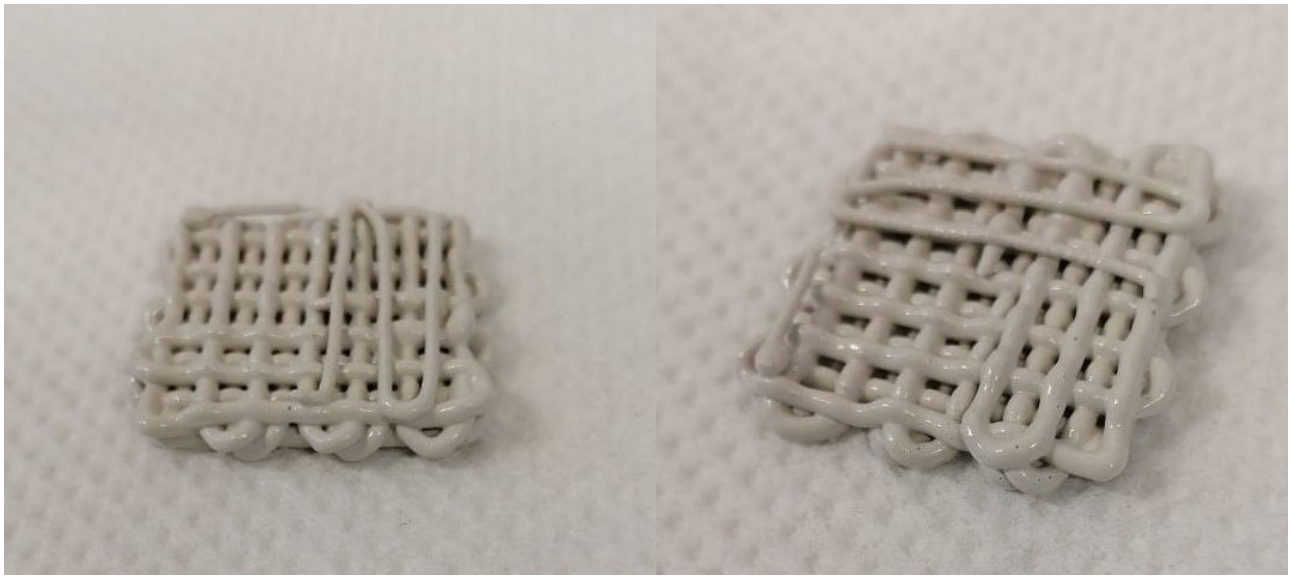

*Figura 16: Stampa 3D di uno scaffold in $Si_3N_4$-$CaSiO_3$*

Il filamento manteneva perfettament la forma dopo l'estrusione reticolando grazie alla presenza dei led, sempre accesi durante la fase di stampa.

Sul campione stampato sono stati effettuati i trattamenti termici di *debinding* e *sintering* discussi nel Capitolo2, paragrafo 2.3.3: il campione ha mantenuto la sua forma e non vi sono state riscontrate cricche o distorsioni dovuti al processo, come mostrato in Figura 17.

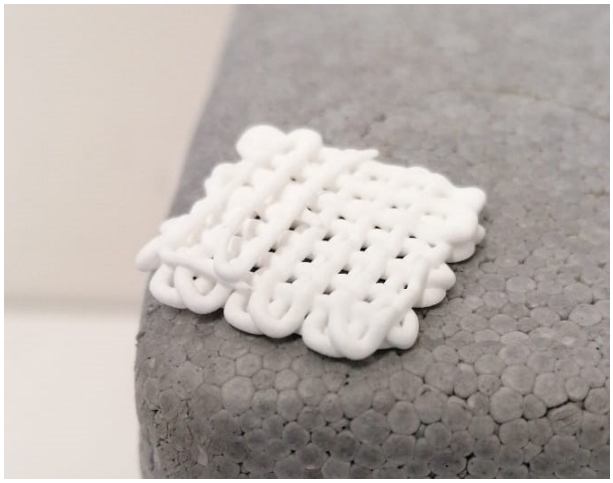

*Figura 17: Scaffold dopo processi termici di debinding e sintering*

## 3.2. Stampa con inchiostro per applicazioni meccaniche

### 3.2.1. Ottimizzazione inchiostro per applicazioni meccaniche

La polvere di nitruro di silicio utilizzata per realizzare l'inchiostro per applicazioni meccaniche non presentava i problemi riscontrati con i granuli di $Si_3N_4$-$CaSiO_3$; come già spiegato nel Capitolo 2 è stata macinata, setacciata e separata secondo dimensioni in accordo con la distribuzione di Bolomey, nei range compresi tra 36 e 63 µm 63 e 75 µm e 75 e 90 µm.

La polvere era già stata funzionalizzata con GLYMO e quindi non presentava problemi di cattiva distribuzione delle particelle e problemi di separazione dell'inchiostro.

Per cercare di ottimizzare questo inchiostro si è scelto di aumentare la percentuale in peso di polvere al suo interno mantenendo comunque una buona lavorabilità, fino all'ottenimento di una miscela al 50% in volume di nitruro di silicio (74,2% in peso).

Per verificare le proprietà reologiche della miscela, sono state effettuate delle prove reologiche con un reometro rotazionale.

### 3.2.2. Prove reologiche

Le prove sono state effettuate per verificare che il comportamento della miscela fosse quello di un fluido pseudoplastico di Bingham, quella tipologia di fluidi non newtoniani, che mostrano una diminuzione della viscosità all'aumentare della velocità di deformazione e la presenza di uno sforzo di soglia iniziale, come si può osservare in Figura18.

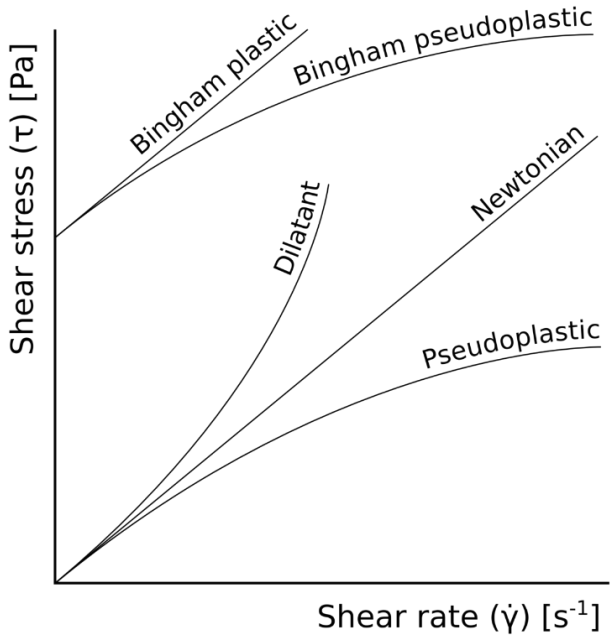


*Figura 18:Rappresentazione grafica del comportamento di fluidi non-newtoniani*

Per le prove reologiche è stata utilizzata la geometria piatto-piatto, con diametro pari a 20 mm scegliendo il valore di 0,6 mm come gap.

Sono stati effettuati due diversi test: prima è stata analizzata la curva di flusso e poi il comportamento viscoelastico, tramite test in oscillatorio.

Con il primo test viene misurata la viscosità al variare dello shear rate, al tempo stesso osservando la variazione dello shear stress, come mostrato in Figura 19.

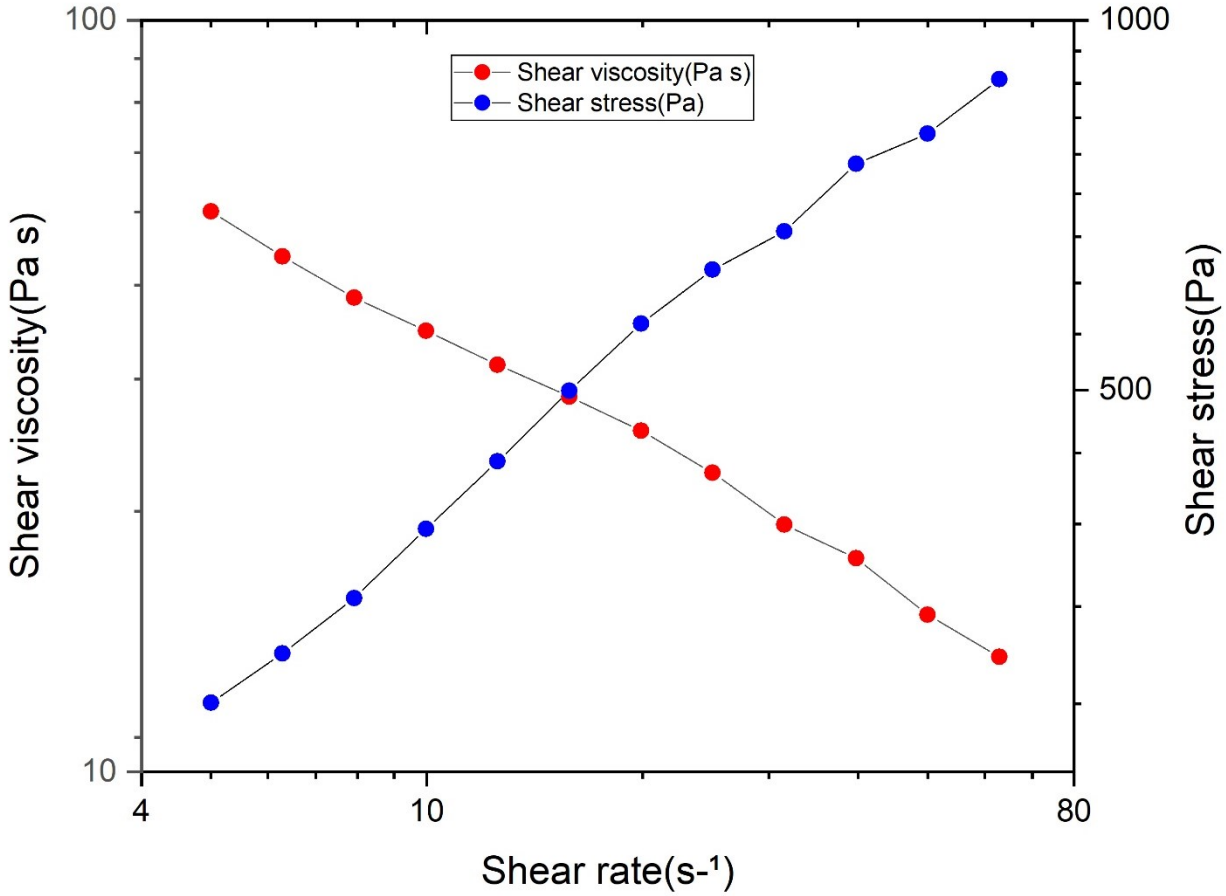


*Figura 19: Grafico Shear Viscosity e Shear Stress vs Shear Rate*

Come ipotizzato, la viscosità diminuisce con l'aumento della velocità di taglio, il che significa che gli inchiostri prodotti mostrano un comportamento di fluido pseudoplastico in linea con i requisiti del processo di stampa 3D.

Con il secondo test vengono invece misurati i valori del modulo di perdita (o *loss modulus*, G″) e modulo di conservazione (o *storage modulus*, G′) in funzione della frequenza.. Il modulo G″ è la misura dell'energia dissipata sotto forma di calore quando il materiale diventa viscoso, mentre il modulo di conservazione (G′) è l'indicazione della capacità del materiale di immagazzinare energia elasticamente.

Per il mantenimento della forma da parte del filamento, il valore del modulo di conservazione (G′) deve essere superiore a quello del modulo di perdita (G″). Infatti, in tal caso, il comportamento che assume il materiale è più simile a quello di un solido elastico, dove le molecole sono tenute unite da legami forti; ciò porta alla formazione di una microstruttura e, nel caso di un processo di stampa da un ugello, porta al mantenimento della forma da parte del filamento estruso. Quando invece G″ è maggiore di G′ il materiale si comporta più come un liquido viscoso perché vengono meno i legami in grado di tenere unite le molecole. Come mostra la Figura 20, l'inchiostro aveva il comportamento reologico atteso, con il modulo di perdita G″ costante per basse frequenze e con il modulo di conservazione G′ maggiore di G". Da questo punto di vista, è possibile quindi concludere che l'inchiostro presenta la condizione per il mantenimento della forma.

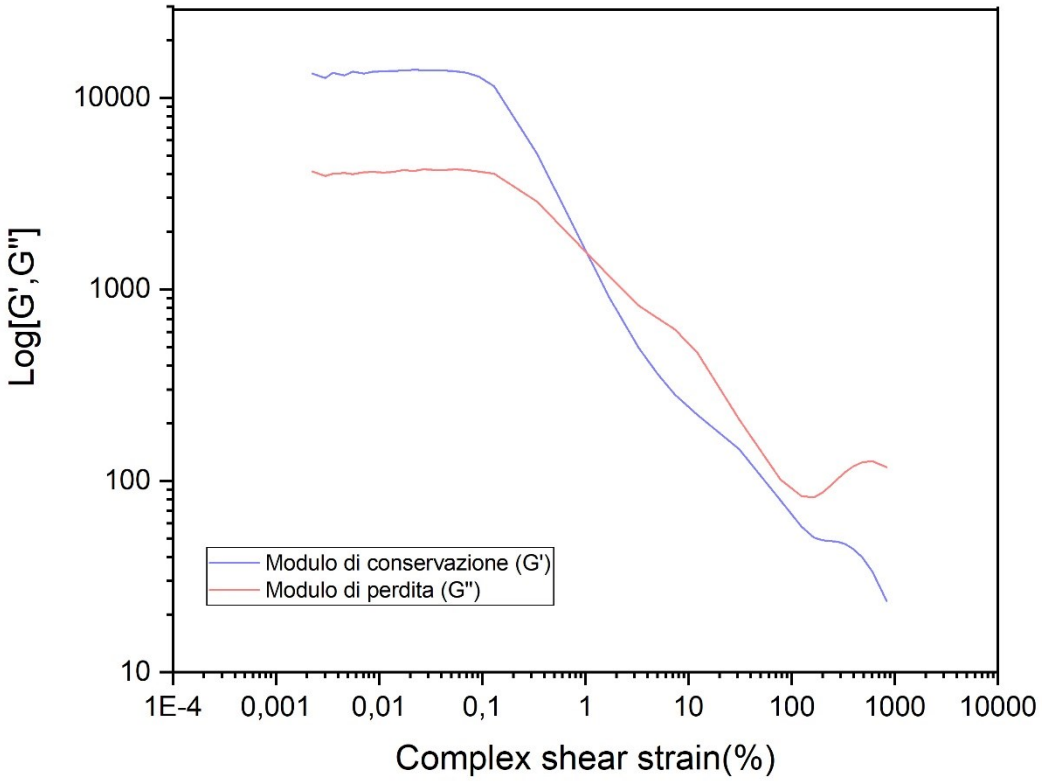


*Figura 20: Curve G', G" vs Complex shear strain (%)*

L'incrocio tra le due curve (*crossover point*) corrisponde allo sforzo di soglia necessario per attivare lo scorrimento del materiale.

Per il campione testato il *crossover* point è stato raggiunto ad un valore di shear stress pari a 23,34 Pa, dove i valori di G′ e G″ divengono uguali.

### 3.2.3. Stampa 3D di componenti densi

Con la tecnologia DIW assistita da luci led si è passati alla realizzazione di strutture dense. Per realizzarle è necessario soddisfare determinate caratteristiche affinché il componente ottenga buone proprietà meccaniche: il materiale estruso dovrebbe essere in grado di fluire abbastanza da riempire lo spazio vuoto tra i filamenti cilindrici impilati.

La reologia dell'inchiostro è fondamentale, come già detto in precedenza il suo comportamento reologico deve essere quello di un fluido pseudoplastico.

Le dimensioni delle barrette ed i parametri di stampa sono riportati in Tabella 8.

*Tabella 8: Dimensioni geometriche della barretta e parametri di stampa*

| Altezza del *layer* | Altezza [mm] | Lunghezza [mm] | Larghezza [mm] | Diametro ugello [mm] | Velocità di stampa [mm/s] |
|---|---|---|---|---|---|
| 1.1 | 7 | 60 | 4,3 | 0,58 | 10 |

Come mostrato in Figura 21, le barrette mantengono la forma del modello 3D, oltre che, come evidenziato in Figura 22, essere caratterizzate da filamenti con larghezza corrispondente alla dimensione teorica dell'ugello, dimostrando l'ottimizzazione dei parametri di stampa (pressione e velocità) selezionati.

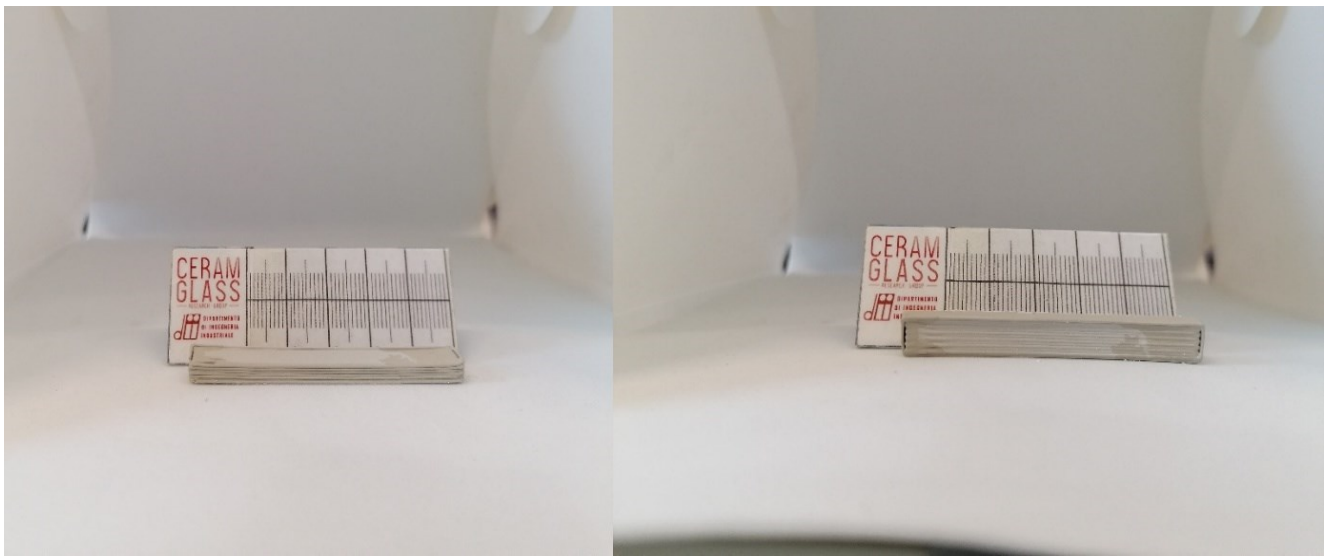


*Figura 21: Barretta stampata tramite DIW assistita da UV*

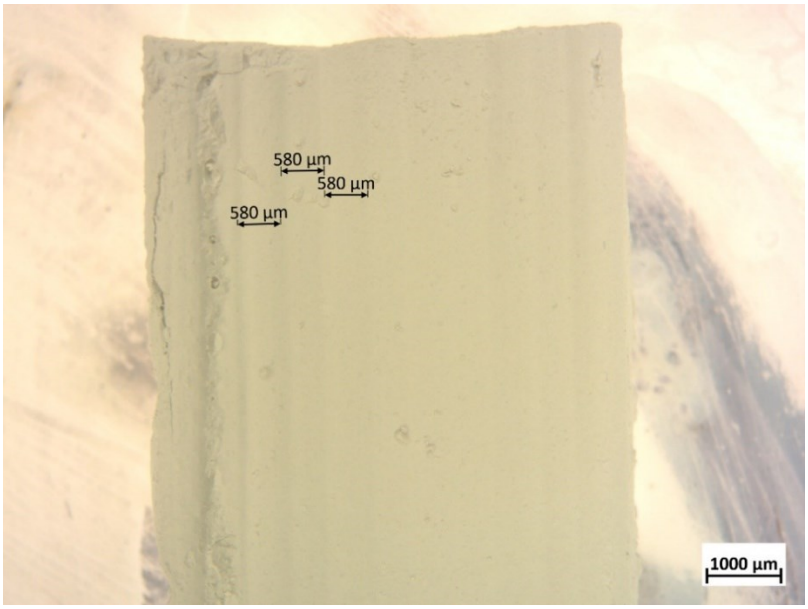


*Figura 22: Parte superiore di una barretta con evidenziate le misure dei filamenti*

I campioni così realizzati sono stati quindi sottoposti ai trattamenti termici di *debinding* e *sintering* (Paragrafo 2.3.3). I risultati ottenuti dopo i trattamenti termici hanno mostrato l'insorgenza di diversi difetti, come mostrato in Figura 23, Figura 24 e Figura 25, quali:

- Cricche superficiali (in dettaglio in Figura 23),
- Delaminazione: i layer non aderivano e dopo trattamento termico si separavano (in dettaglio in Figura 24),
- Deflessione della barretta nella parte iniziale e in quella terminale (in dettaglio in Figura 25).

*Figura 23: Campioni dopo debinding*

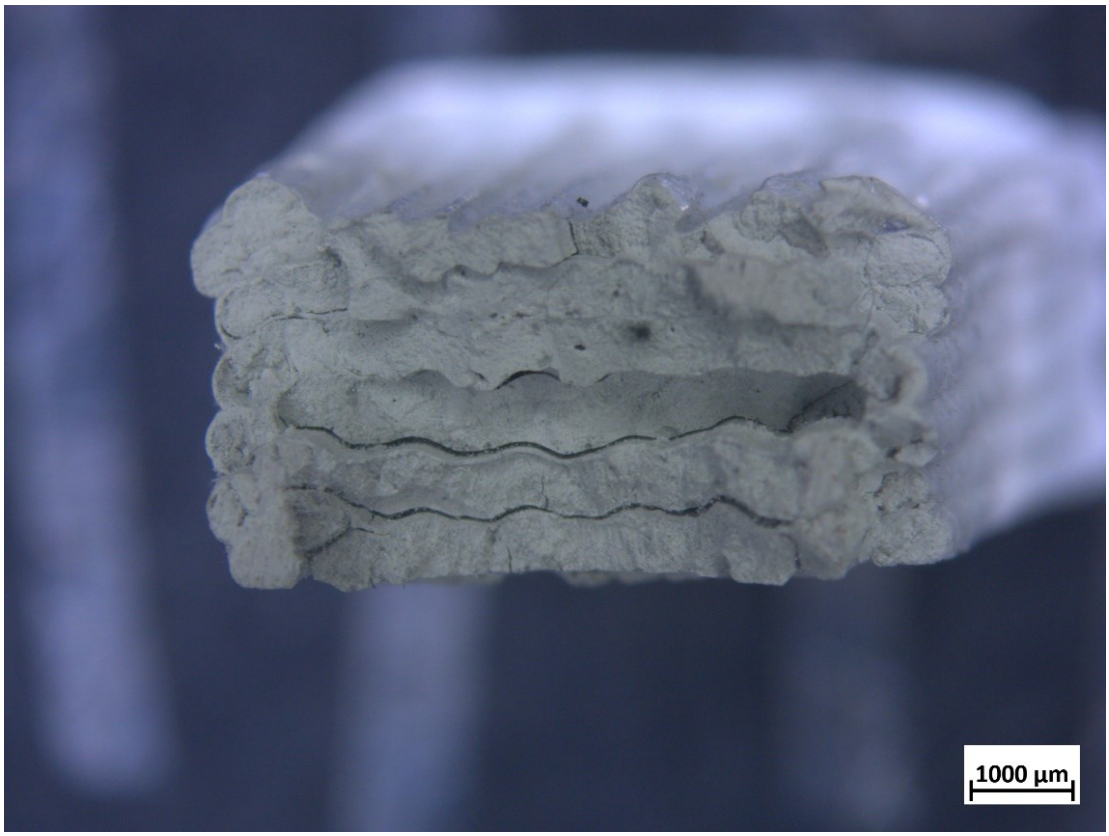


*Figura 24: Dettaglio della delaminazione dopo sintering*

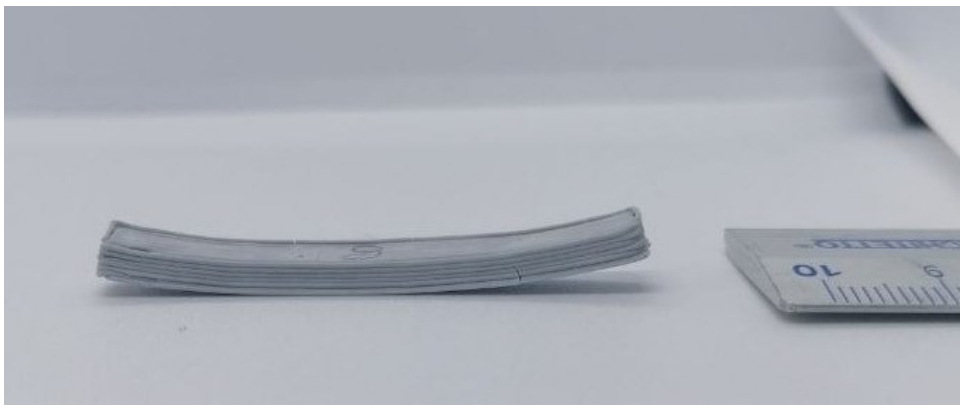

*Figura 25: Deflessione*

Dopo un'attenta analisi ci si è accorti di un ulteriore difetto, la presenza di vuoti tra i filamenti dopo il processo termico di *debinding* mostrati in Figura 26.

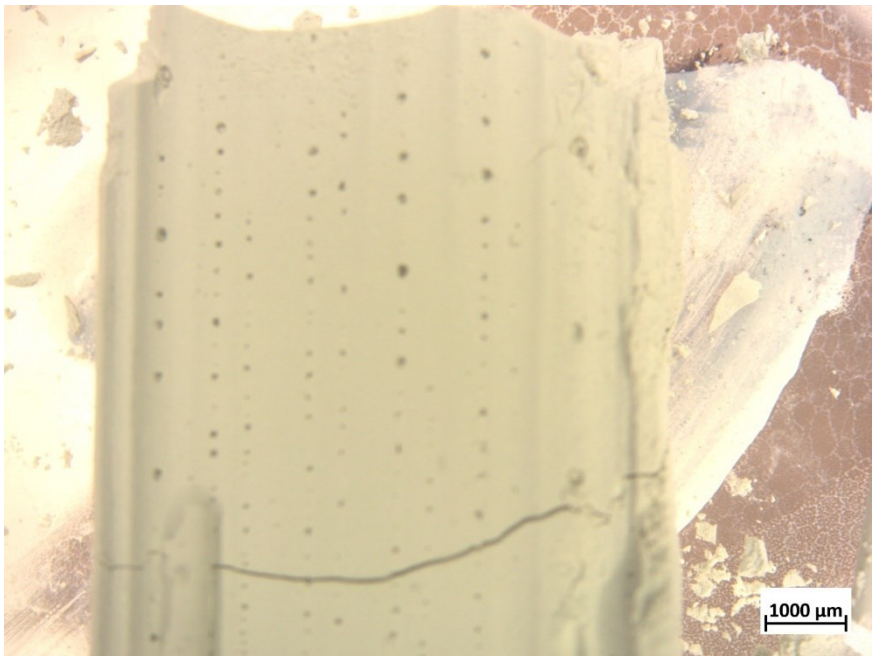


*Figura 26: Vuoti tra i filamenti*

Nello specifico, tali difetti sono riconducibili ad una distanza tra i filamenti troppo elevata durante la fase di stampa, oppure ad un trattamento termico troppo rapido, in particolare durante il *debinding*, trattamento dove si ha la perdita dei composti organici dal campione. Con una fase di *debinding* troppo rapida, i composti organici lasciano l'interno del campione molto velocemente, creando così vuoti e cricche.

La presenza di cricche inoltre potrebbe essere ricondotta alla presenza di tensioni residue all'interno del campione, provocate durante il distacco della barretta dal substrato in gesso: sono

state riscontrate alcune difficoltà nel distacco del campione, la parte inferiore del filamento estruso non ancora reticolata aderiva molto bene sul substrato in gesso, la cui porosità aiutava l'adesione ma rendeva difficoltoso il distacco.

Per questo problema si è cercato di sfruttare la temperatura, inserendo le barrette in un freezer a -18°C per circa 30 minuti, scuotendo successivamente fino al distacco della barretta, che risultava meno complicato.

Da questa prospettiva quindi, si è deciso di modificare la strategia di stampa: invece che reticolare interamente il campione; si è scelto di tenere i led accesi non per tutta la durata della stampa, ma solamente durante la deposizione dei bordi. In tal modo, infatti, è possibile riempire completamente l'interno della barretta e ridurre la presenza delle cricche mostrate in precedenza.

Come mostrato in Figura 28, le barrette ottenute presentano non solo minori cricche superficiali ma soprattutto non sono visibili delaminazioni o deflessioni.

La barretta dopo stampa è stata divisa in due parti ed osservata tramite lo stereoscopio per verificare la precisione della stampa ed eventuali difetti che potevano trovarsi al suo interno.

Come evidenziato in Figura 27, l'interno della barretta mostra la fotopolimerizzazione dei bordi del campione, grazie all'utilizzo dei led, mentre nella parte centrale si può notare un blend del filamento con quelli adiacenti.

*Figura 27: Interno barretta dopo stampa 3D*

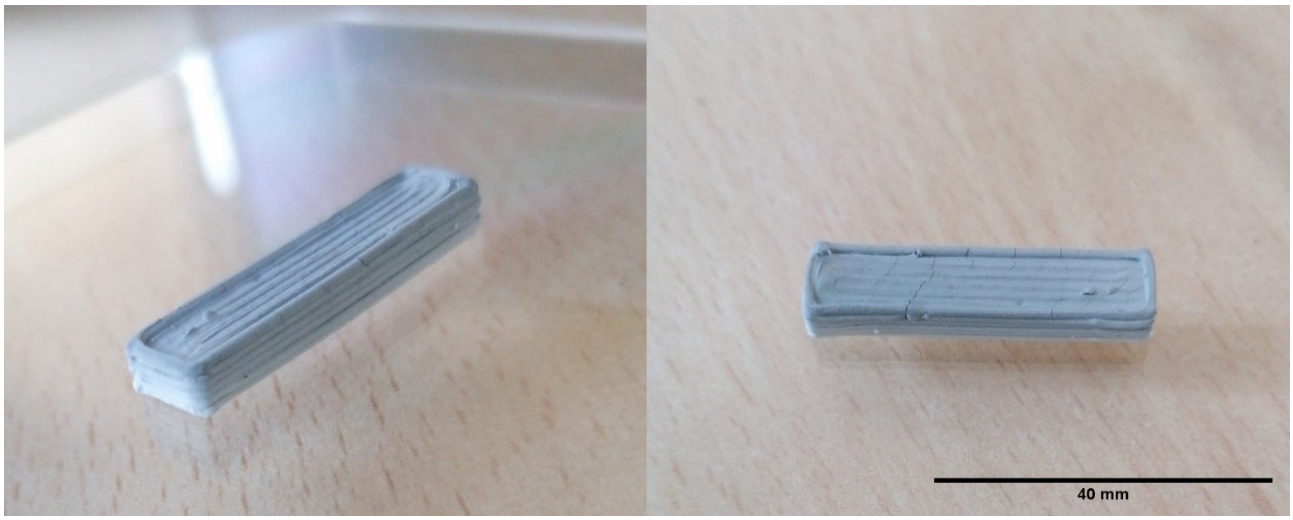


*Figura 28: Campioni dopo il processo di sintering senza delazioni o deflessioni*

I campioni sono stati misurati e pesati dopo stampa, *debinding* e *sintering*; i dati ottenuti sono riportati in Tabella 9.

*Tabella 9: Variazione di massa e geometria del campione dopo trattamenti termici*

| Numero campione | Massa iniziale [g] | Massa dopo *debinding* [g] | Massa dopo *sintering* [g] | Dimensioni iniziali [mm] | Dimensioni dopo *debinding* [mm] | Dimensioni dopo *sintering* [mm] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3,019 | 2,444 | 2,204 | 40x8x4,5 | 40x8x4,3 | 38,5x7,5x4,2 |
| 2 | 2,637 | 2,142 | 1,945 | 40x8x4 | 40x8x3,9 | 38,5x7,5x3,9 |
| 3 | 2,457 | 1,929 | 1,730 | 40x8x4 | 40x8x3,9 | 38,5x7,5x3,9 |

Le dimensioni sono state misurate al fine di calcolare il ritiro dimensionale dopo i trattamenti termici, mostrando anche la riduzione della massa a causa della perdita delle sostanze organiche e la differenza principale in termini di variazione geometrica dei campioni dopo il debinding ed il sintering.

Sono mostrati in Tabella 10 i valori di riduzione misurati: non si sono registrati grandi ritiri o distorsioni; infatti, con i valori misurati si assisteva una riduzione delle dimensioni più che accettabile, approssimando quasi quelle iniziali.

*Tabella 10: Ritiri dimensionali, lungo Z, lungo il piano xy e Volumetrico*

| Campione | Ritiro dimensionale lungo Z [%] | Ritiro dimensionale lungo il piano xy [%] | Ritiro Volumetrico [%] |
|---|---|---|---|
| 1 | 6,6 | 6,3 | 15,8 |
| 2 | 2,5 | 6,3 | 12,0 |
| 3 | 2,5 | 6,3 | 12,0 |

### 3.2.4. Stampa di componenti free forming

Al fine di dimostrare le potenzialità della stampa ibrida, la formulazione a base di Si3N4 è stata utilizzata per la realizzazione di componenti *free forming*, ed in particolare a geometria esagonale.

La creazione di questa struttura avviene per impilamento di due semi esagoni, con faccia rivolta in direzione apposta a quella del *layer* precedente, fino all'ottenimento della forma, come mostrato in Figura 29. La deposizione del filamento è il punto cruciale del processo, perché

deve iniziare la polimerizzazione quando fuoriesce dall'ugello, evitando il cedimento o il collasso su sé stesso. La velocità di estrusione è l'altro parametro fondamentale, perché deve garantire un flusso costante e al tempo stesso lasciare il tempo al filamento di polimerizzare.

La struttura finale, mostrata in Figura 29, mostra un buon mantenimento della forma dopo stampa. Inoltre, la dimensione media dei filamenti è 0,61 ± 0.05 mm mentre la media degli angoli interni dei semi esagoni è di 58 ± 3°. Tali valori dimostrano che le dimensioni del campione analizzato si avvicinano a quelle del modello 3D, dove gli angoli interni dei semi esagoni misuravano 60°, e soprattutto si ha la conferma che i parametri di stampa sono stati scelti nel migliore dei modi per l'estrusione, visto che il diametro del filamento misurato è confrontabile con quello della punta dell'ugello utilizzato (0,58 mm).

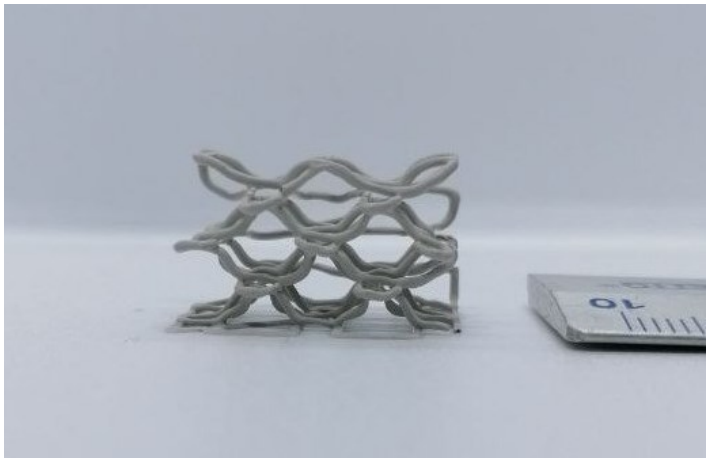

*Figura 29: struttura esagonale realizzata tramite DIW assistita da UV*

Dopo stampa i campioni sono stati sottoposti a trattamento termico: come mostrato in Figura 30, la struttura *freeforming* non presenta variazioni nella geometria, mantenendo la forma senza distorsioni o deflessioni.

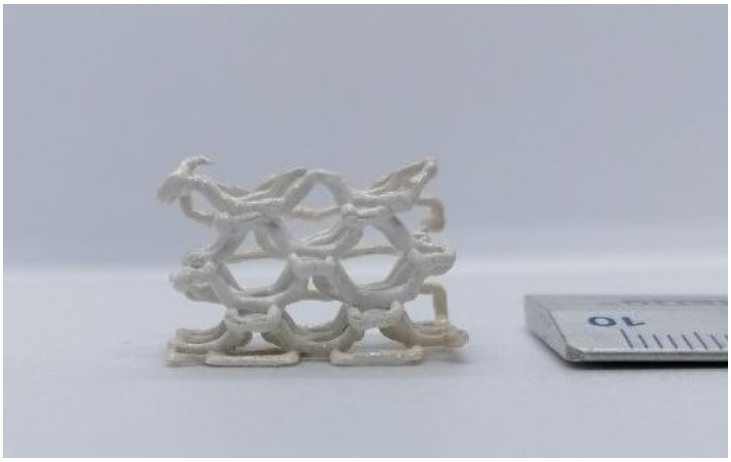

*Figura 30: Campione con geometria esagonale dopo sintering*

Si nota però un cedimento del filamento quando la stampante sta estrudendo la parte di esagono che formerà la base: quando la punta dell'ugello si sposta verso l'alto per formare il semi-esagono, la luce UV reticola il filamento consentendo il mantenimento della forma. Quando invece la punta dell'ugello si sposta verso il basso per terminare la parte del semi-esagono, il filamento non viene colpito interamente dalla luce UV perché oscurato dall'apparecchiatura di stampa, ritardando la fotoreticolazione del filamento, che collassa parzialmente su se stesso, provocando una non perfetta formazione dell'esagono [21].

### 3.2.5. Densità dei componenti

Il valore misurato è riassunto in Tabella 11, confrontato con il valore di densità atteso.

*Tabella 11: valore di densità del $Si_3N_4$ del campione trattato e valore di densità atteso*

| | Densità misurata [g/cm$^3$] | Densità attesa [g/cm$^3$] |
|---|---|---|
| $Si_3N_4$ | 3,29 | 3,17 |

Il valore misurato non era il valore atteso. Una possibile spiegazione è la diffusione di allumina durante la fase di sinterizzazione. Infatti, prima del trattamento termico di *debinding*, il campione è stato appoggiato su un letto di polvere di allumina per evitare che aderisse alla base del contenitore. Visto che l'allumina presenta un valore di densità pari a 3,95 g/cm$^3$, ciò potrebbe giustificare questo valore sopra la media.

Al fine di trovare riscontro a questa ipotesi è stata effettuata un'analisi XRD con diffrattometro, cercando tra i picchi dello spettro la presenza dell'allumina. L'analisi è stata effettuata testando il campione prima nella parte superiore e subito dopo nella parte inferiore; sovrapponendo i dati di entrambe le analisi, è stata notata la presenza dell'allumina, come visibile in Figura 31.

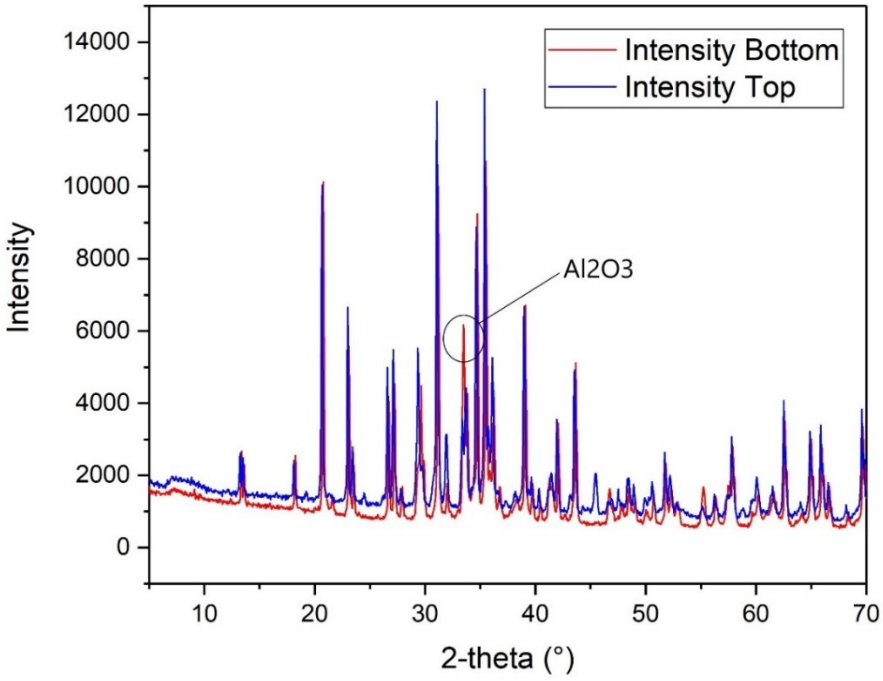


*Figura 31: Analisi XRD $Si_3N_4$ dopo sintering*

# Capitolo 4
# Conclusioni

L'obiettivo di questa Tesi era la realizzazione di componenti in nitruro di silicio utilizzando due miscele diverse, una per applicazioni biomediche ed una per applicazioni meccaniche, utilizzando una tecnologia di stampa 3D ibrida, che combinava i vantaggi di due tecnologie di stampa già consolidate, la stereolitografia e il *Direct Ink Writing.*

La tecnologia ibrida consisteva nella realizzazione di componenti con stampante 3D montando sulla testa di stampa della stampante delle luci led che permettevano la foto reticolazione del filamento estruso non appena si depositava sul substrato. Ciò poteva avvenire solamente grazie all'utilizzo di un inchiostro fotosensibile, realizzato aggiungendo alla miscela finale una quantità specifica di fotoiniziatore.

Sono stati realizzati componenti diversi in base all'inchiostro realizzato:

- con l'inchiostro per applicazioni biomediche sono stati realizzati degli scaffold, una geometria semplice dettata dalla difficoltà di estrusione dell'inchiostro per via delle dimensioni elevate dei granuli di $Si_3N_4$-$CaSiO_3$ utilizzati nella sua realizzazione;
- con l'inchiostro per applicazioni meccaniche sono stati realizzati due tipologie di componenti, dei componenti densi, delle barrette, e dei componenti free forming, degli esagoni.

L'inchiostro per applicazioni meccaniche è stato ottimizzato sotto diversi punti di vista. Nello specifico, le dimensioni della polvere di $Si_3N_4$ sono state ottimizzate al fine di permettere una facile estrusione dell'inchiostro. Inoltre, è stato possibile ottimizzare la formulazione anche dal punto di vista della percentuale in peso di $Si_3N_4$ (50% in volume) al fine di aumentare le proprietà meccaniche finali del componente. Una maggiore quantità di polvere, infatti, rende più facile la successiva sinterizzazione del componente. Tale ottimizzazione è stata in particolare resa possibile dall'utilizzo dell'equazione di Bolomey, che sfrutta la diversa granulometria delle polveri per migliorare l'impaccamento delle stesse nel sistema.

Sono stati riscontrati dei problemi durante le fasi di stampa, legati soprattutto alla reticolazione di materiale sulla punta dell'ugello da cui veniva estruso il filamento, provocando un'alterazione del flusso e di conseguenza una geometria del campione stampato lontana da

quella stimata. Le barrette hanno mostrato problemi anche dopo i trattamenti termici, dai quali sono emersi difetti strutturali come cricche, delaminazione e deflessione.

Il problema della deflessione è stato risolto riducendo la lunghezza della barretta, mentre la strategia di stampa è stata modificata limitando l'utilizzo della luce UV nella parte interna, consentendo un più omogeneo riempimento della barretta stessa.

Nonostante le soluzioni presentate, si sono comunque riscontrati diversi difetti superficiali, soprattutto a seguito dei trattamenti sia di *debinding* che *sintering*. In tal senso, si potrebbe modificare il trattamento termico di *debinding*, rallentandolo, responsabile molto probabilmente della formazione delle cricche perché è il processo più delicato dei trattamenti termici. I campioni, infatti, perdendo la loro componente organica durante questo processo, sono molto fragili ed esposti alla formazione di cricche o altri difetti.

Infine, per risolvere il problema della delaminazione si potrebbe diminuire la velocità di stampa, permettendo ai filamenti di unirsi con quelli sottostanti, ma anche a quelli adiacenti, riducendo così la formazione di porosità durante stampa.

Per quanto riguarda la realizzazione dei componenti *free forming* non sono stati riscontrati i problemi incontrati nella realizzazione delle barrette; la formazione degli esagoni è stato il punto cruciale della stampa, e dalle misure e analisi effettuate ci si è subito resi conto della correttezza dei parametri di stampa scelti per la loro realizzazione. Le strutture approssimavano molto bene il modello 3D, in termini geometrici, trovando conferma nelle misure degli angoli interni dei semi-esagoni e nel diametro del filamento estruso.

Gli unici difetti riscontrati negli esagoni si possono riassumere nel collasso parziale del filamento quando la punta dell'ugello si sposta verso la parte bassa del semi-esagono, oscurando il filamento e non permettendo la sua completa fotoreticolazione.

Infine, bisogna tenere in considerazione il colore del nitruro di silicio, che essendo scuro non permette la reticolazione completa del filamento, si attesta infatti una penetrazione della luce UV al suo interno di 90 micron. Per questo problema si potrebbe aumentare l'intensità dei led per magari raggiungere una penetrazione maggiore, oppure cercare una modifica nella quantità di fotoiniziatore che viene utilizzato in miscela.

# Bibliografia


[1] B. M. M. Bocanegra-Bernal und, «Mechanical properties of silicon nitride based ceramics and its use in structural application at high temperatures,» pp. 1314-1338, 2010.

[2] W. X. M. R. D. O. J. S.-S. B. B. S. Zhao, «Robocasting of silicon nitride with controllable shape and architecture for biomedical applications,» *International Journal Applied Ceramic Tecnology,* pp. 117-127, 2017.

[3] P. D. N. Hopkinson, «Predicting stereolithography injection mould tool behaviour using models to predict ejection force and tool strength,» *Int. J. Prod. Res. 38,* pp. 3747-3757, 2000.

[4] R. B.C Mutsuddy, «Ceramic Injection Molding,» *Chapman & Hall,* 1994.

[5] G. F. N. A. T. K. F. R. N. K. P. C. Sarah Diener, «X-ray microtomography investigations on the residual pore structure in silicon nitride bars manufactured by direct ink writing using different printing patterns,» *Kyocera Fineceramics Precision GmbH, Lorenz-Hutschenreuther Str..*

[6] C. P. G. M. C. G. J. Zocca A., «Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities,» *Journal of the American Ceramic Society,* pp. 1983-2001, 2015.

[7] C. Hull, «Apparatus for production of three-dimensional objects by stereo-lithography,» *U.S. Patent US4575330 A,* 1986.

[8] S. 3. S. D. v. Industriale, «https://xometry.eu/it/stampa-3d-sla-desktop-vs-industriale/,» [Online].

[9] A. M. G. F. G. M.A. Leòn Cabezas, «Innavative advances in additive manufactured moulds for short plastic injection series,» Spain, 2017.

[10] J. Halloran, «Ceramic stereolithography: additive manufacturing for ceramics by photopolymerization,» 2006.

[11] b. L. C. ,. H. L. Q. L. Y. S. F. L. Q. W. S. L. Yao Liua, «Formation mechanism of stereolithography of Si3N4 slurry using silane coupling agent as modifier and dispersant.».

[12] A. M. N. T. P. M. S. H. T. M. M. I. A. J. H. P. M. A. a. M. M. R. M. A. S. R. Saadi, «Direct Ink Writing: A 3D Printing Technology for Diverse Materials».

[13] L. L. H. I. Hon K.K.B., «Direct writing technology - Adavances and developments,» *CIRP Annals - Manufacturing Technology,* pp. 57, 601-620, 2008.

[14] H. E. G. F. P. C. Kai Huang, «"Embedded direct ink writing of freeform ceramic components",» pp. 601-620, 2008.

[15] L. J. A. C. P. G. C. J. D. D. B. Morisette S. L., «Direct write fabrication of Pb(Nb,Zr,Ti)O3 device: influence of paste rheology on print morphology and component properties,» *Journal of American Ceramic Society,* pp. 84,2462-2468, 2001.

[16] b. ,. J. B. ,. J. B. S. K. Jinxing Suna, «Effect of surface treatment on the dispersion of nano zirconia particles in non-aqueous suspensions for stereolithography ,∗ Laboratory for Additive Manufacturing of High-Performance Mater,» *Department of Mechanical and Energy Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen.*

[17] J. J. C. L. J.C. Liu, «Dispersion of nano-sized γ-alumina powder in non-polarsolvents,» *J. Am. Ceram. Soc. 89,* p. 882–887, 2006.

[18] G. J. L. P. B. Z. K. L. J. W. C. Wang, «Influences of surface modification of nano-silica by silane coupling agents on the thermal and frictional properties of cyanate ester resin,» 2018, p. 886–896.

[19] «(https://www.encosrl.it/inerte-del-calcestruzzo),» [Online].

[20] a. B. W. Fan Wang Shansuo Zheng, «Research on the Optimal Combination of Concrete Aggregates Based on Bolomey Equation,» *School of Civil & Architecture Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an, 710021, China.*

[21] G. G. ,. J. E. ,. P. C. ,. G. F. Anna De Marzi, «Hybrid additive manufacturing for the fabrication of freeform transparent silica glass components».

[22] A. Mina, «Additive Manufacturing: State-Art, Capabilities, and Applications with Cost Analysis,» 2012.

[23] M. Guglielmi, *Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici Dispense delle lezioni.*

# Ringraziamenti

Innanzitutto, voglio ringraziare la mia relatrice, la Dott.ssa Giorgia Franchin per avermi dato l'opportunità di lavorare a questo progetto e per il supporto durante lo il suo sviluppo.

Devo ringraziare Anna De Marzi per avermi spiegato e insegnato tutto ciò che serviva per svolgere la mia attività in laboratorio: da come si usa una stampante 3D a come si fa una prova con il reometro, seguendomi passo passo e offrendomi il suo supporto anche a distanza.

Ringrazio la mia fidanzata Valentina di essermi sempre stata accanto in tutti questi anni, supportandomi e incoraggiandomi quando le cose non andavano per il verso giusto, spronandomi sempre a dare il massimo e a ricordarmi che se voglio allora posso.

Ringrazio mio padre e mia madre per avermi permesso di realizzare il mio ennesimo desiderio senza mai lamentarsi di me quando ogni tanto ne avevano il diritto.

Ringrazio i miei amici con i quali ho condiviso gioie e dolori e cito Angelo, Angela, Maria chiara, Angela e Claudia.

Ringrazio i miei coinquilini, che oramai sono amici, per aver condiviso con me la quotidianità e avermi fatto svagare quando invece mi deprimevo in stanza, e parlo di Totò, Roberto e Giorgia ma soprattutto di Peppe, che a convincere le persone non lo batte nessuno.

Voglio infine ringraziare tutti i ragazzi che ho conosciuto in laboratorio, che mi hanno fatto dimenticare la lontananza da casa, permettendomi di entrare in un mondo un po' diverso da quello che conoscevo a Palermo, introducendomi al rito obbligatorio dell'aperitivo settimanale, e volevo ringraziare tra tutti soprattutto Brenno, Riccardo, Lollo, Marco, Giovanna, Federica, Margherita, Michele ed Alice, che anche quando aveva mille cose da fare non mi ha mai negato il suo aiuto.

Termino rimarcando che è stata una bellissima esperienza, e ringrazio tutti quelli che ne hanno fatto parte.