



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

**MATERIALI VETROCERAMICI INNOVATIVI DA
POLIMERI PRECERAMICI E FILLER VETROSI**

Relatore: Prof. Enrico Bernardo

Correlatore: Dott. Hamada Elsayed

Laureanda: Chiara Fontana

ANNO ACCADEMICO 2016 – 2017

Riassunto

In questa tesi sono sintetizzati materiali vetroceramici secondo un approccio innovativo sia per quanto riguarda la tecnica impiegata, chiamata PDC (*polymer-derived-ceramic*), che per la formulazione seguita. In particolare, vengono realizzati dei vetroceramici partendo da polimeri preceramici, l'MK una resina siliconica sotto forma di polvere o il PSA un silicone liquido fotosensibile, a seconda dell'applicazione sperimentata, e da *filler* vetrosi in cui è sottratta della silice in percentuali diverse (-15% o -7,5%). I tipi di *filler* vetrosi utilizzati appartengono a tre tipologie diverse, in particolare uno è calcio magnesio silicatico (sistema chiamato BR), gli altri borosilicatici per due varianti, una contenente calcio (sistema WB) e l'altra magnesio (MB). Tramite un opportuno trattamento termico, il polimero preceramico è convertito in un residuo completamente ceramico che, reagendo con i filler deficitari in silice a temperatura superiore, permette di compensare la silice mancante nel vetro e promuovere la formazione delle stesse fasi cristalline che si otterrebbero dalla ceramizzazione del vetro con composizione originaria. Il polimero preceramico, oltre che favorire il mantenimento della forma del manufatto, contribuisce quindi alla formazione delle fasi cristalline durante il processo di sinter-cristallizzazione durante il quale il vetro viene convertito a vetroceramico e le polveri si consolidano, dando consistenza e resistenza meccanica all'oggetto.

L'analisi XRD conferma, in tutti i campioni realizzati, la formazione delle fasi cristalline di riferimento nei vetroceramici contenenti filler vetrosi in deficit di silice, poi compensata dal precursore siliconico. Inoltre tali fasi vengono riconosciute all'unanimità dalla letteratura come bioattive; dunque i materiali sintetizzati hanno tutto il potenziale per essere utilizzati nella fabbricazione di *scaffold* per la rigenerazione del tessuto osseo.

Grazie alla natura polimerica della resina siliconica, è stato possibile applicare per alcuni campioni le tecniche di formatura dell'*Additive Manufacturing (AD)*, che consistono nel realizzare un oggetto tramite l'aggiunta di materiale strato per strato secondo le indicazioni fornite da un modello virtuale 3D della geometria che si vuole riprodurre. Un metodo alternativo per creare strutture porose ha previsto la schiumatura diretta della miscela contenente MK e *filler* vetrosi, sfruttando la formazione di CO₂ a seguito dell'ossidazione di carbonio (rilasciato dal polimero preceramico durante la sua conversione a ceramico) con l'aria; per alcuni materiali è stata adottata una modifica nella formulazione che ha previsto l'aggiunta del 20% di carbonio, sotto forma di polvere di grafite, rispetto alla quantità totale di silice.

Mediante la tecnologia di Stereolitografia, sono stati ottenuti ottimi risultati, sia in termini di precisione dei dettagli che di proprietà meccaniche (rapporto tra sforzo di compressione e densità geometrica registrato per gli *scaffold* pari a: $\sigma_c/\rho=8$), nella stampa di *scaffold* e di strutture più complesse, quali quella del diamante (*diamond structure*), per la formulazione contenente PSA e

filler vetrosi WB1 (-15% di silice). Per quanto riguarda le schiume, migliorando la grandezza e la quantità di pori aperti aggiungendo del carbonio alla formulazione, sono state realizzate delle strutture porose a partire da MK e filler vetrosi WB1, caratterizzate da buoni valori di resistenza meccanica ($\sigma_c/\rho=14$) e da ottime percentuali di porosità ($P_{tot} \sim 74\%$).

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – Tecnica di derivazione da polimeri preceramici	5
1.1 PANORAMICA SUI BIOCERAMICI	5
1.1.1 Vetri e Vetrocereamici bioattivi	12
1.1.2 Fosfati di calcio.....	15
1.1.3 Silicati di calcio e magnesio	16
1.2 POLIMERI PRECERAMICI	17
1.2.1 Polisilossani	19
1.3 FASI DELLA TECNICA PDC	21
1.3.1 Formatura.....	21
1.3.2 Reticolazione	22
1.3.3 Conversione a ceramico.....	23
1.4 AGGIUNTA DI FILLER AI POLIMERI PRECERAMICI	23
1.5 APPLICAZIONE DELLA TECNICA PDC PRESSO L'UNIVERSITÀ DI PADOVA	26
CAPITOLO 2 – Sintesi di materiali vetroceramici da polimeri preceramici e filler vetrosi e loro caratterizzazione	31
2.1 REALIZZAZIONE DI PASTIGLIE	31
2.1.1 Preparazione dei filler vetrosi	31
2.1.2 Miscelazione filler vetrosi e polimero preceramico e sinterizzazione.....	33
2.1.3 Risultati.....	34
2.2 CARATTERIZZAZIONE.....	35
2.2.1 Misura delle proprietà fisiche	35
2.2.2 Analisi al SEM.....	37
2.2.3 Analisi XRD	39
2.2.4 Test di bioattività	43
CAPITOLO 3 – Applicazioni a schiume vetroceramiche	47
3.1 TECNOLOGIE DI REALIZZAZIONE DI SCAFFOLD BIOCERAMICI.....	47
3.2 REALIZZAZIONE DI SCHIUME	48
3.2.1 Procedura sperimentale.....	48

3.2.2 Risultati.....	49
3.3 CARATTERIZZAZIONE.....	51
3.3.1 Misura dei diametri.....	51
3.3.2 Microscopio ottico.....	51
3.3.4 Misura di densità e prove meccaniche per WB1.....	53
3.3.5 Analisi al SEM.....	55
3.3.6 Misura di densità e prove meccaniche per BR1.....	57
CAPITOLO 4 –Applicazioni a strutture reticolari per stampa 3D.....	59
4.1 ADDITIVE MANUFACTURING.....	60
4.1.1 Stereolitografia.....	63
4.1.2 Direct Ink Writing.....	66
4.1.3 Powder 3D- Printing.....	68
4.2 STEREOLITOGRAFIA: REALIZZAZIONE DI SCAFFOLD WB1.....	70
4.2.1 Procedura sperimentale.....	72
4.2.1.1 Preparazione della soluzione e drop test.....	72
4.2.1.2 Generazione del modello virtuale 3D e stampa SL.....	74
4.2.1.3 Sinterizzazione.....	77
4.2.2 Risultati.....	77
4.2.3 Caratterizzazione.....	79
4.2.3.1 Analisi XRD.....	79
4.2.3.2 Microscopio ottico.....	80
4.2.3.3 Analisi termica DTA.....	84
4.2.3.4 Analisi al SEM.....	86
4.2.3.5 Misura di densità e prove meccaniche.....	87
4.2.4 Realizzazione di strutture complesse:diamond structure.....	89
4.3 DIRECT INK WRITING: REALIZZAZIONE DI SCAFFOLD WB2.....	93
4.3.1 Procedura sperimentale.....	94
4.3.1.1 Preparazione dell'inchiostro.....	95
4.3.1.2 Generazione del modello virtuale 3D e stampa DIW.....	96
4.3.1.3 Essiccamento e sinterizzazione.....	97
4.3.2 Risultati.....	97
4.3.3 Caratterizzazione.....	98
4.3.3.1 Analisi XRD.....	98

4.3.3.2 Microscopio ottico	99
4.3.3.3 Misura di densità	100
4.4 POWDER 3D-PRINTING: PROOF OF CONCEPT PER WB2	101

CAPITOLO 5 – Sperimentazioni con filler vetrosi borosilicatici: varianti contenenti magnesio.....	105
5.1 REALIZZAZIONE DI PASTIGLIE	105
5.1.1 Procedura sperimentale.....	105
5.1.2 Risultati.....	107
5.2 CARATTERIZZAZIONE DELLE PASTIGLIE.....	108
5.2.1 Misura delle proprietà fisiche	108
5.2.2 Microscopio ottico	110
5.2.3 Analisi XRD	112
5.3 REALIZZAZIONE DI SCHIUME MB1	114
5.3.1 Caratterizzazione delle schiume MB1	114
5.3.1.1 Analisi al SEM.....	114
5.3.1.2 Misura di densità e prove meccaniche	115
CONCLUSIONI.....	119
APPENDICE	123
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	125
RINGRAZIAMENTI.....	129

Introduzione

Negli ultimi quarant'anni la ricerca scientifica si è concentrata nella fabbricazione di ceramici avanzati a base, soprattutto, di silicio tramite la tecnologia di derivazione da polimeri preceramici (PDC, *polymer-derived-ceramics*). Tale tecnica risulta innovativa sia per la formatura che per il metodo di sintesi di materiali ceramici a partire da dei precursori, quali le resine siliconiche. Da un lato vengono sfruttate la facile formabilità della loro natura polimerica, che rende possibile l'uso di tecnologie quali l'estrusione o la pressatura a caldo, e la loro larga disponibilità commerciale (grazie al basso costo e alla facile manipolazione che li caratterizza). Dall'altro, i processi di conversione ad un residuo ceramico, tramite decomposizione ossidativa durante un trattamento termico ($T > 400^{\circ}\text{C}$), e di successiva sinterizzazione avvengono a temperature relativamente basse, e quindi meno critiche, rispetto ai tradizionali metodi di fabbricazione di polveri ceramiche (per la tecnica PDC $T_{\text{sin}} \sim 1000\text{-}1300^{\circ}\text{C}$ rispetto, ad esempio, ai $1700\text{-}2000^{\circ}\text{C}$ necessari per ceramici a base di SiC in modo tradizionale). Aggiungendo poi opportuni filler che reagiscano con il prodotto ceramico della reazione di conversione dei precursori di natura polimerica, è possibile sintetizzare facilmente una grande varietà di ceramici silicatici, nonché di ridurre il ritiro volumetrico, inevitabilmente legato al processo di sinterizzazione, e di influenzare le proprietà elettriche, magnetiche e meccaniche del ceramico finale.

Grazie ai notevoli vantaggi che derivano da questa tecnica innovativa, i polimeri preceramici hanno trovato applicazione in diversi campi dell'ingegneria che includono la realizzazione di materiali resistenti alle alte temperature e caratterizzati da elevata durezza (per il settore energetico, per l'industria aerospaziale o *automotive*), la sintesi di materiali funzionali per l'ingegneria elettrica o per la micro e nano elettronica, la fabbricazione di supporti per catalizzatori (ingegneria chimica) o di impianti riassorbibili per la rigenerazione del tessuto osseo nel corpo umano (ingegneria tissutale). Tra tutte le possibili applicazioni sopra citate, i materiali sintetizzati in questa tesi sono rivolti in particolar modo alla realizzazione di *scaffold* per l'ingegneria tissutale nella rigenerazione di ossa danneggiate o consumate (*Bone Tissue Engineering*).

Nel campo dei bioceramici, i silicati di calcio e i silicati di calcio e magnesio hanno recentemente ricevuto un interesse sempre più crescente per le loro proprietà, oltre che di biocompatibilità, di bioattività, grazie a cui sono in grado di legarsi all'osso danneggiato e di stimolarne l'autoriparazione, e di biodegradabilità, che li rende riassorbibili naturalmente dai fluidi corporei una volta inseriti nel tessuto danneggiato. L'utilizzo di miscele di silicone e *filler* nella tecnica PDC permette non solo di ottenere materiali ceramici con queste particolari caratteristiche, ma facilita anche la fabbricazione di componenti ceramici ad alta porosità, quali gli *scaffold*. Presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova, sono stati ottenuti notevoli risultati in tale ambito e la ricerca è tuttora in atto; ad esempio sono stati realizzati bioceramici

porosi a base di akermanite e schiume vetroceramiche contenenti wollastonite e diopside, partendo da polimeri preceramici, precursori di ossidi e *filler* secondari idrati, che favorissero la formazione di porosità, o vetrosi che limitassero la presenza di cricche (createsi durante il processo di sinterizzazione).

Per quanto riguarda i processi di formatura di questi impianti bioassorbibili, la porosità può essere ottenuta sfruttando la CO₂, rilasciata durante la conversione da polimero preceramico, o aggiungendo biglie sacrificali di PMMA o *filler* secondari idrati che liberino acqua durante il trattamento termico, come già sperimentato nei laboratori di Padova. In alternativa una macroporosità può essere realizzata con la stampa di *scaffold* 3D tramite le tecniche di *Additive Manufacturing*, che consistono nel fabbricare un oggetto aggiungendo materiale strato per strato secondo le indicazioni fornite da un modello virtuale 3D della geometria che si vuole riprodurre.

Scopo di questa tesi è sintetizzare materiali bioceramici secondo un approccio innovativo sia per quanto riguarda la tecnica PDC adottata che per la formulazione seguita. In particolare vengono realizzati materiali vetroceramici a partire da polimeri preceramici (la resina siliconica Silres[®]MK o il silicone PSA, polisilossano acrilato, nelle prove di stampa stereolitografica in cui è necessaria la presenza di gruppi fotosensibili) e *filler* vetrosi deficitari in silice in percentuali diverse. Ci si aspetta che la resina siliconica, durante un opportuno trattamento termico, sia convertita in un residuo ceramico che, reagendo con il *filler* vetroso a temperatura superiore, compensi la silice mancante nel vetro e promuova la formazione delle stesse fasi cristalline che si otterrebbero mediante ceramizzazione del vetro con composizione originaria. Vengono sperimentati tre tipi di *filler* vetrosi, uno calcio magnesio silicatico (sistema denominato BR) e gli altri due borosilicatici in varianti contenenti calcio (sistema WB) o magnesio (sistema MB).

Nel primo capitolo di questa tesi verrà presentata una panoramica dei biomateriali più studiati e introdotta la tecnica PDC adottata in questa tesi, evidenziandone i vantaggi, descrivendone le fasi e discutendo i tipi di polimeri preceramici a cui più spesso viene applicata.

Nel Capitolo 2 saranno descritte le procedure seguite per la realizzazione di pastiglie costituite dai materiali sintetizzati in questa tesi, partendo dall'MK come polimero preceramico e dai *filler* vetrosi denominati BR e WB, secondo l'approccio innovativo di compensazione della silice sottratta dai componenti vetrosi. Si discuteranno i risultati ottenuti e la caratterizzazione dei campioni preparati che includono la misurazione dei diametri medi dopo sinterizzazione, il calcolo della densità, l'analisi al SEM, l'analisi XRD e il test di bioattività.

Sulla base dei risultati ottenuti per le pastiglie, sono state formulate delle ipotesi sulle possibili applicazioni che possono trovare le diverse tipologie di vetroceramici sperimentate nel secondo capitolo; di ciò si parlerà nei Capitoli 3 e 4. In particolare nel terzo capitolo si realizzeranno delle schiume con la formulazione WB1 e BR1 con l'aggiunta del 20% di polvere di carbonio con lo scopo di aumentare il grado di schiumeggiamento dei manufatti porosi; i campioni verranno caratterizzati mediante l'analisi XRD, l'osservazione della morfologia al SEM e al microscopio ottico, la misura della densità della resistenza a compressione. Nel Capitolo 4 verranno stampati

degli *scaffold* contenenti *filler* vetrosi del sistema WB tramite alcune tecniche *dell'Additive Manufacturing*: la formulazione WB1+polimero preceramico fotosensibile sarà utilizzata per la stampa nel processo di Stereolitografia; un inchiostro contenente *filler* vetroso WB2 e polimero preceramico MK verrà estruso tramite la tecnologia denominata *Direct Ink Writing* e, solo come *proof of concept*, verrà dimostrata la stampabilità della miscela di composizione WB2+MK, utilizzando l'etanolo come legante, mediante la tecnica chiamata *Powder-3D Printing*. Visti gli ottimi risultati registrati, anche dopo sinterizzazione, per la resina fotosensibile stampata tramite SL, si è sperimentata, con ottimi risultati, anche la realizzazione di strutture più complesse quali quella del diamante. Le prove di caratterizzazione effettuate sui campioni realizzati sono state: l'analisi delle fasi tramite XRD, l'osservazione della morfologia al microscopio ottico e al SEM, l'analisi termica DTA (per il sistema WB), la misura della densità e della resistenza a compressione.

Infine nel Capitolo 5 saranno riportate le prove sperimentali, i risultati e le possibili applicazioni relative al sistema denominato MB: vetroceramici realizzati a partire da polimero preceramico MK e *filler* vetrosi borosilicatici per le varianti contenenti magnesio invece che calcio.

Capitolo 1

Tecnica di derivazione da polimeri preceramici

Nel capitolo verrà presentata la tecnica di sintesi di materiali vetroceramici biocompatibili applicata in questa tesi, ossia quella denominata PDC, polymer-derived-ceramic. In particolare se ne evidenzieranno i vantaggi in termini non solo di una più facile processabilità rispetto ad altri metodi (quali quello tradizionali delle polveri o quello sol-gel), ma anche di una loro maggior economicità. Si discuteranno i tipi di precursori polimeri più utilizzati commercialmente e si descriveranno nel dettaglio le principali fasi di lavorazione dei polimeri preceramici: formatura, reticolazione, conversione a polimero preceramico.

Prima però verrà presentata una breve panoramica sui bioceramici, sottolineandone le proprietà principali, le sottocategorie in cui sono stati suddivisi e le principali applicazioni biomedicali in cui trovano campo. Saranno inoltre descritti brevemente alcuni tipi di bioceramici: i vetri e vetroceramici bioattivi, i fosfati di calcio e i silicati di calcio e magnesio.

L'approfondimento iniziale sui bioceramici è giustificato dal fatto che, tra tutti i processi di sintesi più utilizzati per questa classe di materiali, quello che sta maggiormente interessando la ricerca è proprio la già citata tecnica PDC.

1.1 Panoramica sui bioceramici

I biomateriali nella forma di impianti (suture, placche ossee, protesi articolari ecc.) e dispositivi medicali (pacemaker, cuori artificiali ecc.) sono diffusamente utilizzati per sostituire e/o ripristinare la funzione di un tessuto o di un organo danneggiato o consumato, così da migliorare la qualità della vita dei pazienti [1].

In base alla risposta all'interazione impianto/tessuto, i materiali sono stati suddivisi in quattro tipologie, riassunte in Tabella 1.1:

- *tossico* se causa la morte delle cellule che costituiscono i tessuti circostanti o il rilascio di sostanze chimiche che possano migrare nei fluidi corporei e provocare danni al paziente;
- *biologicamente inerte* se all' interfaccia con il tessuto umano vi è la formazione di una capsula fibrosa non aderente che permette l'isolamento dell'impianto dall'ospite;
- *bioattive*, imitando ciò che avviene in natura quando un tessuto di un organismo vivente si ripara da solo, forma un legame chimico all'interfaccia con il tessuto, prevenendo così un eventuale spostamento relativo tra impianto e tessuto;

- *riassorbibile* se, oltre che essere bioattivo, può essere facilmente degradato chimicamente dai fluidi corporei e digerito dai macrofagi, così da permettere la dissoluzione dell'impianto, il riassorbimento delle sostanze chimiche rilasciate e la sostituzione del materiale artificiale con il tessuto circostante dell'ospite.

Tabella 1.1 *Classificazione dei materiali in base alla risposta dell'organismo all'inserimento dell'impianto e relative conseguenze per il tessuto [2].*

Implant–Tissue Reaction	Consequence
Toxic	Tissue dies
Biologically nearly inert	Tissue forms a non-adherent fibrous capsule around the implant
Bioactive	Tissue forms an interfacial bond with the implant or regenerates natural tissues
Dissolution of implant	Tissue replaces implant

Le classi di materiali che, singolarmente o in combinazione tra loro, trovano applicazione nel campo biomedicale, sempre più oggetto della ricerca scientifica, sono i metalli, i polimeri, i ceramici e i compositi. In particolare, negli ultimi cinquant'anni una nuova classe di ceramici, denominati bioceramici, ha assunto un ruolo rilevante nel settore dell'ingegneria tissutale per la realizzazione di impianti tridimensionali, comunemente chiamati *scaffold*, che, interagendo con i tessuti danneggiati circostanti, ne promuovono una rapida riparazione e rigenerazione, secondo un approccio alternativo ed innovativo rispetto alle convenzionali protesi permanenti.

Originariamente invece i bioceramici risultavano interessanti solo per la loro inerzia chimica e biologica, molto bassa tossicità e buone proprietà meccaniche, quali resistenza all'usura e alla compressione. Tutte caratteristiche che hanno reso materiali, quali l'allumina e la zirconia, ideali come protesi per le articolazioni [3].

Esistono quattro categorie, riassunte in Tabella 1.2, in cui possono essere classificati i bioceramici:

- *bioinerti*, quando non si legano con il tessuto osseo e non inducono nessuna reazione immunologica nell'ospite. Alcuni esempi di ceramici bioinerti sono l'allumina e la zirconia, già citati in precedenza. Il limite di questa categoria di bioceramici risiede nella bassa resistenza e conseguente allentamento degli impianti da essi costituiti se sottoposti ad elevati carichi meccanici o a qualche movimento.
- *Porosi*, se il legame che si viene a creare è di natura meccanica ed avviene tramite la crescita di cellule di tessuto osseo all'interno dei pori che caratterizzano il materiale. Bioceramici di questo tipo sono i rivestimenti di idrossiapatite applicati su metalli con la funzione di

impedire l'allentamento dell'impianto (problema tipico della precedente categoria), evitarne la corrosione e velocizzare la crescita del tessuto osseo all'interno dei pori. Tuttavia per poter funzionare correttamente da substrato, i pori devono avere dimensioni di almeno 100 μm in diametro, sufficienti per garantire il necessario apporto di sangue, attraverso i capillari, al tessuto connettivo in crescita.

- *Bioattivi*, se si legano con il tessuto mediante la formazione di uno strato di idrossiapatite carbonata (HCA), equivalente in composizione e struttura a quella minerale presente naturalmente nell'osso. I ceramici bioattivi sono in realtà una via di mezzo tra la precedente categoria di bioinerti e quella successiva di bioassorbibili, in particolare si differenziano da quest'ultima per il fatto che le reazioni chimiche coinvolgono solo la superficie di separazione impianto/tessuto e non l'intera struttura dello *scaffold*. Esempi di materiali bioattivi sono il vetro Bioglass® e i vetroceramici Bioglass®. Bioceramici di questo tipo richiedono un attento controllo alla velocità di reazione chimica all'interfaccia impianto/tessuto.
- *Bioassorbibili*, quando l'impianto da loro costituito viene degradato dal corpo, tramite una reazione di idrolisi, e progressivamente sostituito dal nuovo tessuto osseo in fase di rigenerazione. Un esempio di impianto riassorbibile è quello formato dal già citato vetro Bioglass® o da fosfati di calcio. Tale categoria di bioceramici presenta però dei limiti che riguardano la velocità di dissoluzione (se troppo elevata o troppo bassa), il tipo di sostanze chimiche rilasciate, che devono essere accettate metabolicamente dall'organismo vivente, e la difficoltà nel conciliare la dissoluzione e la resistenza meccanica dell'impianto durante la rigenerazione del tessuto.

Tabella 1.2 *Categorie di bioceramici ed esempi applicativi [2].*

Type of Implant	Type of Attachment	Example
(1) Nearly inert	Mechanical interlock (Morphological Fixation)	Al_2O_3 , Zirconia
(2) Porous	In-growth of tissues into pores (Biological Fixation)	Hydroxyapatite (HA) HA-coated; porous metals
(3) Bioactive	Interfacial bonding with tissues (Bioactive Fixation)	Bioactive glasses, Bioactive glass-ceramics, HA
(4) Resorbable	Replacement with tissues	Tri-calcium phosphate Bioactive glasses

I bioceramici sono prodotti in una varietà di fasi cristalline; possono infatti essere singoli cristalli come lo zaffiro, utilizzato negli impianti dentali per la sua alta resistenza, policristallini come l'allumina o l'idrossiapatite, vetri quali il Bioglass, di cui si sfrutta la velocità nel legarsi nella

riparazione dei difetti ossei, vetroceramici (vetroceramici con apatite/wollastonite utilizzati ad esempio per sostituire vertebre, data la loro alta resistenza e tendenza a legarsi alle ossa) o compositi (polietilene-idrossiapatite).

Le applicazioni cliniche a cui si prestano questa classe di materiali sono legate alla riparazione del sistema scheletrico, delle articolazioni e dei denti, alla crescita di tessuti molli e duri e alla sostituzione di parti del sistema cardiovascolare, specialmente di valvole cardiache. Nello specifico, in Figura 1.1, sono riassunte le principali funzioni nella riparazione del corpo umano.

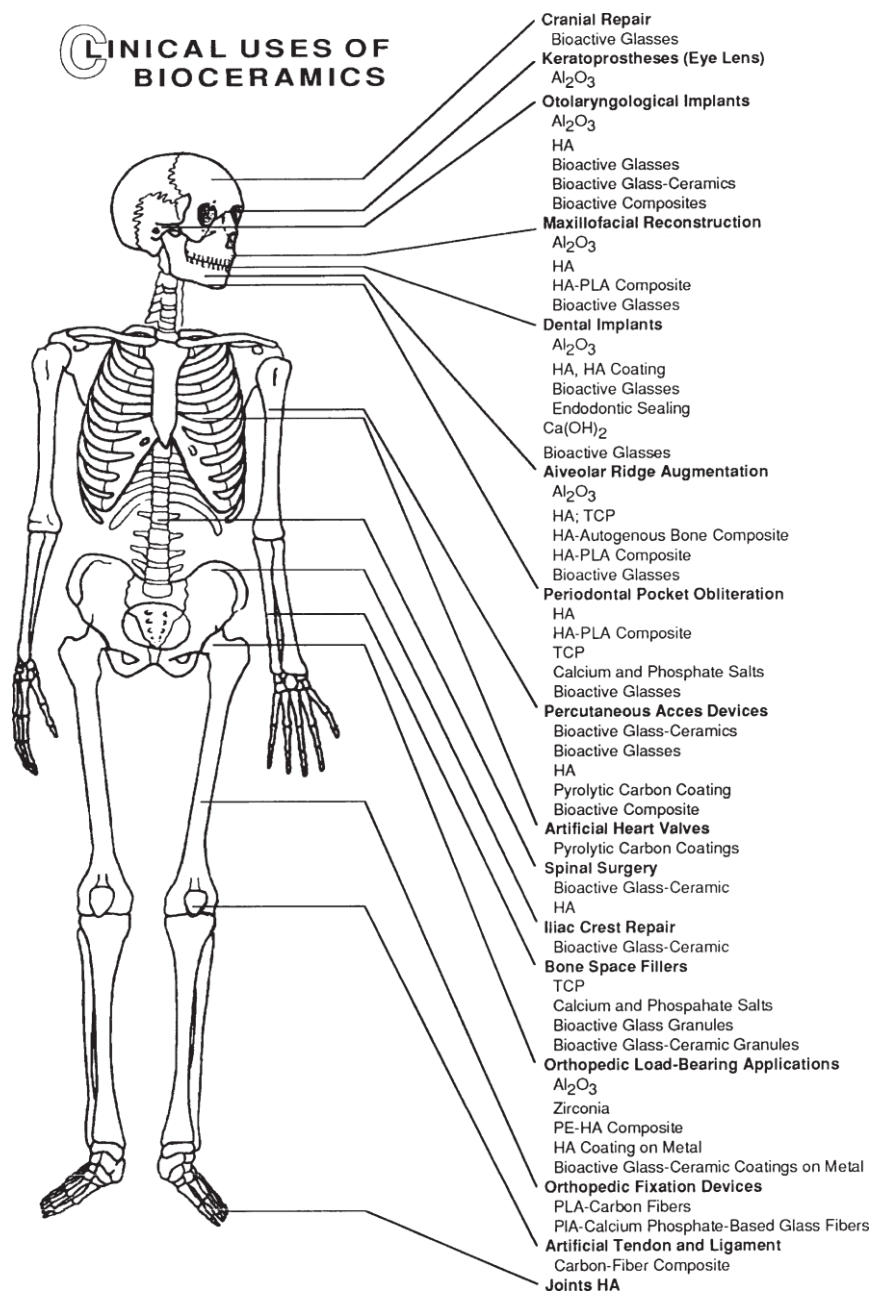


Figura 1.1 Applicazioni cliniche dei bioceramici [2].

I bioceramici si presentano in diverse forme, come rappresentato schematicamente in Tabella 1.3.

Tabella 1.3 *Forme, fasi e funzioni dei bioceramici [2].*

Form	Phase	Function
Powder	Polycrystalline, Glass	Space-filling, therapeutic treatment, regeneration of tissues
Coating	Polycrystalline, Glass Glass-Ceramic	Tissue bonding, thromboresistance, corrosion protection
Bulk	Single Crystal Polycrystalline, Glass Glass-Ceramic Composite (Multi-Phase)	Replacement and augmentation of tissue, replace functioning parts

Possono infatti essere delle polveri e venire utilizzate per riempire gli spazi nei difetti, mentre il processo naturale di riparazione ripristina la funzionalità della parte del corpo danneggiata per trattamenti terapeutici o per la rigenerazione dei tessuti. Oppure possono fungere da rivestimento di substrati, quali i metalli, che altrimenti sarebbero soggetti alla corrosione. Infine i bioceramici possono essere prodotti come strutture massive con una forma specifica (*bulk*): impianti, *scaffold*, protesi, dispositivi protesici con la funzione di sostituire tessuti e parti funzionali dell'organismo o stimolare la rigenerazione di tessuti danneggiati.

Gli *scaffold*, in particolare, definibili come impianti riassorbibili che fungono dunque da guida per il tessuto in crescita, saranno oggetto della trattazione sperimentale di questa tesi; i requisiti che uno *scaffold* ideale deve soddisfare sono riassunti in Tabella 1.4.

A tal proposito va ricordato che la ricerca nella realizzazione di *scaffold* bioceramici si sta svolgendo secondo tre direzioni [1]:

- 1) sviluppo di nuovi materiali che promuovano una rapida rigenerazione dei tessuti,
- 2) sviluppo di processi con cui realizzare *scaffold* con la struttura desiderata,
- 3) sviluppo di molecole terapeutiche come antibiotici o fattori di crescita (cioè proteine in grado di stimolare la proliferazione e differenziazione cellulare).

In questa tesi verranno trattati solo i primi due punti, per il terzo si rimanda ad altri testi specifici di biologia e bioingegneria. Nei paragrafi seguenti §1.1.1, 1.1.2 e 1.1.3 verrà presentata una panoramica dei bioceramici più utilizzati, mentre i processi di fabbricazione degli *scaffold* saranno dettagliatamente esaminati nel §3.1 e nel Capitolo 4.

Tabella 1.4 *Requisiti per uno scaffold ideale [adattamento da 4].*

Requisiti per uno scaffold ideale

I sistemi biomedicali per un tessuto osseo sono complessi, quindi sono diversi i requisiti per uno scaffold ideale.

- **Biocompatibilità** Uno dei requisiti primari è la biocompatibilità; un termine che è stato descritto in molti modi. La biocompatibilità per uno scaffold è descritta come la sua capacità a sostenere la normale attività cellulare, compreso il sistema di segnalazione molecolare, senza nessuno effetto tossico, locale e sistematico, nel tessuto del paziente. Uno scaffold ideale deve essere osteoconduttivo, cioè deve permettere l'adesione delle cellule del tessuto osseo di aderire, proliferare e formare la matrice extracellulare sulla loro superficie e sui loro pori. Lo scaffold dovrebbe anche essere in grado di stimolare la rigenerazione ossea attraverso il segnalamento biomolecolare e reclutando le cellule progenitrici, una proprietà nota come osteoinduttività. Inoltre, uno scaffold ideale necessita di formare vasi sanguigni dentro o attorno all'impianto entro poche settimane dall'impiantazione per garantire il trasporto di sostanze nutritive, ossigeno e scarti dell'organismo.
- **Proprietà meccaniche** Le proprietà meccaniche per uno scaffold ideale dovrebbero essere confrontabili con quelle del tessuto naturale ed è importante che sostengano anche il giusto trasferimento di carico. Le proprietà meccaniche di un osso variano molto a seconda che sia tessuto spugnoso o corticale. Il modulo di Young per l'osso corticale varia tra i 15 e 20 GPa e quello del tessuto spugnoso tra 0,1 e 2 GPa. La resistenza alla compressione varia tra 100 e 200 MPa per l'osso corticale e tra 2 e 20 MPa per il tessuto spugnoso. Data la larghezza di variazione nelle proprietà meccaniche e geometria è difficile progettare uno scaffold ideale.

- **Dimensioni dei pori** Per garantire la diffusione di essenziali sostanze nutritive ed ossigeno necessari per la sopravvivenza delle cellule, gli scaffold devono possedere porosità interconnesse di almeno 100 μm . Comunque, è stato scoperto che le dimensioni dei pori ottimali per la crescita del tessuto osseo sono nel range di 200–350 μm sono. Inoltre, recenti studi hanno scoperto che scaffold con porosità sia a livello micro che macro possono offrire prestazioni migliori. Sfortunatamente la porosità abbassa le proprietà meccaniche, quali la resistenza a compressione, ed aumenta la complessità nella riproducibilità degli scaffold a livello industriale.
- **Biorassorbibilità** La biorassorbibilità è un altro fattore cruciale per gli scaffold nella rigenerazione del tessuto osseo. Uno scaffold ideale non dovrebbe solo possedere delle proprietà meccaniche simili al tessuto da riparare, ma deve anche essere in grado di degradarsi nel tempo in vivo, preferibilmente ad una velocità controllata ed in modo da creare degli spazi per il nuovo tessuto in crescita. Il tempo di riassorbimento varia in base all'applicazione, ad esempio sono necessari 3-6 mesi per scaffold destinati alla chirurgia cranio-maxillofacciale e 9 mesi o più per scaffold utilizzati nella fusione spinale.
- **Riproducibilità** La geometria degli scaffold deve essere facilmente manipolabile e realizzabile così da poter imitare la struttura del difetto da riparare. In più gli scaffold devono essere riproducibili industrialmente in termini sia di una facile processabilità, che di tempi di lavorazione non elevati e di costi economicamente sostenibili.

Un ulteriore approfondimento che è interessante discutere riguarda le modalità con cui gli scaffold vengono impiantati negli organismi viventi. Questo tipo di strutture possono essere inserite direttamente nel difetto per guidare e stimolare la rigenerazione del tessuto naturale in situ, come mostrato nella Figura 1.2.

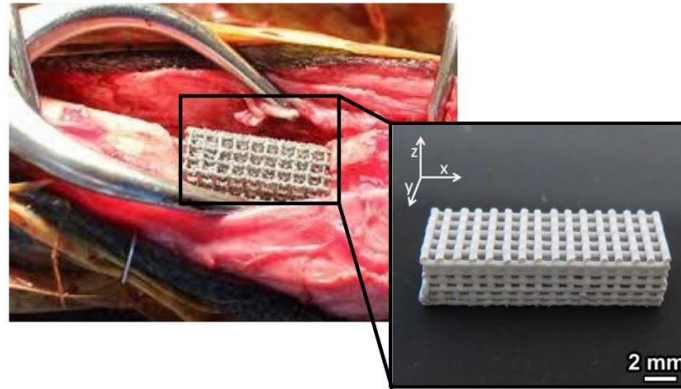


Figura 1.2 Esempio di parziale sostituzione di un osso lungo di uno scaffold stampato 3D, realizzato all' Istituto di Chirurgia Specialistica Veterinaria e ricevuto da un cane nel 2013 [5].

Oppure possono essere seminati con cellule estratte direttamente dal paziente, come eseguito da un'equipe presso Facoltà di Odontoiatria dell'Università di Oslo (Figura 1.3)

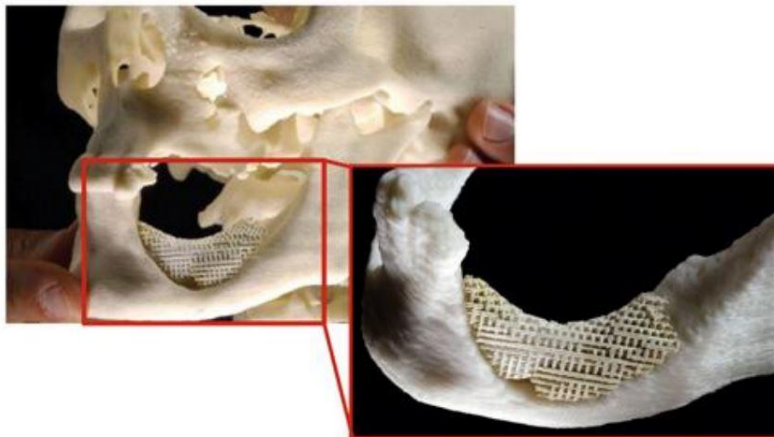


Figura 1.3 Esempio di scaffold artificiale, contenente cellule progenitrici dell'osso dal paziente, per rimodellare una mandibola danneggiata da cancro, incidenti o infezioni. Realizzato nel 2014 presso la Facoltà di Odontoiatria dell'Università di Oslo, Norvegia [5].

Infine questi impianti possono essere arricchiti di specifiche sostanze biochimiche con lo scopo di promuovere la proliferazione, la differenziazione e il reclutamento cellulare.

1.1.1 Vetri e vetroceramicibioattivi

Un vetro bioattivo è materiale multicomponente inorganico costituito da minerali sintetici contenenti silicio, calcio, magnesio, sodio e fosforo, tutti elementi chimici che si trovano anche nel corpo umano [2].

Le prime scoperte a riguardo di questo bioceramico risalgono al 1969 quando il dottor Hance scoprì per primo la giusta composizione del vetro in grado di legarsi ai tessuti umani. Successivamente, negli anni '80, Kokubo e i suoi collaboratori svilupparono specifici vetroceramicia base di apatite a wollastonite β . Rispetto ai vetri i vetroceramici, ottenuti tramite trattamento termico di cristallizzazione di vetri amorfi, presentano fasi cristalline che ne migliorano le proprietà meccaniche.

Le composizioni del vetro bioattivo possono variare, ma in generale sono tutte basate sul sistema ternario $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ con modifiche nelle percentuali dei tre composti principali per incorporare una piccola percentuale di P_2O_5 . In particolare, però, per avere una superficie reattiva, devono essere soddisfatti tre requisiti:

- 1) la percentuale molare della silice SiO_2 deve essere inferiore al 60%,
- 2) le percentuali molari di ossido di sodio Na_2O e di calcio CaO devono essere elevate,
- 3) il rapporto molare $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ deve essere elevato.

In letteratura viene riportato il diagramma ternario del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ con evidenziate diverse regioni; in Figura 1.4 si può osservare tale schematizzazione, da notare che solo il sottoinsieme E indica la corretta composizione del Bioglass[®].

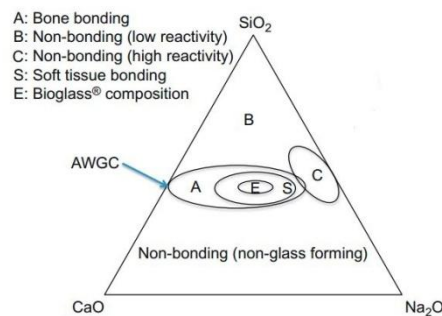


Figura 1.4 Diagramma con le composizioni per i vetri e i vetroceramici bioattivi che si legano al tessuto osseo o a tessuti molli. La regione S indica a composizione del Bioglass[®] [2].

La regione A corrisponde alla composizione dei vetri bioattivi con una percentuale in peso di P_2O_5 costante e pari al 6% , in particolare essa contiene il sottoinsieme S caratteristico dei vetri che si legano al tessuto molle e quello già citato E a cui appartengono i vetri con il maggior livello di bioattività quali il Bioglass[®]. Ai margini del sottoinsieme A viene indicata, inoltre, la classe di

vetroceramici a base di apatite e wollastonite, entrambe fasi che sono indiscutibilmente considerate bioattive nella letteratura; tuttavia tale separazione è dovuta ad un maggior contenuto di P_2O_5 rispetto alla formulazione standard del 6% in peso. Mentre i vetri con composizione compresa all'interno delle regioni B e C non si legano al tessuto osseo perché, rispettivamente, bionerti (%mol SiO_2 superiore al 60%) o riassorbibili troppo velocemente. Vi è poi una zona del grafico denominata "non-glass forming" a cui corrispondono composizioni inverosimili per un vetro, data la bassa quantità di ossidi formatori del reticolo, quali la silice, per avere un facile processo produttivo.

La denominazione completa dell'originale vetro Bioglass[®] sintetizzato per la prima volta da Hench è 45S5, esso contiene il 45% in peso di SiO_2 , il 24,5% di Na_2O e di CaO e il 6% di P_2O_5 . Sono state sperimentate altre formulazioni per il vetro bioattivo, ad esempio quella sviluppata in Finlandia con il nome S53P4 la cui precisa composizione è riportata in Tabella 1.5.

Tabella 1.5 *Differenti composizioni testate per vetro e vetroceramici bioattivi. La denominazione dell'originale Bioglass[®] è 45S5, il primo materiale citato nella tabella [2].*

Composition name	Component Amount in Wt%								
	SiO_2	P_2O_5	CaO	$Ca(PO_3)_2$	CaF_2	MgO	Na_2O	K_2O	Al_2O_3
45S5 Bioglass [®]	45	6	24.5	–	–	–	24.5		
45S5.4F Bioglass [®]	45	6	14.7	–	9.8	–	24.5		
KGC Ceravital [®]	46.2		20.2	25.5	–	2.9	4.8	0.4	
AW Glass Ceramic	34.2	16.3	44.9	–	0.5	4.6			
MB Glass-ceramic	19-52	4-24	9-3	–	–	5-15	3-5	3-5	12-33
S45P7	45	7	22	–	–	–	24		
S53P4	53	4	20	–	–	–	23		
4-Mar	52	2	22	–	–	4.5	15		
	Components in Mol%								
CEL-2	45	3	26	–	–	7	15	4	
H	46.2	2.6	26.9	–	–	–	20.5		

Oltre a questa sono state testate altre modifiche per migliorare la bioattività, quali l'aggiunta di fluoro, magnesio, boro, e le proprietà antibatteriche, ad esempio con l'aiuto dell'argento. Dal momento però che l'aggiunta di qualche composto, quale ossido di alluminio Al_2O_3 , di tantalio Ta_2O_5 , di titanio TiO_2 , di antimonio Sb_2O_5 o di zirconio ZrO_2 , è risultata impedita nella formazione di un legame con i tessuti naturali, tutte le composizioni di vetri bioattivi riportate nella tabella 1.4 a cui si ha già fatto riferimento non includono i componenti citati.

Per quanto riguarda le proprietà biologiche, sia i vetri bioattivi che i corrispondenti vetroceramici risultano biocompatibili ed osteoconduttivi, mentre le proprietà meccaniche risultano migliorate dalla presenza di fasi cristalline nei vetroceramici.

La loro bioattività, come già accennato nel paragrafo §1.1. precedente, coinvolge la formazione di un legame con il tessuto di un organismo vivente. Il meccanismo con cui ciò avviene riguarda una rapida sequenza di reazioni chimiche sulla superficie dell'impianto inserito che includono la sua degradazione chimica con rilascio di ioni tipo Na^+ , Si^{4+} , Ca^{2+} . È questo processo che causa la conversione della superficie in questione in uno strato ricco di idrossiapatite carbonata (HCA). L. Fiocco riporta 11 stadi nel meccanismo di formazione del legame impianto/tessuto per il Bioglass®; in Tabella 1.6 si possono visualizzare i primi 5, per gli altri si rimanda a trattazioni più specifiche [5].

Tabella 1.6 *Primi cinque stadi iniziali della reazione di formazione di un legame con il tessuto naturale sulla superficie di un vetro bioattivo [2].*

1. Exchange of Na^+ or K^+ with H^+ or H_3O^+ from the solution
2. $\text{Si-O-Na}^+ + \text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \sum \text{Si-OH}^+ + \text{Na}^+ (\text{solution}) = \text{OH}^-$
3. The depleted layer in alkaline and alkaline-earth cations is repolymerized and condensed with an SiO_2 -rich layer
4. Migration of Ca^{2+} and PO_4^{3-} groups to the surface through the SiO_2 -rich layer forming $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ -rich film on top of the SiO_2 layer, followed by growth of the amorphous $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ -rich film by incorporation of soluble calcium and phosphates from the solution
5. Crystallization of the amorphous $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ film by incorporation of OH^- , CO_3^{2-} , and/or F^- ions from solution to form a mixed hydroxyl-, carbonate-, fluorapatite layer

Si è osservato che il Bioglass® è in grado di legarsi sia alle ossa che ai tessuti molli secondo le modalità descritte di seguito:

- legame con i tessuti ossei, grazie all'equivalenza biologica della componente inorganica delle ossa e lo strato di HCA formatosi,
- legame con i tessuti molli, mediante chemiassorbimento delle fibrille di collagene sullo strato poroso di silice e successiva precipitazione/ cristallizzazione di HCA sulle fibrille di collagene e sulla superficie del vetro.

Gli impianti in Bioglass®, oltre che bioattivi, sono risultati essere anche bioassorbibili; controllando il rilascio di prodotti ionici, è stato infatti possibile guidare e stimolare la rigenerazione e autoriparazione dei tessuti. La loro solubilità è influenzata però da diversi fattori elencati di seguito:

- mezzo di dissoluzione (pH iniziale, concentrazione di ioni, temperatura),
- geometria dell'impianto, in particolare il rapporto area esposta/ volume della soluzione,
- struttura del vetro (connettività del reticolo e cristallizzazione più elevate causano una minor solubilità del materiale),

-composizione del vetro (maggiore il contenuto di silice e minore è la solubilità).

Va sottolineata l'importanza del controllo della velocità di dissoluzione, in quanto questa influenza la composizione e il pH della soluzione con un possibile effetto nocivo sulle cellule. Ad esempio un pH troppo elevato causa un fenomeno citotossico per il tessuto in formazione.

Questo tipo di materiali ha trovato applicazione, negli ultimi 40 anni, soprattutto in campo dentale ed ortopedico. Il Bioglass[®] è stato ad esempio utilizzato come protesi per l'orecchio, ma presentava problemi di resistenza meccanica e di conseguente frattura. Data la sua tendenza a legarsi da solo al tessuto osseo, il Bioglass[®] è risultato invece più efficiente nella ricostruzione dell'orbita oculare, danneggiata ad esempio da traumi frontali. Il Cerabone[®], un vetro-ceramico a base di apatite-wollastonite, è stato adoperato nelle operazioni chirurgiche di riparazione di anche e spina dorsale.

1.1.2 Fosfati di calcio

Le fasi cristalline presenti nei fosfati di calcio che sono state sviluppate per il campo biomedicale sono molte; esse includono l'idrossiapatite, il fosfato tricalcico, la brushite e la monetite. Queste fasi differiscono tra loro per il diverso rapporto Ca:P che si è osservato influenzare il comportamento ai diversi pH: fasi a basso rapporto sono stabili a bassi pH, mentre quelle ad alto rapporto lo sono ad alti pH. Le fasi sopra citate presentano diverse proprietà, in particolare in termini di solubilità; tra tutte l'idrossiapatite risulta essere la meno solubile, ma è comunque la più utilizzata essendo la principale fonte inorganica del tessuto osseo. L'idrossiapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) ha una struttura esagonale che è rappresentata schematicamente in Figura 1.5.

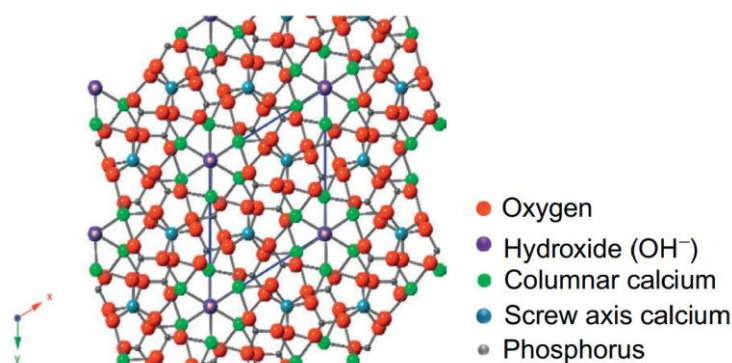


Figura 1.5 Rappresentazione schematica della struttura dell'idrossiapatite [2].

Si osserva che ad ogni angolo dell'unità di cella ci sono dei canali definiti da due triangoli di atomi di calcio in piani differenti. Al di sotto di questi canali, che risultano importanti per la larga

superficie specifica per lo scambio ionico che offrono e dunque per le buone caratteristiche di assorbimento che da essa derivano, sono posizionati gli ioni OH^- , tipici dell'idrossiapatite. In letteratura si possono trovare a tal proposito descrizioni molto approfondite, in questa sede invece risulta interessante soffermarsi solo sull'importanza rivestita dai gruppi OH^- . Questi infatti possono essere sostituiti con una grande varietà di altri gruppi, tra cui quelli F^- , andando a formare la fluoroapatite, o quelli $(\text{CO}_3)^{2-}$, con cui si ottiene l'apatite carbonata. Nel primo caso si è osservato che l'aggiunta di ioni di fluoro influenza positivamente la mineralizzazione, cioè l'interdiffusione, durante l'amelogenesi (formazione dello smalto dei denti), migliora le proprietà antibatteriche e stimola la crescita cellulare e la differenziazione osteogenica di cellule staminali. L'apatite carbonata è risultata possedere un'elevata bioattività; essa infatti è più solubile dell'idrossiapatite e proprio questa sua rapida solubilità aumenterebbe localmente la concentrazione di ioni calcio e fosfato che contribuiscono alla rigenerazione dei tessuti ossei. In più lo ione $(\text{CO}_3)^{2-}$ che, come già ricordato, è caratteristico di questa fase, è tra i più abbondanti ioni che si trovano nei tessuti minerali umani, con una percentuale in peso tra il 4 e l'8%.

Più in generale va sottolineato che tutti i fosfati di calcio sono caratterizzati da un'eccellente biocompatibilità e da proprietà bioattive e osteoconduttive, motivo per cui hanno diffusamente trovato applicazione nell'ortopedia e nella chirurgia per le ossa del collo e della testa oppure come rivestimento per riempire gli spazi vuoti e stimolare la rigenerazione ossea.

1.1.3 Silicati di calcio e magnesio

Come gli altri materiali descritti nei paragrafi precedenti, anche i silicati di calcio e magnesio possiedono eccellenti proprietà di bioattività e biodegradabilità [5]. In particolare si è osservato che il silicio, oltre a svolgere un ruolo importante nel meccanismo di bioattività proposto da Hence, favorisce la proliferazione degli osteoblasti e la mineralizzazione delle ossa. Il calcio d'altro canto regola l'osteogenesi ed influenza positivamente sia la proliferazione che la differenziazione degli osteoblasti. Le prime fasi cristalline studiate riguardavano il solo sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO}$; si è scoperto infatti che la wollastonite ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) poteva trovare applicazione nel campo della biocompatibilità, data la sua tendenza a legarsi con il tessuto mediante la formazione di uno strato di apatite all'interfaccia. Tuttavia i silicati contenenti solo calcio presentano dei difetti, cioè la bassa resistenza meccanica degli impianti porosi da essi costituiti e la loro alta velocità di degradazione. L'aggiunta di ossido di magnesio al sistema è risultata benefica a tal proposito, favorendo minori velocità di degradazione e migliori proprietà meccaniche. La presenza del magnesio, inoltre, essendo un elemento già presente, anche se in traccia, nelle ossa, è positiva per la bioattività del materiale; si è infatti osservato che esso ha un ruolo nell'adesione, differenziazione e proliferazione degli osteoblasti, nonché nella mineralizzazione dei tessuti. Fasi cristalline che appartengono al sistema ternario $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ sono ad esempio quella costituita da akermanite o diopside/wollastonite,

entrambi i composti sono stati sviluppati per il campo della biocompatibilità, data la loro buona bioattività.

1.2 Polimeri preceramici

I polimeri preceramici sono polimeri che possono essere convertiti in materiale ceramico mediante termolisi controllata, in atmosfera inerte o ossidante. Per estensione, con il termine PDC, *polymer-derived-ceramic*, si intende anche la tecnica con cui avviene tale trasformazione, che verrà spiegata nel dettaglio in seguito.

Tali materiali sono costituiti da un catena principale a base di silicio legato a gruppi funzionali X, R1 e R2, come mostrato dalla formula semplificata in Figura 1.6.

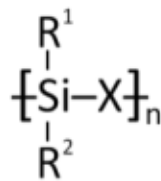


Figura 1.6 Formula generale di un polimero preceramico a base di silicio [5].

In particolare, il gruppo indicato genericamente X determina l'appartenenza alle diverse classi di polimeri preceramici, riassunte in Tabella 1.7, tra cui le più importanti sono i polisilossani (X=O), i policarbosilani (X=CH₂) e i polisilazani (X=NH).

Tabella 1.7 Principali classi di polimeri preceramici a base di silicio, differenziate in base al gruppo X [5].

X group	Polymer class
Si	Polysilanes
O	Polysiloxanes, Polysilsesquixanes
C	Polycarbosilanes
N	Polysilazanes, polysilsesquiazanes
B	Polyborosilanes

I gruppi sostituenti R1 e R2 invece di solito sono organici (aromatici o alifatici) e possono essere cambiati per modificare le proprietà termiche e chimiche, quali ad esempio la solubilità del

polimero, quelle elettriche, ottiche e reologiche. La stabilità termica, la solubilità e la viscosità sono infatti parametri fondamentali nei processi produttivi.

Combinando dunque diversi tipi di gruppi X, R1 e R2 è possibile ottenere una grande varietà di polimeri preceramici con le proprietà specifiche desiderate; una rappresentazione grafica e dettagliata di ciò è mostrata in Figura 1.7.

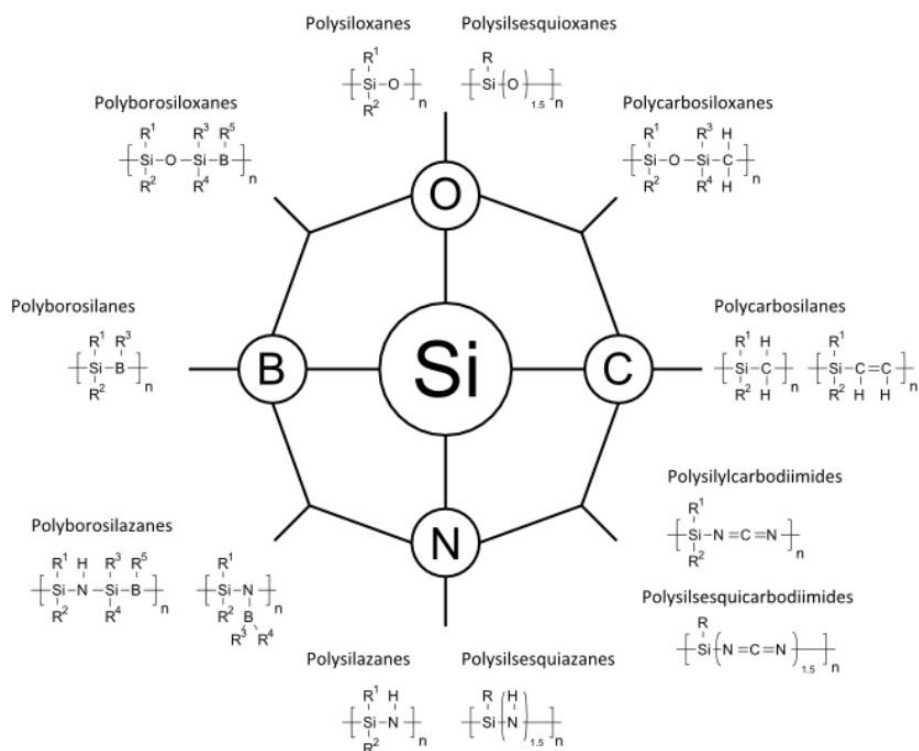


Figura 1.7 Rappresentazione delle principali classi di polimeri preceramici a base di silicio nel sistema Si-O-C-N-B [5].

Tuttavia non tutte le tipologie di polimeri preceramici sono ugualmente diffuse ed utilizzate su scala industriale, questo per motivi economici, quali il fatto che prestazioni più elevate richiedono inevitabilmente costi maggiori, e per la facilità o meno con cui i precursori possono essere conservati e maneggiati (ciò è influenzato dalla loro durabilità chimica, stabilità termica, tossicità e reattività nei confronti dell'atmosfera o di altre sostanze) [5]. Tra tutte le classi di polimeri preceramici i più studiati sono i polisilossani, caratterizzati infatti da bassi costi iniziali, non tossicità e buona stabilità chimica-termica. Di ciò si discuterà nel prossimo sottoparagrafo §1.2.1.

All'inizio degli anni '60 Ainger e Hebert, Chantrell e Popper riferirono la produzione di ceramici non ossidi partendo da precursori molecolari. Dieci anni dopo Verbeek e colleghi per la prima volta presentarono la conversione da polimero a ceramico per i polisilazani, polisilossani e

policarbossilani per la realizzazione di fibre ceramiche con piccolo diametro in $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ destinate ad applicazioni ad alta temperatura. Successivamente, quest'idea fu sviluppata da Fritz e Raabe e, quasi contemporaneamente, da Yajima et al. che la utilizzarono per la sintesi di ceramici a base di SiC a partire dalla termolisi di policarbossilani.

Il motivo di questo interesse sempre più crescente nei confronti dei polimeri preceramici risiede nei numerosi vantaggi che presentano, quali la loro grande varietà e disponibilità, il basso costo e la facile processabilità. Il loro processo di sintesi infatti richiede un minor consumo di energia rispetto ad esempio alle tecnologie tradizionali delle polveri, in quanto le temperature in gioco sono inferiori (per la tecnica PDC $T_{\text{sin}} \sim 1000\text{-}1300^\circ\text{C}$ rispetto, ad esempio, ai $1700\text{-}2000^\circ\text{C}$ necessari per ceramici a base di SiC in modo tradizionale) [5]. Rispetto poi al metodo sol-gel la sintesi richiede tempi minori e risulta meno complicata, non si incorre infatti in problematiche connesse alla gelificazione ed essiccazione. Inoltre non è necessario l'utilizzo di solventi infiammabili né, in generale, di particolari procedure di trattamento. Il beneficio più rilevante che risulta dall'utilizzo di tali materiali risiede però nella possibilità di applicare, anche per la sintesi di ceramici, le convenzionali tecniche di formatura dei polimeri, quali estrusione, stampaggio ad iniezione, stampaggio per trasferimento di resina, filatura, schiumatura. Oltre a questo, i polimeri preceramici possiedono elevate proprietà termo-meccaniche che riguardano la resistenza al *creep* all'ossidazione, la cristallizzazione e la separazione di fase fino a temperature pari a 1500°C e, in presenza di boro, a 2200°C .

1.2.1 Polissilossani

Come già notato in precedenza, i polissilossani sono la categoria di polimeri preceramici più largamente utilizzata. Questo per la loro economicità, non tossicità e buone proprietà termo-chimiche. Tuttavia, nel caso in cui sia richiesta maggiore stabilità termica, i polisilazani e poliborosilazani risultano più indicati, resistendo a temperature fino a, rispettivamente, 1400°C e 1600°C . Ovviamente, però, prestazioni migliori richiedono anche costi superiori e una processabilità più complicata ed implicano una probabile tossicità del prepolimero, nonché una maggiore reattività con altre sostanze quali ossigeno e polvere.

Al contrario i polissilossani presentano una procedura di sintesi semplice, permettono una facile manipolazione, che non richiede particolari precauzioni, e possiedono bassa tensione superficiale, bassa temperatura di transizione vetrosa ma alte temperature di fusione ed ebollizione. Sono siliconi inodore, incolore, resistenti all'acqua, stabili ad alte temperature, isolanti elettrici e resistenti chimicamente. Tutte queste proprietà li rendono dei materiali versatili che trovano applicazioni in diversi settori, quale quello ferroviario come isolanti, quello aerospaziale come rivestimenti per allungare la vita di alcuni componenti, quello delle telecomunicazioni nella fabbricazione di fibre ottiche, quello biomedico come protesi al seno o cerchiaggio nella cura di distacco di retina

giovanile, quello litografico come stampi per la replica di microstrutture o quello alimentare come stampi per dolci o additivi alimentari. I silossani vengono utilizzati però anche in campi meno specifici come sigillanti, membrane impermeabili all'acqua, guarnizioni, schiume adesive o lubrificanti.

Il metodo generale per la sintesi di polisilossani è una reazione chimica tra un cloro(organo)silano con l'acqua, ma sono stati proposti anche altri metodi, quali la reazione di policondensazione tra silani lineare funzionalizzati o la polimerizzazione per apertura di anelli di siloleteri ciclici [5].

Dal punto di vista della struttura molecolare, i polisilossani possono essere suddivisi in lineari, ciclici o ramificati, In particolare i polimeri che rientrano in quest'ultima sottocategoria sono chiamati polisilesquiossani e sono caratterizzati dalla formula generale $-[RSi-O_{1.5}]_n-$. Le ramificazioni possono assumere diverse configurazioni, rappresentate in Figura 1.8, e, data la loro numerosità, rendono solida questa classe di polisilossani a temperatura ambiente temperatura (infatti ci si riferisce a loro anche come resine silicone).

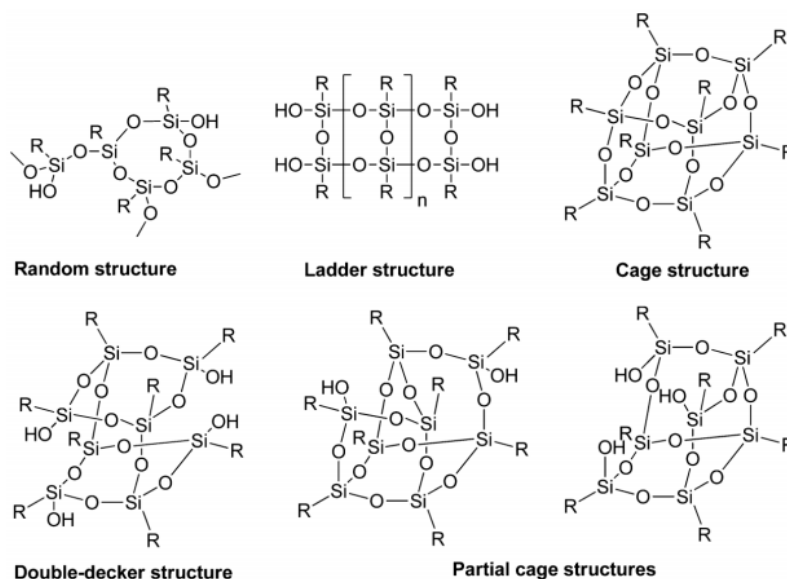


Figura 1.8 Diversi tipi di struttura molecolare di polisilesquiossani [8].

In questa tesi sono stati utilizzati due tipi di polisilossani come precursori:

- Silres[®]MK, una resina solida metilsiliconica prodotta dalla *Wacker-Chemie GmbH* a Monaco, Germania, sotto forma di polvere. Questo polimero preceramico è caratterizzato da una resa ceramica in aria pari a circa 84%; la temperatura minima a cui avviene la degradazione termica è 350°C. In appendice (Figura 1) è riportata la scheda tecnica completa.

- polisilossano acrilato PSA TEGO[®]711, un silicone fotosensibile prodotto dalla *Evonik Industries AG* (Esse, Germania), la cui resa ceramica si aggira attorno al 32% in aria.

1.3 Fasi della tecnica PDC

La tecnica PDC si compone principalmente di tre fasi, schematizzate in Figura 1.9: formatura del polimero preceramico, reticolazione e conversione a ceramico tramite degradazione dello stesso e successiva cristallizzazione [5,11].

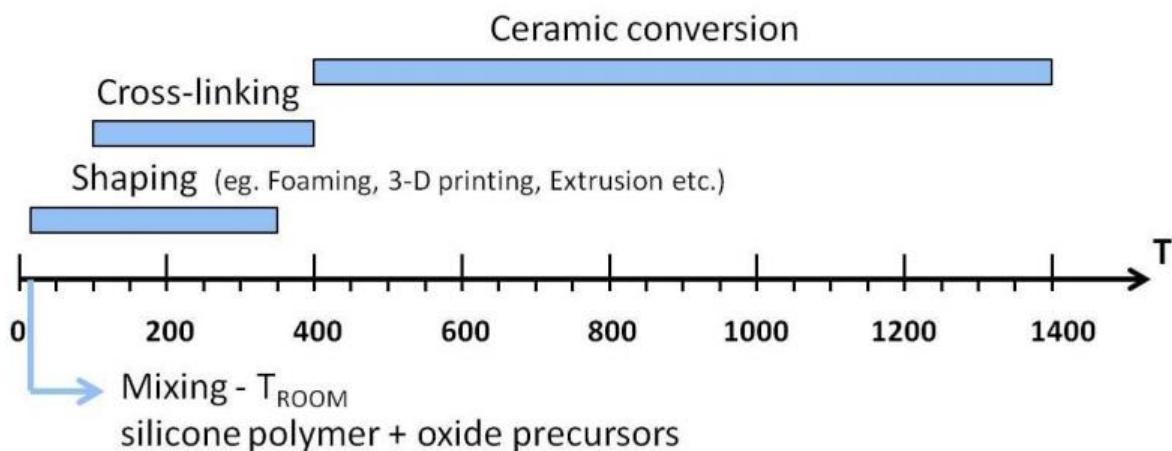


Figura 1.9 Rappresentazione schematica delle principali fasi della tecnica PDC: formatura, reticolazione e conversione a materiale ceramico [5].

Nei sottoparagrafi successivi vengono descritti i singoli stadi del processo; è importante fin d'ora sottolineare che di solito ai polimeri preceramici vengono aggiunti *filler* per migliorare le prestazioni del ceramico finale, dunque prima delle tre fasi sopra nominate è necessario preventivare un pretrattamento di miscelazione ed omogeneizzazione del composto.

1.3.1 Formatura

I precursori preceramici presentano la peculiare caratteristica di avere una natura polimerica alla temperatura alla quale vengono processati. Possono quindi essere applicate le tecniche di formatura tipiche dei polimeri che risultano più facilmente attuabili rispetto a quelle tradizioni per polveri o paste ceramiche. Tra queste vanno ricordate l'estrusione, lo stampaggio ad iniezione, il rivestimento di substrati tramite spruzzatura, immersione o spinning, la deposizione di vapore per via chimica, lo

stampaggio mediante trasferimento di resina (RTM), lo stampaggio a caldo ecc. Alcuni di questi metodi sono rappresentati in Figura 1.10.

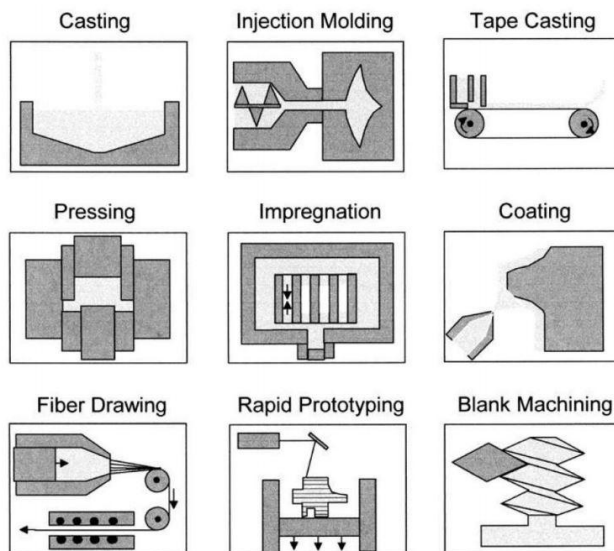


Figura 1.10 Alcune tecniche di formatura utilizzate per i polimeri preceramici [5].

L'uso di polimeri preceramici offre anche il vantaggio di poter lavorare e rifinire il manufatto, prima della ceramizzazione, senza incorrere in problemi connessi all'usura degli strumenti e alla frattura del pezzo. Inoltre la possibilità di sintetizzare nanostrutture, quali fili o tubi, direttamente durante la pirolisi, è qualcosa di unico per questo tipo di materiali.

Le caratteristiche reologiche del precursore preceramico, per di più, possono essere modificate cambiando la loro struttura molecolare, aumentando ulteriormente la versatilità processuale che li contraddistingue [5,8].

1.3.2 Reticolazione

Lo scopo di questa fase è quello di mantenere la forma durante la successiva ceramizzazione. Il metodo più utilizzato è il trattamento termico sotto i 250°C, facilmente ottenibile aggiungendo alla catena polimerica gruppi funzionali adatti, quali -H, -OH, -gruppi vinili, consentendo così reazioni di addizione e condensazione. È possibile abbassare ulteriormente la temperatura di reticolazione aggiungendo un catalizzatore, ad esempio un iniziatore radicalico. Altre tecniche di reticolazione comprendono l'indurimento mediante radiazione UV (se sono presenti gruppi fotosensibili), raggi γ , fasci di elettroni e l'uso di sostanze reattive (gas o plasma).

1.3.3 Conversione a ceramico

Al di sopra dei 400°C la componente organica del precursore polimerico viene eliminata e il materiale è convertito in un residuo totalmente inorganico (ceramico e non volatile), con l'eventuale formazione di sottoprodotti gassosi, che possono causare porosità o cricche nel manufatto, di ciò si discuterà nel prossimo paragrafo §1.3.A seconda del tipo di atmosfera si presentano due situazioni:

- in atmosfera inerte vi è la formazione di un residuo amorfo di ossicarburo di silicio (legami Si-O e Si-C) e di carbonio libero che dà una colorazione nera al manufatto,
- in atmosfera ossidante (è il caso sperimentato in questa tesi) il carbonio residuo viene ossidato dall'aria in CO₂, quindi ciò che rimane è una matrice di silice amorfa completamente privata di carbonio.

Dopo di che a circa 800-1000°C il residuo amorfo viene cristallizzato, così da ottenere le fasi cristalline desiderate.

Il meccanismo secondo cui avviene la conversione è complesso e comprende i fenomeni descritti di seguito [10]:

- riarrangiamento strutturale,
- reazioni radicaliche, con rottura dei legami chimici quali Si-H, Si-C, C-H,
- distacco di gruppi funzionali organici,
- formazione di un network completamente inorganico.

Il grado di conversione è valutato secondo un parametro chiamato "resa ceramica", definito come rapporto tra la massa iniziale del precursore e la massa del residuo finale dopo trattamento. Esso dipende dalla natura del precursore polimerico: polimeri caratterizzati da un basso peso molecolare o dalla presenza di oligomeri lungo la catena hanno rese ceramiche più basse. Questo a causa di reazioni di depolimerizzazione e fenomeni di volatilizzazione; dunque la precedente fase di reticolazione è uno *step* fondamentale per la buona riuscita della conversione.

1.4 Aggiunta di filler ai polimeri preceramici

Nonostante i numerosi vantaggi della tecnica PDC, di cui si è già discusso, va sottolineata una criticità che riguarda l'integrità del materiale ceramico finale. Durante la conversione da polimero preceramico infatti vi è una progressiva eliminazione dei componenti organici, un riarrangiamento molecolare e un rilascio di gas che possono creare nel manufatto finale delle difettosità, quali pori e cricche. In mancanza di un adeguato flusso viscoso o di processi diffusivi che rilassino gli stress interni che inevitabilmente accompagnano il processo di sinterizzazione, caratterizzato appunto da un ritiro volumetrico lineare del 20-30%, i difetti sopra citati possono fungere da inneschi per la rottura del componente ceramico. In Figura 1.11 viene rappresentato graficamente il concetto appena spiegato.

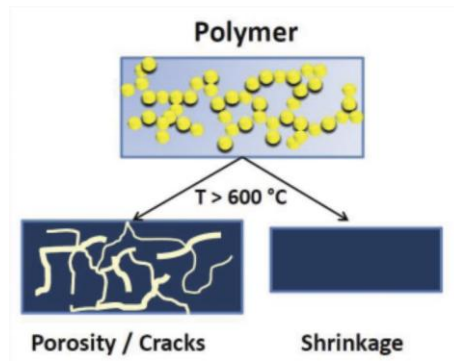


Figura 1.11 Criticità durante la conversione da polimero preceramico a ceramico senza l'aggiunta di filler: formazione di porosità o cricche e ritiro volumetrico [8].

Per tale ragione, negli anni, si è cercato di evitare, o almeno ridurre, la presenza di cricche e pori introducendo nei materiali preceramici dei filler. Il ruolo dei filler quindi è quello di ridurre il ritiro volumetrico ed aumentare la densità finale del manufatto, ma non solo, infatti introducendo opportune cariche è possibile influenzare le proprietà elettriche, magnetiche e meccaniche del ceramico finale. Esistono diverse tipologie di filler rispetto alla loro natura polimerica, metallica o ceramica, alla forma (particelle equassiche, grani allungati, nanotubi, fibre) o alle dimensioni che possono andare dai nanometri delle nanoparticelle fino a qualche centimetro per le fibre, ma la distinzione più comune riguarda la loro azione, ossia se agiscono da filler passivi o attivi. Il primo tipo, come suggerisce l'aggettivo stesso, non subisce trasformazioni o evoluzioni durante il processo di conversione, ma funge da riempitivo nel ridurre la percentuale di massa che si trasforma, così da ridurre la contrazione volumetrica del manufatto e diminuire il costo delle materie di partenza. Il meccanismo di azione è esemplificato chiaramente in Figura 1.12.

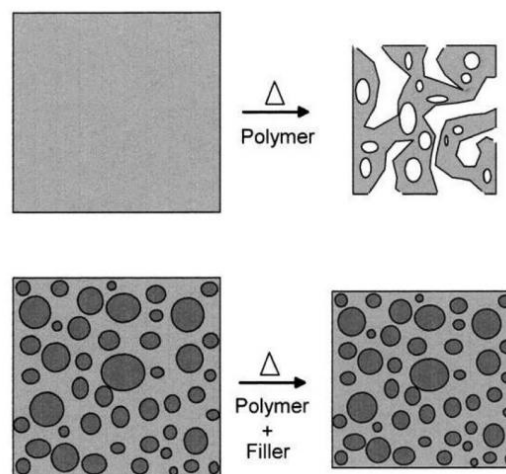


Figura 1.12 Riduzione del ritiro volumetrico di un campione costituito da polimero preceramico per effetto dell'aggiunta di filler passivi [5].

I filler attivi invece reagiscono con i prodotti gassosi e il residuo ceramico, generando carbonati, nitrati e ossidi, al fine di ridurre il ritiro volumetrico, come si vede graficamente in Figura 1.13.

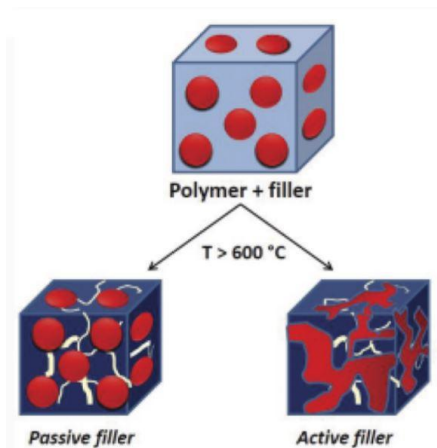


Figura 1.13 Azione di filler passivi, a sinistra, e attivi, a destra, durante la conversione da polimero preceramico a ceramico [8].

L'efficacia di tali cariche viene valutata in base al tempo, infatti nel processo di conversione da polimero preceramico si deve tenere in considerazione, oltre alla reazione vera e propria, il tempo necessario per la diffusione dei reagenti polimerici attraverso i pori aperti, attraverso lo strato superficiale dei prodotti di reazione che circonda la particella e attraverso la regione più interna costituita da materiale non ancora reagito. Si è osservato infatti che particelle di dimensione più piccole reagiscono più velocemente con i prodotti gassosi e i residui ceramici, garantendo così una contrazione volumetrica di inferiore entità durante la degradazione termica.

Rispetto ai filler passivi, quelli attivi, reagendo anche con la parte gassosa, permettono di ottenere delle rese ceramiche più elevate, ma allo stesso tempo è necessario un controllo più preciso sulla combinazione polimero-carica, basato su considerazioni termodinamiche, cinetiche e sulle caratteristiche dell'espansione delle polveri. A tal proposito sono stati formulati dei modelli numerici per la selezione dei giusti filler e sulla loro percentuale da inserire nel precursore ceramico, tuttavia a questi è necessario affiancare il metodo *trial and error*, che tenga in considerazione anche le condizioni sperimentali [5].

In generale, il contenuto di filler aggiunto può variare da piccole percentuali fino a divenire il componente essere dominante, in quest'ultimo caso il polimero preceramico funge solo da legante (come nel lavoro sperimentale di questa tesi).

1.5 Applicazione della tecnica PDC presso l'Università di Padova

Grazie ai notevoli vantaggi di cui si è già parlato nei precedenti paragrafi che la tecnica di derivazione dai polimeri preceramici offre, negli ultimi quarant'anni la ricerca scientifica si è concentrata in questo ambito per la fabbricazione di ceramici avanzanti a base, soprattutto, di silicio [8]. Presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova, sono stati ottenuti notevoli risultati nell'applicazione di tale tecnica per la produzione di materiali che fossero non solo biocompatibili ma anche bioattivi.

Sono stati ad esempio sintetizzati bioceramici a base di akermanite a partire da polimeri preceramici e precursori di ossidi di MgO e CaO, sia in forma micrometrica che nanometrica [24]. Come già ricordato nel sottoparagrafo §1.1.3, rispetto ai ceramici contenenti solo wollastonite, quelli appartenenti al sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ risultano più resistenti meccanicamente, soggetti ad una minore velocità di degradazione da parte dei fluidi corporei e caratterizzati da una maggior stimolazione della proliferazione cellulare, proprio grazie all'aggiunta di magnesio. L'aggiunta di borato di sodio come filler secondario è poi servita ad un duplice scopo; esso ha favorito la cristallizzazione delle fasi desiderate, reagendo con il prodotto della decomposizione ossidativa della resina siliconica, e svolto il ruolo di agente schiumante. Con l'obiettivo di migliorare la bioattività del materiale finale, è stata sperimentata anche l'introduzione nella formulazione di un eventuale filler addizionale, l'idrossiapatite. Questa ha permesso anche di ottenere campioni con buone proprietà meccaniche specifiche, agendo da filler inerte durante la sinterizzazione. Si è inoltre osservato che la dimensione dei filler reattivi primari (i precursori di ossidi) modificava la purezza delle fasi cristalline, in particolare è risultata favorevole l'aggiunta di *nanofiller*.

L'approccio sfruttato in precedenza è stato poi sviluppato per la realizzazione di schiume bioattive a base di wollastonite-diopside (un silicato di calcio e magnesio) [25]. Anche questa formulazione ha previsto l'uso di precursori di ossidi come filler primari e di sodio borato come filler secondari. Al fine di diminuire la presenza di cricche osservate nei campioni, è stato aggiunto anche un filler vetroso (quello denominato BR nel capitolo 2) che, fornendo una fase liquida durante la sinterizzazione, favorisce il rilassamento degli sforzi. Secondo una formulazione alternativa, sempre per la sintesi di schiume a base di wollastonite e diopside (mostrate in Figura 1.14), il borato di sodio è stato sostituito con il sodio fosfato dibasico eptaidrato che è caratterizzato da una maggior biocompatibilità rispetto al componente con il boro [26].

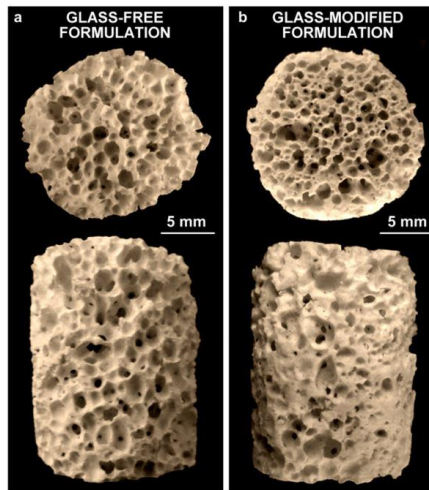


Figura 1.14 Morfologia delle schiume bioattive a base di wollastonite e diopside realizzate tramite tecnica PDC presso l'Università di Padova da L. Fiocco et al.: a sinistra con formulazione senza filler vetrosi secondari e a destra con [26].

Sulla scia di queste sperimentazioni, P. Rebesan ha realizzato schiume e *scaffold* (Figura 1.15) costituiti da vetro-ceramico biattivo a partire, oltre che da polimeri preceramici, filler precursori di ossidi, sodio fosfato e vetro. Scopo del suo lavoro è stato quello di ottenere le stesse fasi cristalline del materiale Biosilicate[®], brevettato da Zanotto[11].



Figura 1.15 Campioni in Biosilicate[®] realizzati tramite tecnica PDC presso l'Università di Padova da P. Rebesan et al.: a sinistra schiume e a destra scaffold stampati tramite Robocasting [11].

Lo spunto per il lavoro di questa tesi è nato dall'idea che è possibile sfruttare una compensazione di silice tra vetro in difetto appunto di SiO_2 e polimero preceramico per la sintesi di giunzioni di celle a combustibile ad ossido solido. Si è osservato infatti che utilizzando il silicone MK come filler attivo, secondo una formulazione che prevedeva l'aggiunta del 50% di vetro con composizione originaria e il 50% di vetro in deficit di silice per il 7,5% in peso, compensata poi con il polimero preceramico, era possibile ottenere giunzioni in vetro-ceramico con proprietà migliorate, in particolare con densità maggiori[27].

Tale approccio innovativo è stato poi sviluppato in questa tesi, che si prefigge l'obiettivo di sintetizzare materiali vetroceramici a partire da polimeri preceramici (il già citato MK o il PSA nelle prove di stampa stereolitografica in cui è necessaria la presenza di gruppi fotosensibili) e filler

vetrosi deficitari in silice in percentuali diverse. Il precursore polimerico, durante un opportuno trattamento termico, subirà una degradazione ossidativa tramite cui verrà convertito in un residuo ceramico. Questo, reagendo con il filler vetroso a temperatura superiore, compenserà la silice mancante nel vetro e promuoverà la formazione delle stesse fasi cristalline che si otterrebbero mediante ceramizzazione del vetro con composizione originaria, come mostrato in Figura 1.16.

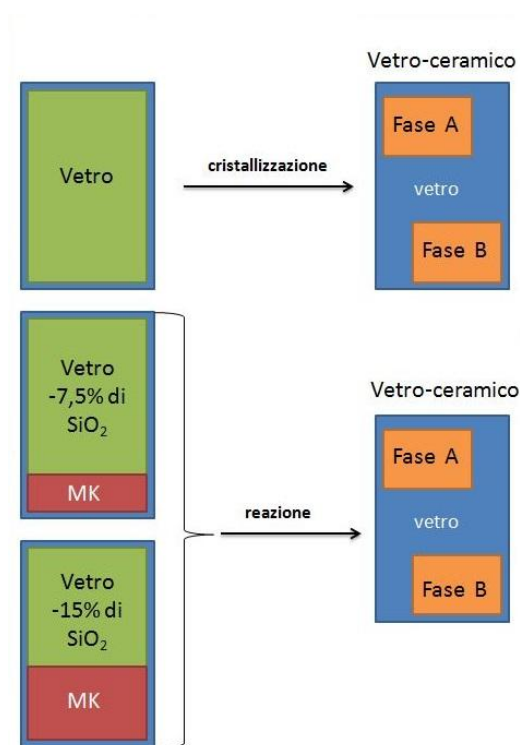


Figura 1.16 Rappresentazione schematica dell'approccio innovativo sperimentato in questa tesi: sottraendo silice rispetto alla formulazione originaria del filler vetroso e compensandola con quella proveniente dalla conversione di un polimero preceramico, l'MK, mediante trattamento termico, si ottengono le stesse fasi cristalline, qui indicate genericamente come A e B, del vetro con 100% in peso di silice.

Nelle sperimentazioni il silicone agisce da componente attivo, anzi, da legante attivo, in quanto la quantità di vetro risulta predominante rispetto al precursore polimerico. In particolare l'MK svolge un'attività multipla nella compensazione, ci si aspetta infatti che:

- contribuisca e anzi promuova la cristallizzazione delle fasi cristalline desiderate interagendo con i filler durante il trattamento termico, poiché la presenza di gradienti chimici alle interfacce silicone/vetro favoriscono l'interdiffusione (cioè il movimento ionico) e di conseguenza la nucleazione dei cristalli,
- aiuti il manufatto a mantenere la forma, proprio per la sua natura polimerica,
- garantisca una rapida cristallizzazione, dal momento che una diminuzione nel contenuto di silice nel filler comporta un abbassamento della temperatura di fusione del vetro e che, essendo

sottoforma di polvere, è molto reattivo e fornisce molte interfacce catalizzanti i processi di cristallizzazione.

Solo per eventuali prove di stampa stereolitografica sarà necessario utilizzare un polimero preceramico liquido, il PSA, che, al contrario dell'MK, sia fotosensibile. L'MK trova più spesso applicazione poiché, essendo solido, risulta in generale più facile da maneggiare rispetto ad altri polimeri preceramici; in più si scioglie facilmente e non è necessario farlo reticolare, cosa che lo rende facilmente processabile.

In base alla buona riuscita delle pastiglie di vetro-ceramico secondo due modalità di compensazione (filler vetroso in difetto di silice per il 15% in peso o il 7,5%) e due tipi di vetro, denominati nel Capitolo 2 come BR e WB, potranno essere prese in considerazione alcune applicazioni per le diverse composizioni che includono la stampa diretta tramite *Direct Ink Writing* o *Robocasting*, quella indiretta tramite *Stereolitografia* o *Powder 3D-Based Printing* e la realizzazione di schiume. I risultati delle sperimentazioni effettuate sono discussi nel Capitolo 2.

Capitolo 2

Sintesi di materiali vetroceramici da polimeri preceramici e filler vetrosi e loro caratterizzazione

In questo capitolo vengono descritte le procedure effettuate per la realizzazione di pastiglie costituite da materiali vetroceramici a partire da polimeri preceramici e filler vetrosi. In particolare, si descrive la preparazione dei due tipi di filler vetrosi di base utilizzati, denominati BR e WB, la loro miscelazione con il polimero preceramico scelto, l'MK, e il trattamento di sinterizzazione delle pastiglie realizzate. Si discutono i risultati ottenuti e la caratterizzazione dei campioni preparati che includono la misurazione dei diametri medi dopo sinterizzazione, il calcolo della densità, l'analisi al SEM, l'analisi XRD e il test di bioattività.

2.1 Realizzazione delle pastiglie

2.1.1 Preparazione dei filler vetrosi

La prima fase per la preparazione delle pastiglie ha previsto la sintesi dei filler vetrosi, in particolare ne sono state testate due tipologie denominate BR e WB, le cui composizioni sono riportate in Tabella, rispettivamente, 1.1 e 1.2. La formulazione utilizzata per WB ha in realtà previsto un quantitativo di ossido di boro di poco superiore al 20% indicato nella Tabella 1.2, questo per abbassare la temperatura di fusione del vetro e fornire il necessario flusso viscoso durante la successiva sinterizzazione.

Tabella 1.1 Composizioni del vetro BR espresse in percentuale molare.

	SiO₂	MgO	CaO	Na₂O	Li₂O
%mol	55,3	12	22	9	1,7

Tabella 1.2 Composizioni del vetro WB espresse in percentuale molare.

	SiO₂	Na₂O	CaO	B₂O₃
%mol	40	5	35	20

I due tipi di vetro scelti sono stati individuati dalla letteratura, in particolare quello denominato BR era già stato utilizzato come filler da Bernardo et al. [25,26] per la sintesi, mediante tecnologia PDC, di schiume a base wollastonite-diopside, al fine di eliminare le cricche, presenti nei campioni senza filler vetroso, osservate dopo la sinterizzazione. Il vetro WB, invece, rientra in una nuova classe di borosilicati bioattivi sperimentati da Fernandes et al. [28] con formula generale $0,05\text{Na}_2\text{O}\cdot 0,35x\cdot 0,20\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0,40\text{SiO}_2$, con $x=\text{MgO}$, CaO o SrO . Il sistema con calcio è quello di cui si discute in questo capitolo e a cui ci si riferisce come WB.

Come descritto nel Capitolo 1, l'approccio innovativo sperimentato in questa tesi consiste nel togliere silice dalla formulazione originaria del vetro (BR e WB) e compensarla poi con un polimero preceramico. Ciò è stato eseguito secondo due modalità, togliendo il 15% in peso di silice, varianti denominate 1 (BR1 e WB1), e poi il 7,5%, varianti chiamate 2 (BR2 e WB2).

Nella preparazione delle miscele, per la variante BR sono state utilizzate le seguenti materie prime: silice SiO_2 , dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, precursore dell'ossido di calcio e di magnesio, carbonato di calcio CaCO_3 , precursore dell'ossido di calcio, carbonato di sodio Na_2CO_3 , precursore dell'ossido di sodio, e idrossido di litio monoidrato $\text{HLiO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, precursore dell'ossido di litio. Per la variante WB invece sono state utilizzate come materie prime: silice SiO_2 , tetraborato di sodio decaidrato o *borax* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, precursore dell'ossido di sodio e di boro, carbonato di calcio CaCO_3 , precursore dell'ossido di calcio, e acido borico H_3BO_3 , precursore dell'ossido di boro. Nelle Tabelle 1.3 e 1.4 sono riportate le quantità di materia prima calcolate per 100 grammi totali di miscela.

Tabella 1.3 *Quantità di materie prime per le varianti BR calcolate per 100 g totali di miscela.*

	BR [g]	BR1 [g]	BR2 [g]
SiO₂	58,66	51,52	55,25
CaMg(CO₃)₂	38,8	45,8	41,9
CaCO₃	24,52	27,9	25,55
Na₂CO₃	16,98	20,04	18,34
HLiO·H₂O	1,27	1,5	1,37

Tabella 1.4 *Quantità di materie prime per le varianti WB calcolate per 100 g totali di miscela.*

	WB [g]	WB1 [g]	WB2 [g]
SiO₂	36,37	25,14	31,21
Borax	39,08	45,80	41,90
CaCO₃	53,04	62,34	57,29
H₃BO₃	17,00	20,04	18,34

Prima di fondere le miscele sono stati necessari alcuni accorgimenti:

- 1) mescolare accuratamente i vari componenti tramite mulino a palle per 30 minuti a 300 rpm, con un tempo di riposo di 10 minuti per evitarne il surriscaldamento;
- 2) le miscele per evitare la presenza di agglomerati;
- 3) deidratare le miscele tramite trattamento termico (2 ore a 350° C con rampa di riscaldamento di 2 °C/min) , in quanto alcuni precursori contenevano acqua(HLiO·H₂O per la miscela variante BR e borax per quella WB), ciò avrebbe causato schiumaggio in fase di fusione e fuoriuscita del fuso dai crogioli.

Le miscele sono state poi trasferite in crogioli di allumina, fuse a 1300°C per le varianti BR e 1100°C per quelle WB e colate su delle apposite piastre. La tempra del fuso è avvenuta in pochi minuti all'aria. Grazie alla spruzzatura di alcune gocce d'acqua si è ottenuta una fritta (più facile da macinare rispetto ad un pezzo unico di vetro), poi macinata per un'ora a 360 rpm in un mulino a palle e setacciata a 1,19 mm.

2.1.2 Miscelazione filler vetrosi e polimero preceramico e sinterizzazione

Nella seconda fase i filler vetrosi, sotto forma di polvere, sono stati mescolati con il polimero preceramico scelto, Silres[®] MK, secondo le quantità indicate in Tabella 1.5.

Tabella 1.5 *Quantità di filler vetroso e di polimero preceramico MK utilizzato per le varianti 1 (BR1 e WB1) e 2 (BR2 e WB2).*

	Filler vetroso [g]	MK [g]
Variante 1	10	1,79
Variante 2	10	8,93

In particolare è stata sciolta la polvere di MK in isopropanolo IPA, aggiunta la polvere di vetro e lasciato in agitazione magnetica per 10 minuti, al fine di ottenere una dispersione omogenea. La soluzione, versata in un largo contenitore in teflon, è stata essiccata in forno a 60 ° C per tutta la notte. Dopo tale trattamento la miscela si presentava sotto forma di frammenti solidi, successivamente polverizzati in un mulino a palle a 350 rpm per mezz'ora. Le polveri sono state pressate a freddo a 30 kPa per 30 secondi in uno stampo cilindrico di acciaio mediante pressa idraulica; sono state realizzate pastiglie di circa 1 grammo, 16 mm di diametro e 3 mm di spessore. Per poterle confrontare con i campioni con vetroceramico deficiario in silice, sono state preparate anche pastiglie senza silicone e con solo il vetro di partenza (BR e WB).

Tutti i campioni sono stati sinterizzati in forno a 900°C per un'ora, usando una rampa di riscaldamento di 2 °C/min.

2.1.3 Risultati

In Figura 1.1 e 1.2 sono riportate le foto delle pastiglie dopo sinterizzazione; la sequenza seguita è stata vetro con composizione originale (BR o WB), vetro con compensazione maggiore (-15% BR1 o WB1), vetro con compensazione minore (-7,5% di silice, quindi BR2 e WB2) e i corrispettivi vetri senza compensazione mediante silicone (denominati BR1 senza MK e BR2 senza MK o WB1 senza MK e WB2 senza MK).



Figura 1.1 Pastiglie BR, BR1; BR2, BR1 senza MK e BR2 senza MK.

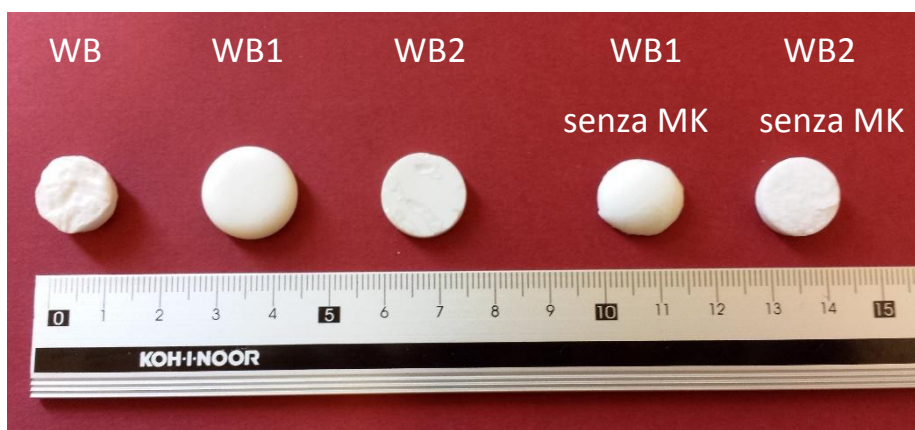


Figura 1.2 Pastiglie WB, WB1, WB2, WB1 senza MK e WB2 senza MK.

Dal confronto si osserva che le varianti BR1 e WB1, che richiedono una compensazione maggiore (e quindi un contenuto maggiore di MK), sono più schiumate, mentre il campione denominato WB2 (deficitario in silice per il 7.5% e poi compensata con MK) ha mantenuto la forma dopo sinterizzazione. La stessa cosa si può dire anche per il vetro BR2, anche se in misura minore; il campione presenta infatti delle bolle, a causa della presenza di gas liberato durante la sinterizzazione e intrappolato.

Le possibili applicazioni per i vetroceramici realizzati sono quindi :

-per le varianti BR1 e WB1, con una maggior compensazione di silice, la realizzazione di schiume con una distribuzione omogenea di porosità aperta con canale di interconnessione di 100 μm , per motivi bio;

-per la variante WB2, con un minor contenuto di silicone, la stampa 3D.

Prima di sperimentare queste applicazioni sono state eseguite delle prove per caratterizzare i campioni, misurandone i diametri e la densità tramite il principio di Archimede, osservandone la morfologia al SEM ed analizzando le fasi cristalline tramite XRD.

2.2 Caratterizzazione

2.2.1 Misura delle proprietà fisiche

Di seguito (Tabella 1.6) vengono riportati valori dei diametri medi, misurati con il calibro, delle due pastiglie realizzate per ogni tipologia di filler sperimentato.

Tabella 1.6 Diametri medi misurati sulle pastiglie realizzate tramite calibro.

	D_{medio} pastiglia 1 [mm]	D_{medio} pastiglia 2 [mm]	D_{medio}[mm]
BR	14,07	14,19	14,13
BR1	18,47	18,52	18,50
BR2	15,64	15,62	15,63
BR1 senza MK	14,26	14,21	14,23
BR2 senza MK	14,25	14,24	14,24
WB	13,34	13,06	13,2
WB1	16,64	16,78	16,71
WB2	15,28	15,37	15,32
WB1 senza MK	14,05	15,13	14,59
WB2 senza MK	13,91	14,01	13,96

Come già osservato nel paragrafo §1.1.3, i campioni BR2 e WB2, dopo sinterizzazione, presentano diametri più vicini alle corrispondenti pastiglie verdi (il diametro iniziale era pari a 16,5 mm). Invece per i campioni contenenti i filler varianti 1 e con compensazione di silice (BR1 e WB1), vi è stato un aumento del diametro con la sinterizzazione, in particolare per BR1, risultato di uno schiumaggio che può essere sfruttato per la realizzazione di schiume biocompatibili (applicazione sviluppata nel capitolo 3). Per tutti gli altri campioni si osserva una diminuzione del diametro a seguito del processo di sinterizzazione, durante il quale vi è appunto una contrazione del volume.

Nella Tabella 1.7 sono riportate la densità media del bulk ρ_{bulk} e la porosità media apparente P_{app} %, misurate tramite il principio di Archimede, secondo la normativa ASTM-C373, che prevede la raccolta di tre misure, il peso del campione a secco P_s , saturo d'acqua P_{acq} , dopo immersione in acqua a 300°C per due ore e mezza, sospeso con un filo mentre è immerso in acqua P_i . Le grandezze che si ottengono sono:

-densità del bulk, calcolata rispetto al volume totale, comprensivo quindi anche dei pori, secondo la seguente formula:

$$\rho_{bulk} = \frac{P_s}{P_{acq} - P_i} \quad [1.1]$$

dove il denominatore indica il peso del volume d'acqua spostato dal provino e, poiché la densità dell'acqua è pari ad 1 g/cm³, al volume del campione stesso;

-porosità apparente, cioè quella che riguarda i pori aperti, il cui volume corrisponde a quello dell'acqua penetrata nei campioni, definita, in percentuale, come:

$$P_{app} \% = \frac{P_{acq} - P_s}{P_{acq} - P_i} * 100 \quad [1.2]$$

Tabella 1.7 Sono riportati i valori di densità del bulk misurati tramite il principio di Archimede, la percentuale di porosità apparente calcolata con la formula [1.2] e quella percentuale di porosità chiusa trovata, come approssimazione, con il programma di rielaborazione delle immagini Imagej.

	ρ_{bulk} [g/cm ³]	P_{app} %	P_{chiusa} %
BR	2,69	2,09	5,77
BR1	1,06	57,66	13,82
BR2	2,07	10,95	9,24
BR1 senza MK	2,76	0,83	2,04
BR2 senza MK	2,5	29	3,41
WB	1,58	4,03	13,57
WB1	1,07	63,77	16
WB2	2,07	4,66	9,18
WB1 senza MK	1,92	6,56	7,07
WB2 senza MK	1,24	72,19	8,6

Si osserva che le pastiglie con filler variante BR presentano, in generale, valori di densità di bulk superiori a quelle con filler variante WB, probabilmente per una maggiore sinterizzazione nei campioni con sistema BR. Come già notato in precedenza, i campioni BR1 e WB1, caratterizzati da bassi valori di densità di bulk e corrispondenti ad alti valori di porosità apparente, pari a circa il 58% per BR1 e 64% per WB1, si prestano ad essere formati come schiume porose e bioattive. Per completezza, nell'ultima colonna della Tabella sono riportati i valori approssimati di porosità chiusa, misurati a partire dalle immagini scattate col SEM e rielaborate poi con il programma *Imagej*.

2.2.2 Analisi al SEM

Di seguito vengono riportate le micrografie scattate con il SEM per tutte le pastiglie realizzate e per alcune, anche a diversi ingrandimenti, al fine di osservarne meglio i dettagli. In particolare, nelle figure 1.3 e 1.4 si vedono le foto scattate col SEM per i campioni BR1 e WB1 a diversi ingrandimenti.

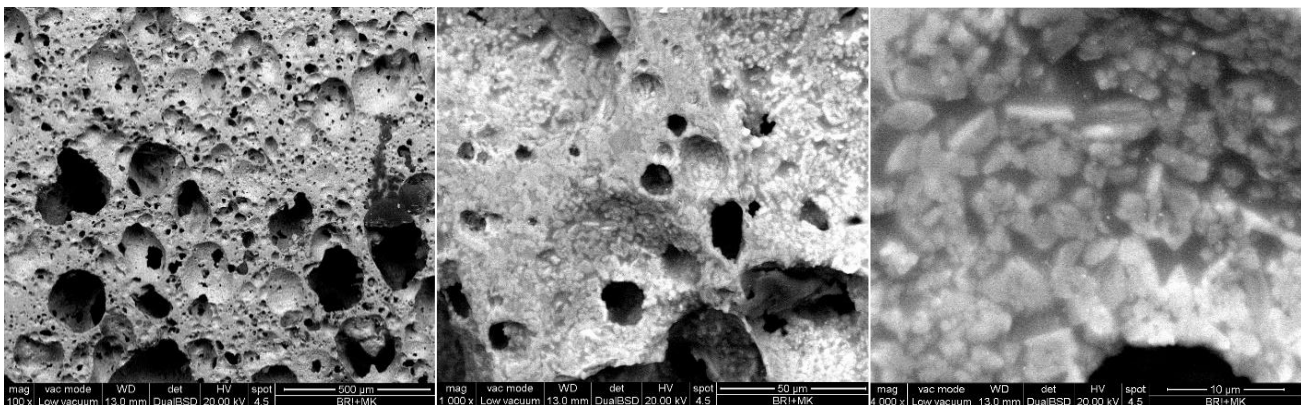


Figura 1.3 Micrografie SEM per le pastiglie BR1 a diversi ingrandimenti, 500, 50 e 10 μm .

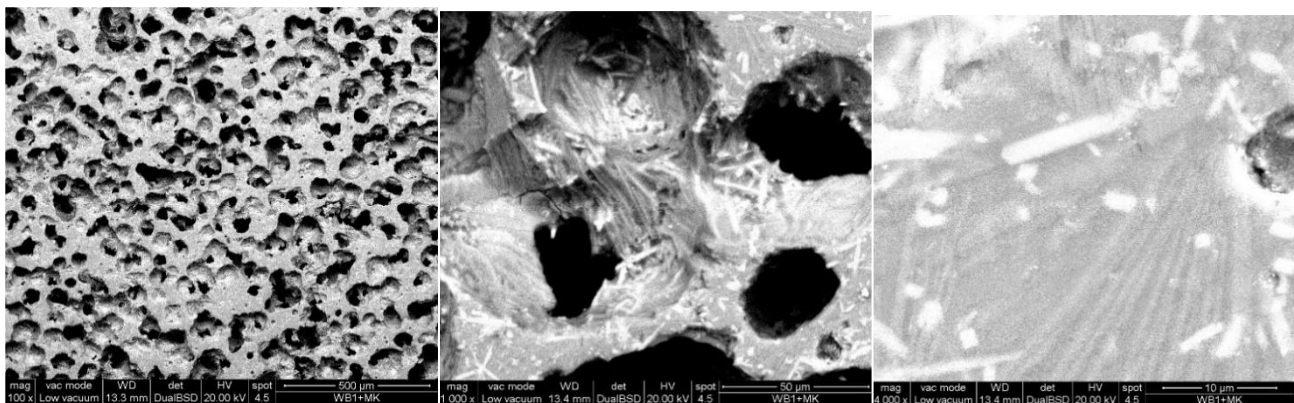


Figura 1.4 Micrografie SEM per le pastiglie WB1 a diversi ingrandimenti, 500, 50 e 10 μm .

Si osserva che le pastiglie BR1 e WB1, in cui vi è stata maggiore compensazione di silice da parte del silicone, risultano schiumate, in particolare si vedono delle porosità interconnesse più grandi nella foto di BR1 e una porosità aperta più omogenea, ma piccola, nella foto di WB1. Per entrambi i tipi di vetroceramico si è confermata l'applicazione come schiuma, tuttavia, per motivi di bioattività, è necessaria la presenza di porosità aperte con canale di interconnessione di almeno 100 μm . Si è pensato quindi di favorire lo schiumaggio dei campioni aggiungendo alla formulazione polvere di vetro+MK del carbonio sotto forma di grafite, in percentuale pari al 5, 10 e 20% rispetto al peso totale del silicone. Ciò sarà discusso nel capitolo 3.

In Figura 1.5 sono riportate le micrografie per le pastiglie realizzate per la tipologie di filler vetroso variante BR, in particolare i campioni BR, BR1 senza MK e BR2 senza MK.

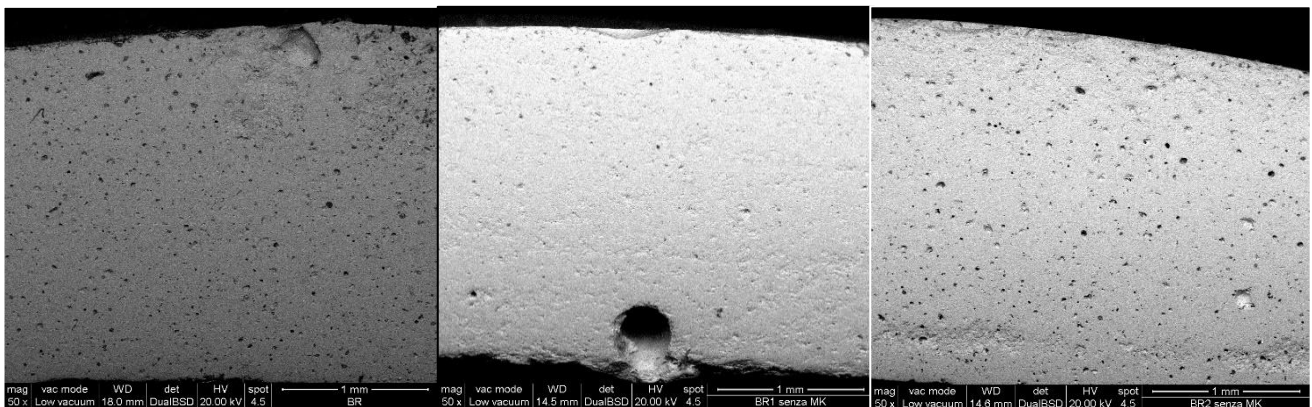


Figura 1.5 Micrografie SEM per le pastiglie BR, BR1 senza MK e BR2 senza MK a 1 mm.

I campioni BR, BR1 senza MK e BR 2 senza MK non presentano elevata porosità, per l'assenza del silicone che, degradandosi durante il trattamento termico, libera carbonio, poi ossidato a CO_2 ; ecco spiegata la formazione dei pori.

In Figura 1.6 sono riportate le micrografie per le pastiglie realizzate per la tipologie di filler vetroso variante WB, in particolare i campioni WB, WB1 senza MK e WB2 senza MK.

Nemmeno i campioni con filler WB, WB1 senza MK si prestano ad essere formati come schiume bioattive, perché mostrano, rispettivamente, porosità chiuse o porosità aperte troppo piccole. Nel caso di WB2 senza MK, si osservano porosità aperte e grandi, ma, come verrà discusso in seguito nel paragrafo §1.2.3, dall'analisi XRD si rileva la presenza di fasi cristalline sbagliate per l'assenza di compensazione di silice da parte del silicone.

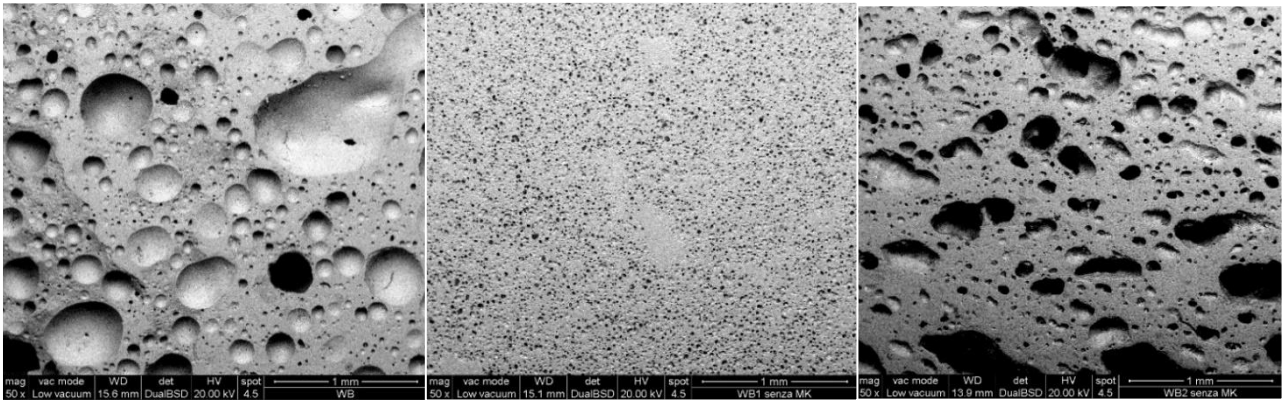


Figura 1.6 Micrografie SEM per le pastiglie WB, WB1 senza MK e WB2 senza MK a 1 mm.

In Figura 1.7 si osservano le micrografie SEM per la pastiglia WB2 a diversi ingrandimenti

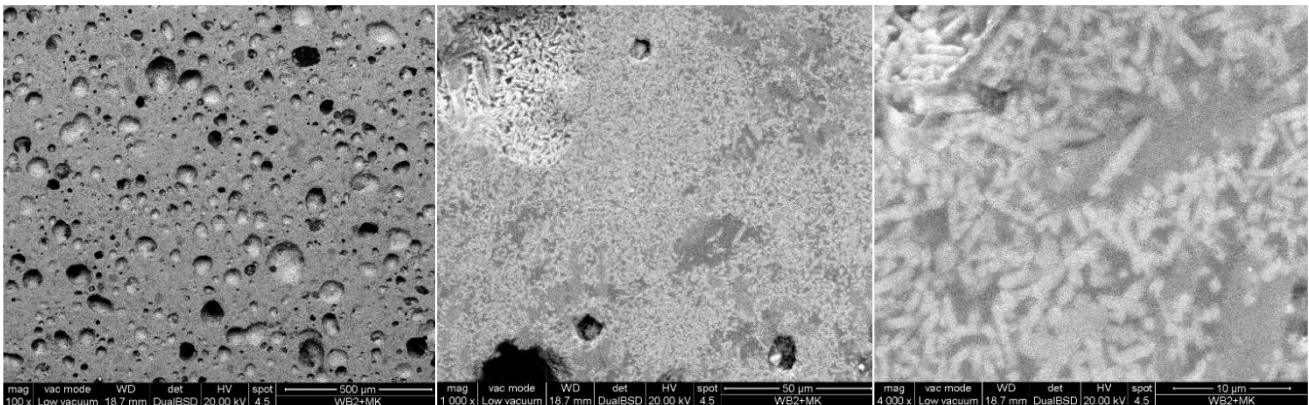


Figura 1.7 Micrografie SEM per le pastiglie WB2 a diversi ingrandimenti, 500, 50 e 10 µm.

Anche tale campione non risulta idoneo ad essere schiumato, i pori aperti infatti non sono molti.

2.2.3 Analisi XRD

Per tutte le composizioni testate, i campioni sono stati caratterizzati mediante analisi XRD (diffrattometria a raggi x) al fine di identificarne le fasi cristalline presenti. In particolare ciò che ci si aspetta è ritrovare le fasi cristalline di riferimento nelle pastiglie con filler vetrosi deficitari in silice e polimero preceramico e individuarne invece di "sbagliate" nei sistemi che non presentano MK (BR1 senza MK, BR2 senza MK, WB1 senza MK e WB2 senza MK), dimostrando così l'efficienza del sistema di compensazione con il silicone.

Di seguito, in Figura 1.8 e 1.9, sono riportati grafici XRD per il sistema BR.

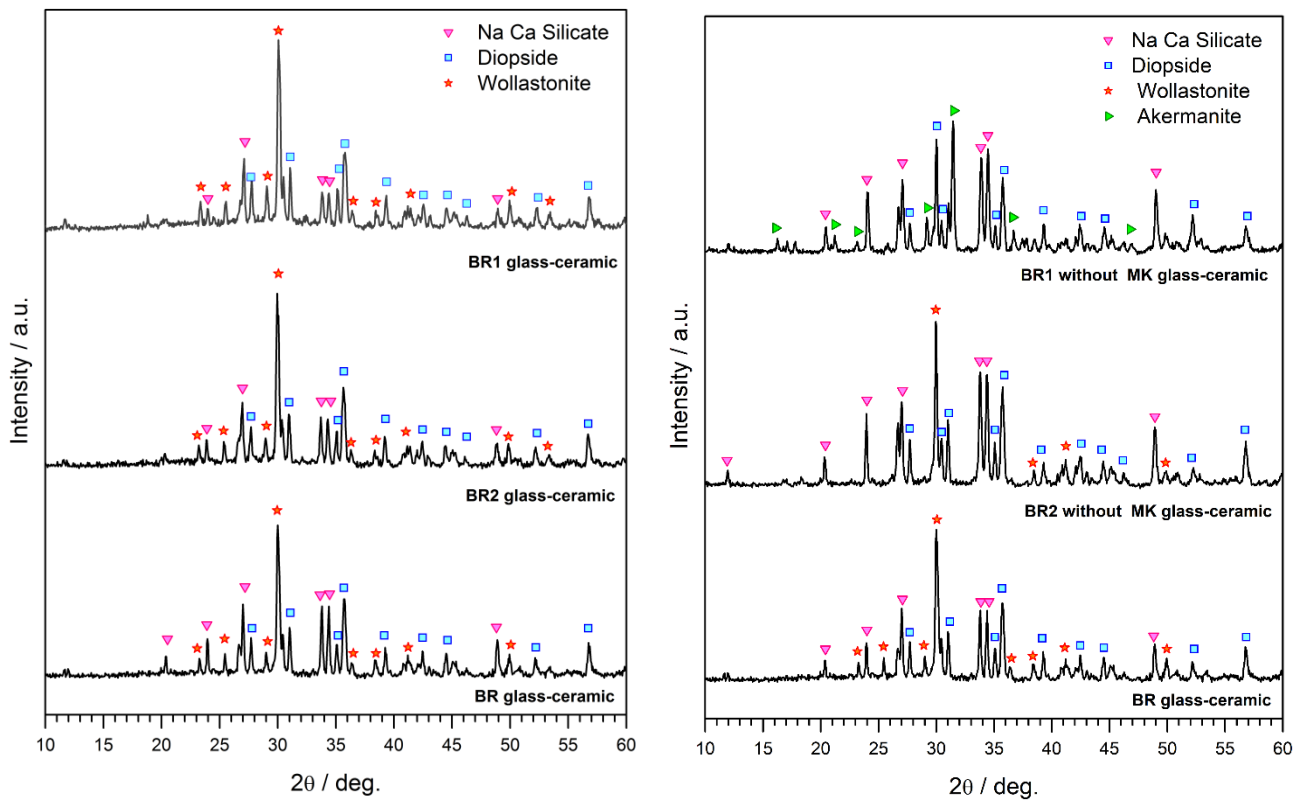


Figura 1.8 Spettro XRD per le pastiglie BR, a sinistra per il sistema con compensazione di silice e a destra senza.

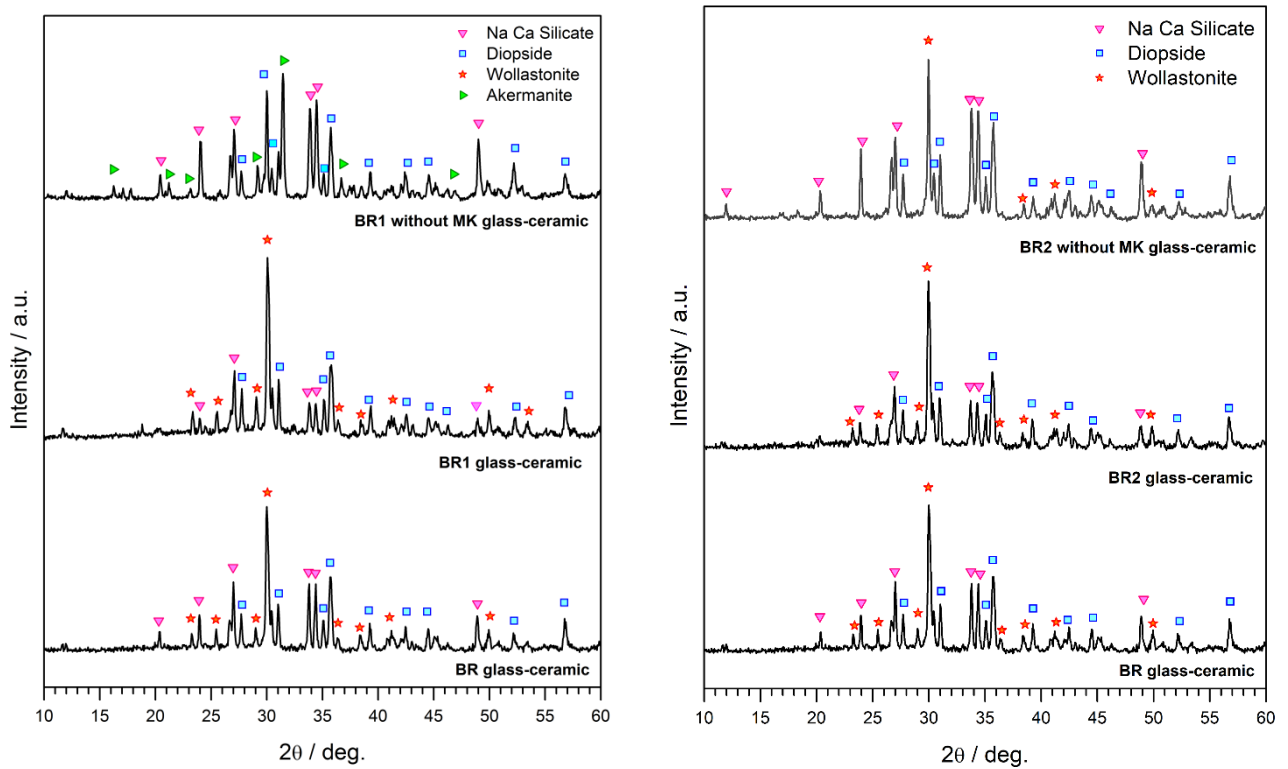


Figura 1.9 Spettro XRD per le pastiglie BR, a sinistra per le varianti 1 e a destra per quelle 2.

Dal confronto tra il campione BR e le due varianti con compensazione di silice BR1 e BR2, si osserva che le fasi cristalline identificate per tutte e tre le pastiglie sono diopside $\text{Ca}_{0,8}\text{Mg}_{1,2}(\text{SiO}_3)_2$ (PDF#760236), silicato di calcio e sodio $\text{Na}_{15,78}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{12})$ (PDF#781650), wollastonite CaSiO_3 (PDF#731110). In particolare, le varianti con compensazione risultano più cristallizzate, infatti i picchi di diffrazione sono più alti. Invece nel campione in cui vi è stata maggiore sottrazione di silice senza la compensazione di MK (BR1 senza MK), sono state ottenute delle fasi sbagliate, infatti nel grafico non si osserva la presenza di wollastonite, ma di akermanite $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ (PDF#870051), oltre a diopside e silicato di calcio e sodio.

Per il sistema con calcio (campioni WB), sono state prese come riferimento le fasi cristalline individuate nell'articolo[28]: wollastonite CaSiO_3 e borato di calcio CaB_2O_4 , dei quali è stata dimostrata la biocompatibilità e bioattività.

Di seguito, Figure 1.10 e 1.11 sono riportati grafici XRD per il sistema WB.

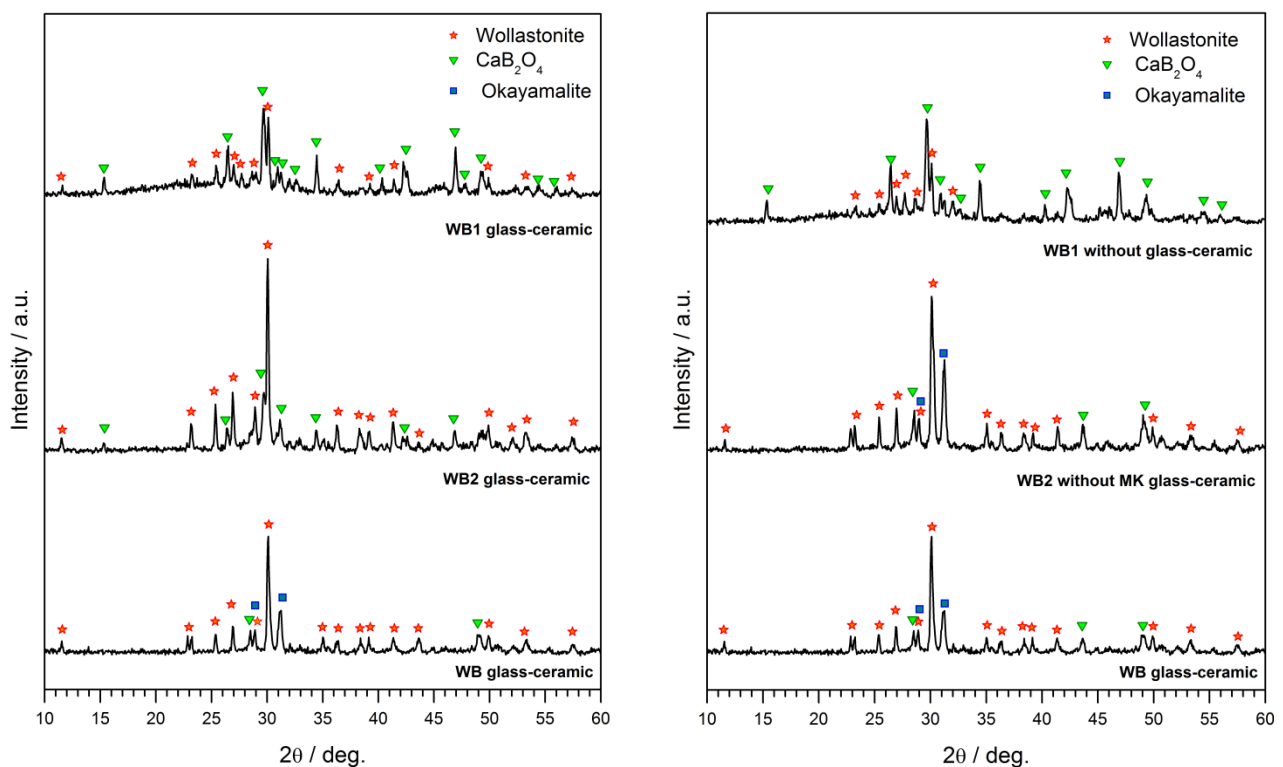


Figura 1.10 Spettro XRD per le pastiglie WB, *s sinistra per il sistema con compensazione di silice e a destra senza.*

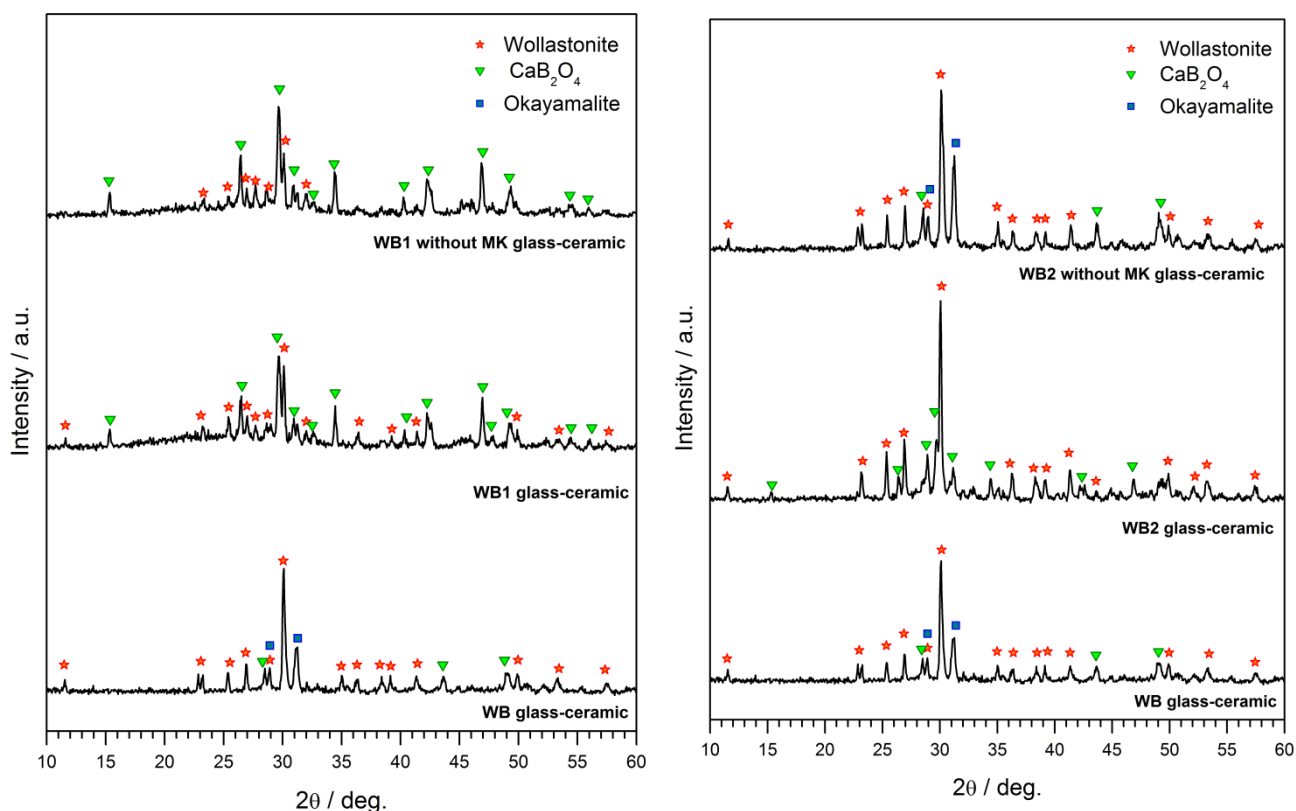


Figura 1.11 Spettro XRD per le pastiglie WB, a sinistra per le varianti 1 e a destra per quelle 2.

Nello spettro del campione WB si osserva la presenza di due picchi che corrispondono all'okayamalite $\text{Ca}_2\text{SiB}_2\text{O}_7$, non individuati nell'articolo citato. Mancando però un riferimento per tale fase cristallina nei database del programma *Match!*, si è utilizzato quello per l'akermanite (PDF#831815). Sia l'okayamalite che l'akermanite infatti fanno parte di un gruppo di materiali chiamati meliliti, caratterizzati da una particolare struttura cristallina rappresentata in Figura 1.12. La formula generale delle meliliti è $\text{A}_2\text{B}(\text{T}_2\text{O}_7)$, dove A è il sito ottaedrico occupato in generale da ioni bivalenti, Ca^{2+} nel caso dell'okayamalite, interposti tra due strati di formula generale $(\text{BT}_2\text{O}_7)^{2-}$, B è il sito tetraedrico, che nel caso dell'okayamalite ospita il catione Si^{4+} , e T è il sito dove avviene la compensazione di carica, occupato da ioni B^{3+} nel caso in esame.

La presenza inaspettata dell'okayamalite può essere dovuta alle diverse modalità di trattamento di sinterizzazione effettuato in questa tesi rispetto a quello del articolo, in cui vi era stato un attento controllo agli stadi di nucleazione ed accrescimento mediante il mantenimento di due ore alla temperatura di transizione vetrosa e di due ore ad ognuna delle temperature di cristallizzazione, individuate dall'analisi DTA.

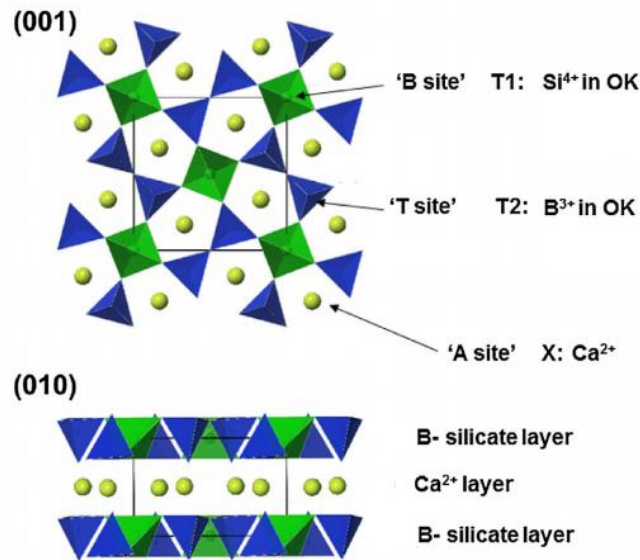


Figura 1.12 *Struttura cristallina delle meliliti [29].*

Le altre fasi cristalline individuate per il campione WB sono wollastonite CaSiO_3 (PDF#840655) e borato di calcio CaB_2O_4 (PDF#831815).

Nel caso della pastiglia in cui vi è stata minor compensazione con il polimero preceramico (WB2), le fasi cristalline identificate corrispondono tutte a quelle dell'articolo: wollastonite CaSiO_3 (PDF#270088) e borato di calcio CaB_2O_4 (PDF#320155). Anzi, dallo spettro si nota che il picco a 2θ pari a 30, caratteristico della wollastonite, risulta più alto, segno di una maggior cristallizzazione. Senza compensazione, invece, (campione WB2 senza MK), ricompare la fase cristallina okayamalite.

Confrontando poi i campioni WB1 e WB1 senza MK si osserva che, senza la compensazione di silice, aumenta la presenza di fase boratica (PDF#320155) rispetto a quella di wollastonite (PDF#751396).

2.2.4 Test di bioattività

Il vetroceramico di composizione WB2+MK è stato sottoposto al test in vitro di bioattività. La procedura di preparazione dei campioni è stata la stessa delle pastiglie, con alcune differenze di seguito spiegate. Il vetro infatti è stato fuso su un crogiolo in platino per evitarne la contaminazione con l'allumina, successivamente colato e temprato all'aria come nel caso precedente. Mediante dispersione in isopropanolo, è stata sintetizzata una soluzione contenente MK e polvere di vetro macinata per 1 ora a 360 rpm e setacciata con maglie di apertura di 38 μm . La miscela è stata poi essiccata per una notte a 60°C al fine di completare l'evaporazione del solvente. Dopo tale trattamento, la miscela si presentava sotto forma di frammenti solidi, successivamente polverizzati

in un mulino a palle a 350 rpm per mezz'ora. Le pastiglie sono state realizzate mediante pressa a freddo partendo da 0,3 grammi di polvere ed utilizzando uno stampo con 13 mm di diametro. I campioni sono stati ceramizzati a 900°C per 1 ora con una rampa di 2°C/min, per il trattamento termico è stato utilizzato come supporto un crogiolo in platino. Rispetto alla preparazione delle pastiglie precedenti, è stata necessaria una più attenta pulizia dei recipienti utilizzati (giare e setaccio) e l'utilizzo di un forno dedicato solo a materiali bioceramici, al fine di evitare la contaminazione e l'insuccesso dei successivi test di bioattività.

Il dipartimento di Biologia dell'Università di Padova ha poi eseguito i suddetti test mediante il saggio di proliferazione con MTT, i cui risultati sono riportati nel grafico di Figura 1.13. I campioni sono stati sterilizzati in autoclave per 20 minuti a 121°C e seminati con fibroblasti umani ad una densità di 2×10^4 celle/pezzo in cDMEM. Il tasso di proliferazione delle celle è stato valutato dopo 1, 3, 7 e 14 giorni dalla semina. Come riferimento per l'analisi è stato utilizzato il tcp (*tissue culture polystyren*).

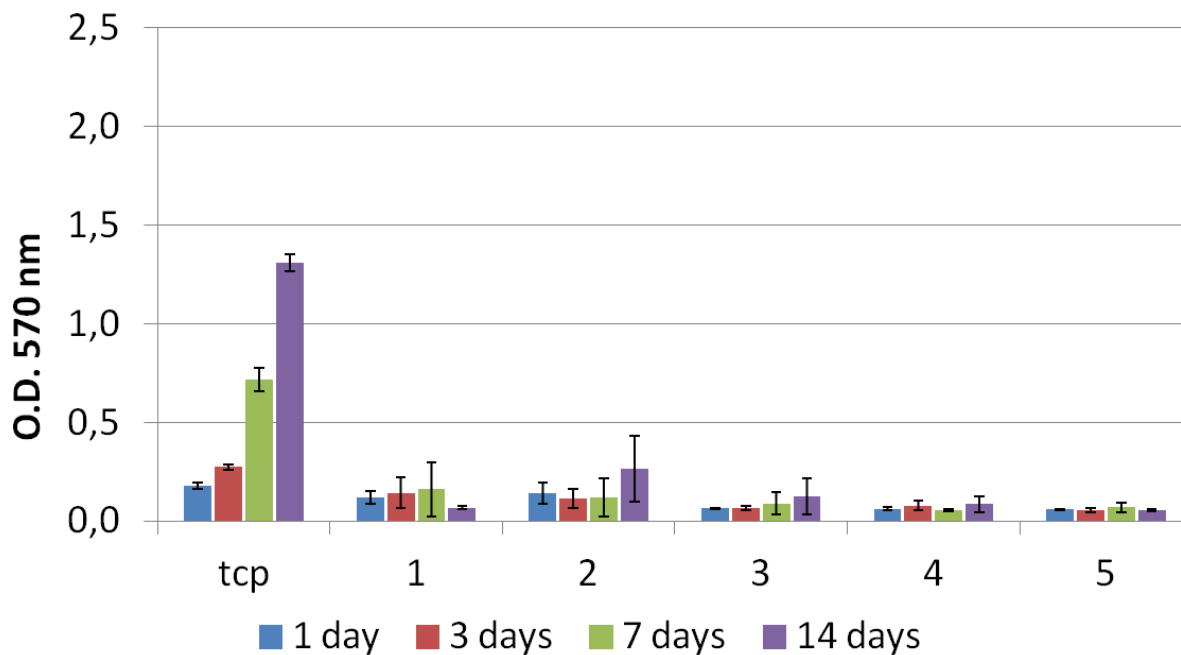


Figura 1.13 Saggio MTT per i seguenti campioni: 1) $Ca_2Zn_{0,83}B_{0,33}Si_{1,83}O_7$, 2) $Ca_{1,4}Sr_{0,6}Zn_{0,6}Mg_{0,15}B_{0,33}Si_{1,75}O_7$, 3) $Ca_{1,4}Sr_{0,6}Zn_{0,51}Mg_{0,15}B_{0,66}Si_{1,33}O_7$, 4) WB2 e 5) $Ca_2ZnSi_2O_7$.

Nel grafico sono riportati i risultati di altri campioni, oltre a quelli di composizione WB2+MK (campione 4). In particolare il campione denominato 1 rappresenta una soluzione solida di hardistonite $Ca_2Zn_{0,83}B_{0,33}Si_{1,83}O_7$, sintetizzata da E. Bernardo et al. [29] presso l'università di Padova. A causa della presenza di borato di calcio, identificato come una delle fasi cristalline mediante analisi XRD, vi è un eccessivo rilascio di ioni di boro che rendono il materiale tossico; la proliferazione dei fibroblasti infatti inizialmente aumenta, ma al giorno 14 cala. Il campione 2 è la

soluzione del caso precedente in cui però sono stati aggiunti stronzio e magnesio, ottenendo il composto di formula $\text{Ca}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Zn}_{0,6}\text{Mg}_{0,15}\text{B}_{0,33}\text{Si}_{1,75}\text{O}_7$. Grazie alla presenza di due elementi aggiunti e alla mancanza di fase boratica, i campioni risultano bioattivi: la proliferazione è aumentata a 14 giorni dalla seminazione. Il campione 3, di formula $\text{Ca}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Zn}_{0,51}\text{Mg}_{0,15}\text{B}_{0,66}\text{Si}_{1,33}\text{O}_7$, risulta bioattivo, ma meno del 2 per la probabile presenza di borato in fase vetrosa. Il campione 4 denominato WB2, di interesse per questa tesi, risulta essere inerte, ma comunque biocompatibile, infatti non si ha un calo nella proliferazione delle cellule esaminate nel test. La sua bioattività risulta invece confrontabile con quella del successivo campione 5, l'hardistonite $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$, considerato dalla letteratura un materiale bioattivo a lungo termine. La non bioattività riscontrata per il campione WB2+MK è probabilmente dovuta al rilascio di boro, che risulta comunque controllato grazie alla presenza dell'MK. Si deve considerare anche il limitato numero di giorni presi in esame nel test. Nelle sperimentazioni successive si dovrà dunque approfondire tale tematica e svolgere magari test di biocompatibilità che monitorino l'andamento della proliferazione dei fibroblasti per tempi più lunghi di 14 giorni.

Capitolo 3

Applicazioni a schiume vetroceramiche

In questo capitolo vengono presentate le sperimentazioni effettuate per la prima delle applicazioni a cui si è pensato osservando alcune pastiglie realizzate secondo la procedura descritta nel capitolo precedente, ossia la formatura mediante schiumatura dei campioni BR1 e WB1. Al fine di ottenere schiume con porosità aperta omogenea e di dimensione adeguata per la bioattività, si è corretta la formulazione aggiungendo il 5, 10 e 20% ponderale, rispetto alla quantità totale di polimero preceramico, di carbonio, sotto forma di polvere di grafite. Per i campioni meglio schiumati, WB1+20% di carbonio, è stata misurata la densità ed eseguita la prova meccanica di compressione.

3.1 Tecnologie di realizzazione di scaffold bioceramici

La più semplice tra tutte le tecniche per generare strutture porose è la realizzazione di schiume tramite sinterizzazione di una miscela di polveri in cui sono stati aggiunti agenti porogeni o filler specifici che, bruciando durante il trattamento termico, formano gas che rimane intrappolato nel manufatto e genera così i pori; tra questi filler vi sono ad esempio composti idrati o polimeri preceramici. Un altro metodo di produzione di scaffold è quello denominato gel-casting che consiste in un'iniziale gelificazione della miscela, fatta poi schiumare mediante agitazione, e in un successivo trattamento di sinterizzazione sopra i 1300°C. È possibile ottenere queste strutture anche tramite replica: una schiuma poliuretana viene immersa in uno *slurry* ceramico sottovuoto, cosicché questa penetri nei pori della schiuma, e successivamente il tutto viene trattato termicamente a 200-300°C così da eliminare la componente organica (processo di *debinding*); infine la schiuma viene sinterizzata a circa 1350°C [11]. In alternativa è possibile realizzare scaffold con macroporosità mediante diversi tipi di stampa *Additive Manufacturing (AD)*, che consiste nel fabbricare oggetti, molto velocemente e facilmente, aggiungendo materiale strato per strato seguendo le indicazioni fornite da un modello virtuale 3D della geometria che si vuole riprodurre. Tra tutte le tecniche AD si possono citare la *Stereolitografia*, la *Direct Ink Writing* o *Robocasting* e la *Powder-3D Printing*. Di ciò si discuterà nel Capitolo 4; in questo capitolo verranno descritte invece le sperimentazioni effettuate applicando la tecnica di sinterizzazione delle polveri integrata alla tecnologia PDC.

3.2 Realizzazioni di schiume

Come anticipato nel capitolo precedente, i campioni BR1 e WB1, data l'elevata porosità aperta osservata, si prestano ad essere sviluppati come schiume bioattive, dopo aver aumentato la percentuale di porosità aperta e la loro dimensione. Ciò è stato fatto aggiungendo alla composizione del carbonio, sotto forma di grafite, in percentuale pari al 5%, 10% o 20% rispetto al peso totale del silicone MK.

3.2.1 Procedura sperimentale

La procedura seguita per la preparazione della miscela per le schiume è la stessa utilizzata per le pastiglie, con la differenza dell'aggiunta di carbonio:

- sintesi del vetro tramite colata da 1300°C, per il sistema BR, e 1100°C, per quello WB, e successiva tempra all'aria,
- macinazione delle polveri di vetro,
- dispersione del polimero preceramico MK in isopropanolo,
- aggiunta di polvere di grafite alla miscela,
- aggiunta dei filler vetrosi sotto forma di polvere di vetro.

Le quantità di materiale utilizzato sono riportate in Tabella 3.1.

Tabella 3.1 *Quantità di filler vetroso, polimero preceramico MK e di polvere di grafite utilizzati per la realizzazione di schiume BR1 e WB1.*

	Filler vetroso [g]	MK [g]	Carbonio [g]
5% C	10	1,785	0,089
10% C	10	1,785	0,179
20% C	10	1,785	0,357

Inizialmente la miscelazione era stata eseguita direttamente sul mortaio mescolando le polveri a mano e aggiungendo solo qualche goccia di isopropanolo con la pipetta, ma per una migliore dispersione della polvere di carbone si è poi optato per l'utilizzo di un quantitativo superiore di isopropanolo e della miscelazione magnetica.

La soluzione, costituita da MK, carbonio aggiunto e filler vetrosi, è stata quindi posizionata su un agitatore magnetico per 10 minuti e successivamente essiccata a 60°C per tutta la notte. Dopo tale trattamento la miscela si presentava sotto forma di frammenti solidi, successivamente polverizzati in un mulino a palle a 350 rpm per mezz'ora.

Le polveri ottenute sono state pressate a freddo a 30 kPa per 30 secondi in uno stampo cilindrico di acciaio; si sono realizzati campioni di circa 1 grammo, 16,5 mm di diametro e 3 di spessore, sinterizzati poi in forno mediante il mantenimento a 900°C per un'ora con rampa di riscaldamento di 2 °C/min.

3.2.2 Risultati

Si è osservato che le schiume in materiale BR1 non presentano la porosità aspettata, anzi visivamente non ci sono evidenti miglioramenti con l'aggiunta di carbonio, nemmeno nella variante col 20%, rispetto ai campioni iniziali (Figura 3.1).

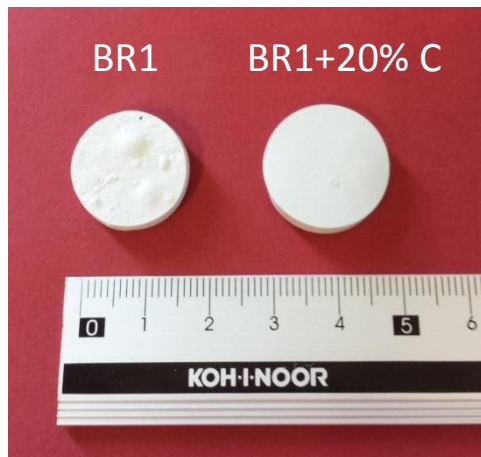


Figura 3.1 Pastiglie BR1 e BR1 con l'aggiunta del 20% di carbonio.

Si è tentato anche di cambiare il polimero preceramico, utilizzando il Silres[®] H44, un silicone con un contenuto intrinseco di carbonio superiore all'MK ma stessa resa, senza ottenere però nessun miglioramento.

Un metodo alternativo per aumentare la porosità aperta sarebbe quello di utilizzare filler polimerici sacrificali. Ad esempio Shibuya et al.[30] hanno utilizzato come filler biglie di PMMA, eliminate poi con un trattamento a 400°C. In questo modo è stato possibile ottenere porosità aperta distribuita omogeneamente, dato che il diametro delle biglie è noto e costante. Tuttavia tale metodo non risulta essere conveniente quanto quello di aggiungere direttamente carbonio in fase di miscelazione (l'aggiunta di biglie di PMMA richiede infatti un'attenta e lunga omogeneizzazione), dunque in questa tesi non è stato sperimentato.

I campioni WB1 risultano invece molto porosi, come si vede dalla foto 3.2 in cui vengono confrontate le pastiglie senza l'aggiunta di carbonio e col 20% di carbonio aggiunto.

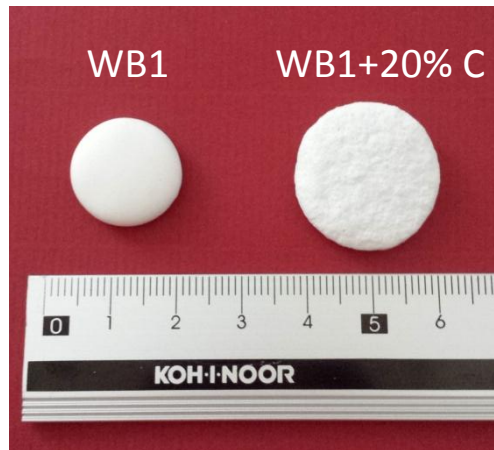


Figura 3.2 Pastiglie WB1 e WB1 con l'aggiunta del 20% di carbonio.

Per la schiuma meglio riuscita, WB1 con il 20% di carbonio aggiunto, è stata misurata la densità ed eseguita la prova di compressione su cubetti con questa formulazione, ricavati però da cilindretti con altezza doppia rispetto alle pastiglie di cui si è parlato in questo paragrafo, si è infatti partiti da quantità di materiale pari a 2 grammi; nella foto 3.3 si osserva uno dei provini caratterizzati in seguito anche dal punto di vista meccanico.

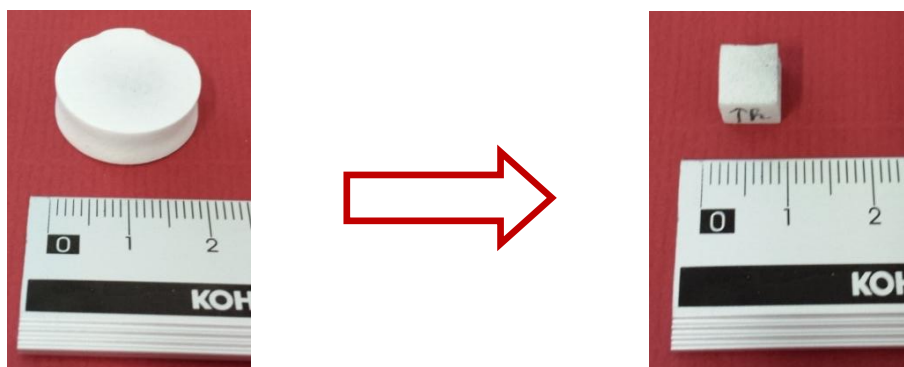


Figura 3.3 A sinistra cilindretto sinterizzato con formulazione WB1+20%C, a destra uno dei 4 cubetti da esso ricavati.

Nel paragrafo §3.2 sono presentante le caratterizzazioni effettuate.

3.3 Caratterizzazione

3.3.1 Misura dei diametri

Nella Tabella 3.2 sono riportati i diametri medi misurati per i diversi tentavi di realizzazione di schiume con filler BR1 e WB1.

Tabella 3.2 *Diametro delle diverse pastiglie realizzate, misurate con il calibro.*

	BR1	BR1+5%	BR1+10%	BR1+20%	BR1+H44	WB1	WB1+20%
D_m [mm]	18,51	17,91	18,44	19,88	16,16	16,71	19,88

Dai risultati si conferma ciò che era stato già osservato nel sottoparagrafo §3.1.2: l'aggiunta di carbonio, anche in percentuale considerevole del 20% rispetto al peso dell'MK, non migliora lo schiumaggio del campione BR1. Al contrario, le schiume WB1+20% di carbonio presentano, dopo sinterizzazione, un'espansione di circa il 21% che, confrontata con il 1,3% osservato per la pastiglia WB1, rappresenta un buon punto di partenza per le sperimentazioni che seguiranno questa tesi.

3.3.2 Microscopio ottico

Di seguito sono riportate le foto scattate al microscopio delle schiume BR1 e WB1 con l'aggiunta del 20% di carbonio, Figura, rispettivamente, 3.4 e 3.5. Come già notato in precedenza, il campione BR1 non sembra particolarmente migliorato, le porosità aperte non sono molte, nè sono caratterizzate da interconnessioni sufficientemente grandi.

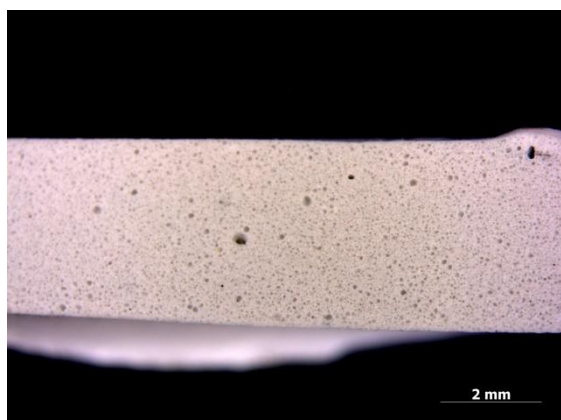


Figura 3.4 *Micrografie al microscopio ottico per la schiuma BR1+20% C a 2 mm e 500 µm.*

Al contrario, il campione WB1 presenta porosità omogenea e interconnessioni sufficientemente grandi (di almeno 100 μm).

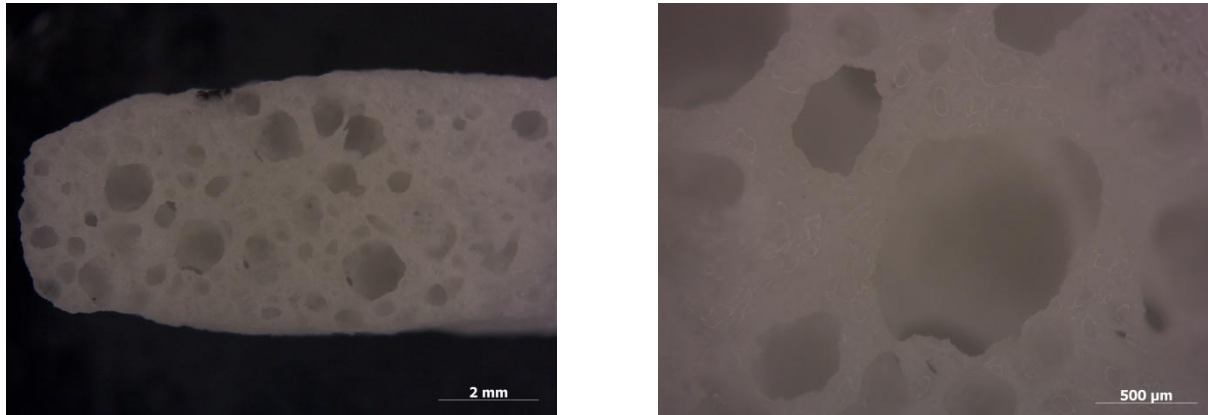


Figura 3.5 Micrografie al microscopio ottico per la schiuma WB1+20% C a 2 mm e 500 μm .

Nelle micrografie dei cubetti, prima di essere sottoposti a prova di compressione, con composizione WB1+20% di carbonio (Figura 3.6), si osserva la presenza di una macroporosità non ben distribuita nella maggior parte dei provini, dunque si prevede una certa dispersione nei valori di densità misurata e in quelli di sforzo massimo di compressione, motivo per cui è stata fatta la media su più prove, come precisato nel sottoparagrafo § 3.2.3.

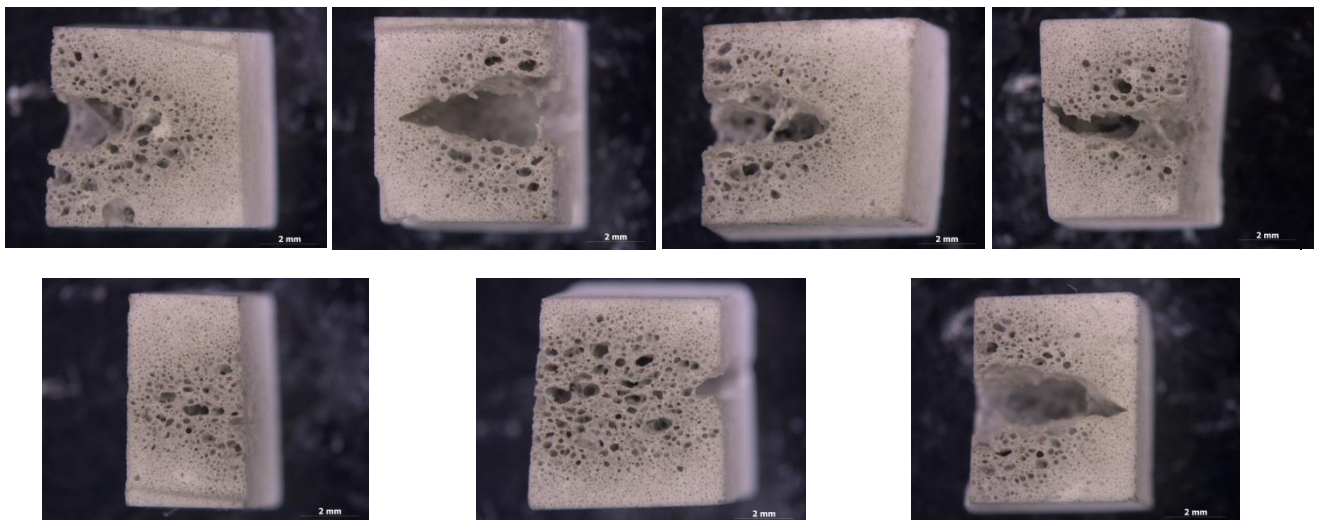


Figura 3.4 Micrografie al microscopio ottico per i 7 cubetti con composizione WB1+20% C.

3.3.4 Misura di densità e prove meccaniche per i campioni WB1

Per i 7 cubetti con composizione WB1+20% di carbonio sono state misurate la densità e lo sforzo massimo di compressione.

In particolare, per ogni provino sono stati misurati tre valori di densità:

-densità geometrica ρ_{geom} , calcolata come rapporto tra la massa misurata di ogni singolo cubetto e il volume totale (solido + pori) o geometrico, definito come prodotto tra le dimensioni $a*b*c$ (ottenute con il calibro);

-densità apparente ρ_{app} , definita rispetto al volume privato dei pori aperti e misurata sui provini integri con un picnometro ad elio (*AccuPyc 1330, Micromeritics, Norcross, GA*);

-densità reale ρ_{true} , definita solo rispetto al volume occupato dal solido (escludendo quindi ogni tipo di porosità) e misurata sui campioni macinati mediante il picnometro ad elio.

Risolvendo il seguente sistema [3.1] di due equazioni è possibile ricavare le due incognite porosità aperta indicata come P_{aperta} e quella chiusa P_{chiusa} :

$$\begin{cases} \rho_{true} * (1 - P_{aperta} - P_{chiusa}) = \rho_{geom} \\ \rho_{app} * (1 - P_{aperta}) = \rho_{geom} \end{cases} \quad [3.1]$$

I risultati sono riportati in Tabella 3.3.

Tabella 3.3 Misura della densità geometrica ρ_{geom} , apparente ρ_{app} e reale ρ_{true} , valori calcolati della percentuale di porosità aperta e totale, sforzo massimo di resistenza alla compressione σ_c e indice di prestazione σ_c/ρ (densità geometrica) mediati sui valori registrati per 7 schiume con composizione WB1+20%C.

	ρ_{geom} [g/cm ³]	ρ_{app} [g/cm ³]	ρ_{true} [g/cm ³]	$P_{aperta}\%$	$P_{tot}\%$	σ_c [MPa]	σ_c/ρ
WB1	0,69±0,09	2,25±0,18	2,64±0,22	69,3±2,13	73,9±3,38	9,93±4,68	14,26±6,67

I valori di densità geometrica risultano inferiori alle altre due misurate, perché sono state calcolate su un volume più grande, comprensivo anche della porosità. Si osserva che la porosità aperta e totale sono pari a, rispettivamente, circa il 70% e 74%, un ottimo risultato in linea con la letteratura [11,11, 24-26, 56-59].

Le prove meccaniche sono state eseguite con una macchina modello *Instron 1121 UTM* (*Instron, Danvers, MA*) che, nella configurazione per le prove di compressione, utilizza due piatti in acciaio, uno mobile e l'altro fisso dove si dispone il campione, come mostrato in Figura 3.5.

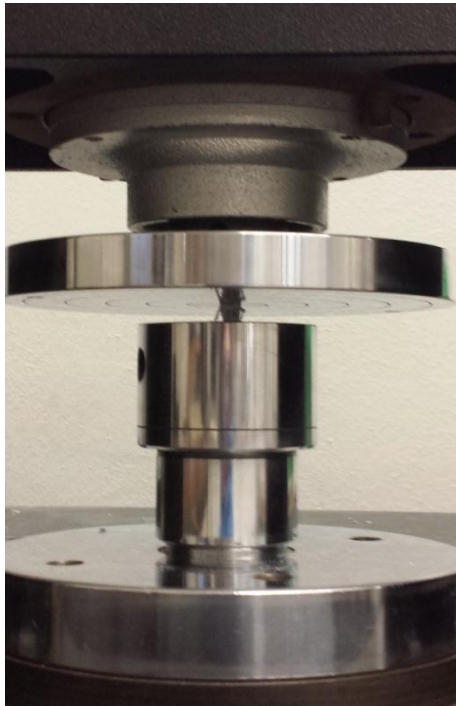


Figura 3.5 Configurazione della macchina per la prova a compressione.

La macchina fornisce una curva con la corsa nell'asse delle ascisse e la forza applicata in quella delle ordinate, da cui è possibile ricavare lo sforzo massimo di resistenza alla compressione come:

$$\sigma_{MAX} = \frac{F_{max}}{A} \quad [3.2]$$

dove A indica l'area della faccia del provino su cui è applicato il carico.

Dai risultati nella penultima colonna della Tabella 3.3, si osserva che il valore medio di sforzo di rottura è pari a circa 10 MP, dato molto positivo se confrontato con i valori richiesti per *scaffold* utilizzati nella rigenerazione ossea (2÷12 MPa). Tale dato è in linea con la letteratura, se confrontato ad esempio con schiume contenenti wollastonite e diopside realizzati, presso i laboratori di Padova, partendo da silicone H62C, filler e il 33% in peso di fase vetrosa ($\sigma_c \sim 6,1$ MPa) [25].

Confrontando la resistenza a compressione con la densità del campione attraverso un indice di prestazione definito come rapporto tra lo sforzo massimo a compressione e la densità di bulk (σ_c/ρ), si nota che il valore ricavato per le schiume WB1, pari a circa 15, rappresenta un risultato molto buono. In particolare il dato è più elevato di quelli registrati in altri lavori sperimentali eseguiti da dal gruppo di ricerca padovano, i cui valori vanno da 2 a 8 (ad esempio per le schiume W-D sopra nominate era stato ottenuto un indice pari a 7,8) [11, 24-26, 56-59].

3.3.5 Analisi al SEM

Per completezza le schiume WB1 e BR1 (secondo la formulazione che ha previsto l'aggiunta del 20% in peso di polvere di carbonio) sono state caratterizzate anche al SEM; in Figura 3.6 e 3.7 si possono osservare le micrografie ottenute.

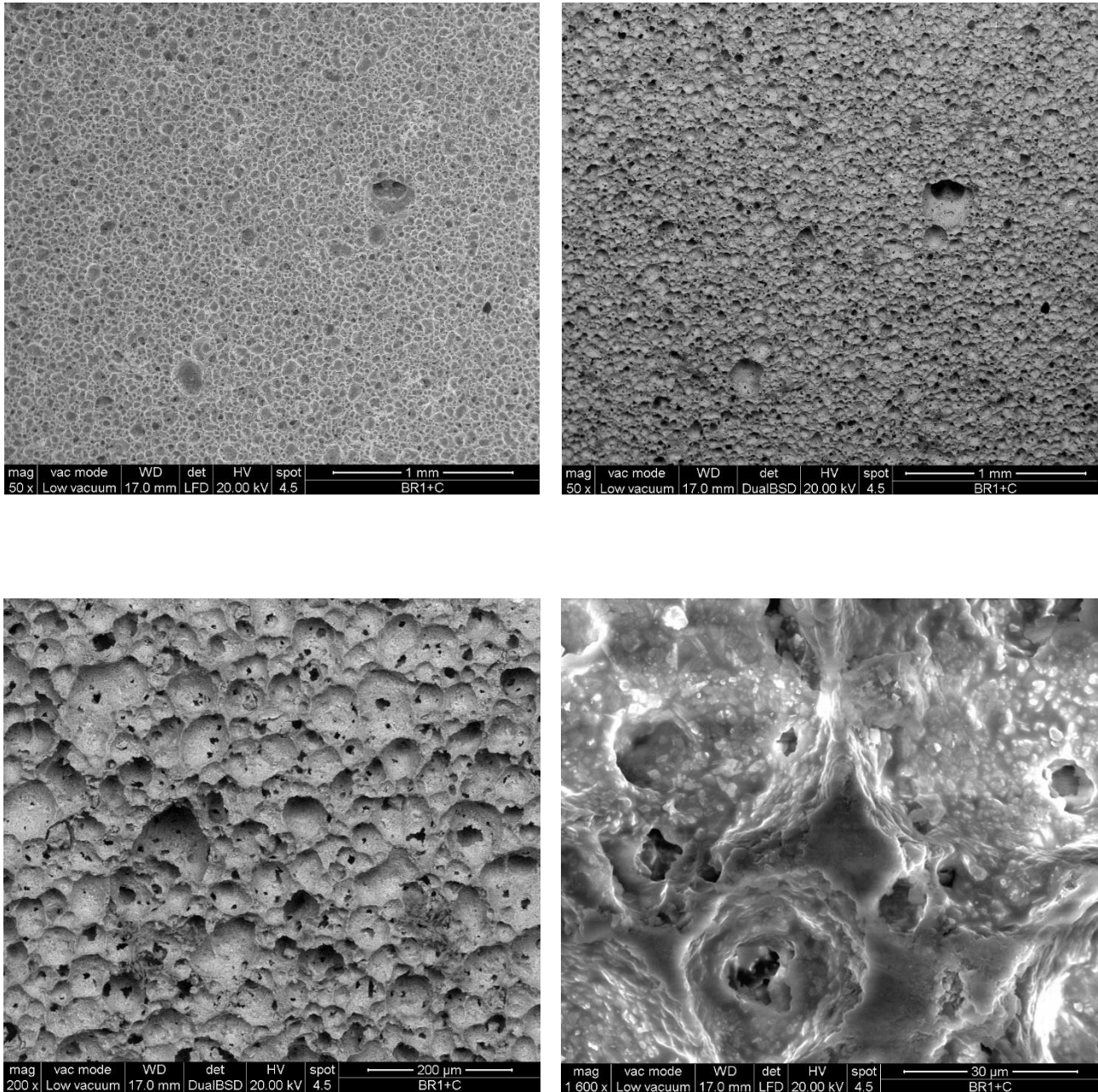


Figura 3.6 Micrografie al SEM per la schiuma BR1 a diversi ingrandimenti.

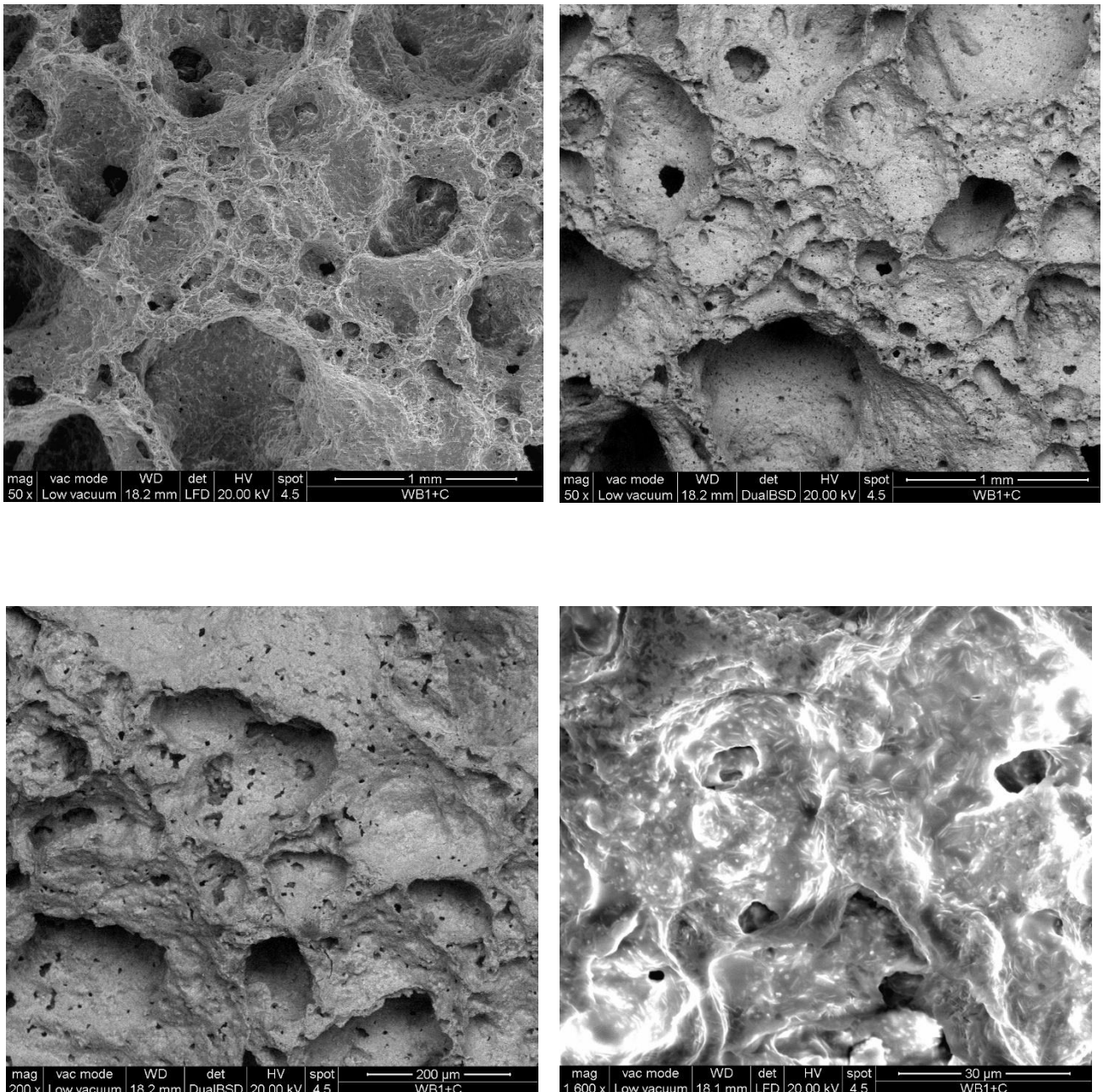


Figura 3.7 Micrografie al SEM per la schiuma WB1 a diversi ingrandimenti.

Dalle immagini si nota che la schiuma BR1 presenta porosità piccole e in prevalenza chiuse, ma molto distribuite molto omogeneamente. Al contrario quella WB1 è caratterizzata da pori aperti grandi ma dalla forma irregolare. A differenza di quanto affermato in precedenza, è possibile sfruttare le schiume BR1 nel campo biologico come *scaffold* per la rigenerazione ossea, nonostante le interconnessioni tra le porosità siano inferiori ai 100 μm; ciò può essere fatto utilizzando la formulazione BR1+20% C per realizzare delle strutture a porosità gerarchica, in cui dunque si

sovrapponga alle microporosità caratteristiche del materiale, delle macroporosità disegnate tramite la stampa 3D ad esempio [31,32]. Alla luce di questi nuovi accorgimenti sono state eseguite delle prove di caratterizzazione della densità e della resistenza a compressione anche per i campioni BR1.

3.3.6 Misura di densità e prove meccaniche per BR1

Secondo la procedura giú seguita per caratterizzare i campioni WB1, sono state misurate la densità tramite picnometro e la resistenza a compressione di alcuni cubetti con composizione BR1+20% C; i risultati sono riportati in Tabella 3.4.

Tabella 3.4 Misura della densità geometrica ρ_{geom} , apparente ρ_{app} e reale ρ_{true} , valori calcolati della percentuale di porosità aperta e totale, sforzo massimo di resistenza alla compressione σ_c e indice di prestazione σ_c/ρ (densità geometrica) mediati sui valori registrati per 5 schiume con composizione BR1+20%C.

	ρ_{geom} [g/cm ³]	ρ_{app} [g/cm ³]	ρ_{true} [g/cm ³]	$P_{aperta}\%$	$P_{tot}\%$	σ_c [MPa]	σ_c/ρ
BR1	0,73±0,02	2,22±0,2	2,69±0,01	66,7±3	72,7±0,8	22,58±4,94	30,78±6,86

Si osserva che la porosità totale è pari all'73%, mentre quella aperta è circa del 67%; un buon risultato, di poco inferiore a quello ottenuto per la schiuma WB1 ($P_{tot} \sim 74\%$ e $P_{aperta} \sim 69\%$). I valori registrati sono in linea anche con i dati reperibili in letteratura che si aggirano tra il 60-80% sia per la porosità totale che per quella aperta; ad esempio per le schiume, realizzate presso i laboratori dell'Università di Padova, contenenti akermanite sono stati calcolati valori di porosità totale di circa il 71% per la formulazione senza borax e di circa il 72% per quella con aggiunta di borax

Per quanto riguarda le prove meccaniche, dai risultati nella penultima colonna della Tabella 5.6, si osserva che la resistenza a compressione è pari a circa il 23 MPa, un valore molto elevato se confrontato con lo sforzo di compressione registrato per le schiume WB1 (pari a circa 8MPa) e con i 2÷12 MPa suggeriti come resistenza minima per gli *scaffold* utilizzati nella rigenerazione ossea. Indubbiamente il sistema con filler calcio magnesio silicatici (BR) presenta proprietà meccaniche migliori rispetto a quello WB, ma comunque l'elevato valore di resistenza alla compressione è dovuto ad una percentuale inferiore di porosità e al fatto che i pori osservati, sia nelle micrografie al microscopio ottico che al SEM, sono più piccoli rispetto a quelli presenti nella schiuma WB1.

Confrontando la resistenza a compressione con la densità del campione attraverso un indice di prestazione definito come rapporto tra lo sforzo massimo a compressione e la densità di bulk (σ_c/ρ), si nota che il valore ricavato per le schiume BR1, pari a circa 31, rappresenta un risultato davvero eccezionale; nonostante la presenza di densità geometriche superiori rispetto al sistema WB1 la

resistenza a compressione è talmente alta da favorire queste tipo di materiale anche valutando l'indice di prestazione.

Bisogna però ricordare le problematiche che presentava la schiuma BR1, cioè la presenza di porosità aperte di dimensioni troppo piccole da permettere il passaggio di fluidi corporei (dovrebbe essere di almeno 100µm per poter essere utilizzate in applicazioni biologiche) , e le pastiglie con questa formulazione (basso mantenimento della forma dopo sinterizzazione). Dunque si potrebbero proseguire gli studi sulla formulazione BR1+20% in peso di carbonio per realizzare strutture a porosità gerarchica, in cui alla microporosità caratteristica di questo materiale si sommi quella a livello macro definita dalla stampa 3D. Ovviamente la geometria da riprodurre dovrà essere ottimizzata per farsi che lo *scaffold* mantenga la forma, e dunque le porosità "disegnate" anche dopo i trattamenti termici.

Capitolo 4

Applicazioni a strutture reticolari per stampa 3D

In questo capitolo vengono presentate le principali tecniche di Additive Manufacturing (AM), che prevedono la stampa di un oggetto tramite l'aggiunta di materiale strato per strato, seguendo le indicazioni fornite da un modello virtuale 3D. Tali processi risultano vantaggiosi soprattutto per la versatilità che offrono nella realizzazione di strutture porose, in contrasto con le tradizionali tecnologie di lavorazione che si basano sull'asportazione del materiale. In particolare saranno descritte nel dettaglio le tecniche denominate Stereolitografia, basata sulla reticolazione di una resina liquida fotosensibile, Direct Ink Writing, che consiste nell'estrusione di un inchiostro secondo la geometria desiderata, e Powder 3D-Writing, in cui un letto di polveri viene consolidato selettivamente attraverso la spruzzatura di un apposito legante.

Successivamente vengono presentate le prove sperimentali effettuate a tal riguardo; questa parte è strutturata in tre paragrafi, ognuno dedicato ad un tipo diverso di stampa testato.

Tramite la tecnica chiamata Stereolitografia è stata stampata, partendo da un modello virtuale 3D in formato .stl, una soluzione contenente i filler vetrosi WB1, un polimero preceramico fotosensibile (PSA) e degli additivi con la funzione di fotoinizzatori o fotoassorbenti. Le geometrie realizzate comprendono quelle tradizionali per gli scaffold e strutture più complesse quali quelle del diamante (diamond structure).

Un inchiostro costituito da filler vetrosi WB2, polimero preceramico MK e additivo plastificante (fumed silica) è stato invece estruso tramite la tecnica chiamata Direct Ink Writing, partendo dal modello virtuale uno scaffold.

Come proof of concept della stampa Powder-3D Printing è stata anche provata la stampabilità della miscela filler vetroso WB2+MK attraverso il consolidamento delle polveri con un apposito solvente.

Per ogni tecnologia di stampa verranno descritti la preparazione della miscela di partenza, le modalità di stampa e i trattamenti termici utilizzati. Si discuteranno i risultati ottenuti e si presenteranno le caratterizzazioni effettuate sulle strutture realizzate, che includono l'analisi della fasi cristalline tramite XRD, l'osservazione della morfologia al microscopio ottico e al SEM, la misura della densità e, per alcuni campioni, la valutazione delle resistenze meccaniche alla compressione.

4.1 Additive Manufacturing

Con il termine *Additive Manufacturing* (AM, Manifattura Additiva), *Rapid Prototyping* (RP) o Stampa 3D si intende una tecnologia innovativa che consiste nel realizzare strutture, partendo da un modello virtuale 3D, aggiungendo materiale strato per strato sotto forma di polvere, pasta o sospensione.

La stampa 3D ha il potenziale di cambiare non solo le modalità di stampa della convenzionale prototipazione dell'Industria Meccanica, basata sull'asportazione del materiale invece che sull'aggiunta, ma anche di creare un nuovo settore produttivo e innovative strategie di business [34]. Questo tipo di processo produttivo ha infatti da sempre trovato applicazione nei materiali metallici e, soprattutto, in quelli polimerici, ma solo di recente è stato utilizzato per i ceramici, per le ben note problematiche di processabilità (elevate temperature di processo, necessità di aggiunta di leganti organici e/o additivi per essere stampati, post-trattamenti di *debinding* e di sinterizzazione per ottenere superiori proprietà fisico-chimiche). In particolare, attraverso le tecniche di *Additive Manufacturing* si sta cambiando il modo di approcciarsi al problema della fabbricazione di ceramici porosi, le cui applicazioni comprendono strumenti chirurgici personalizzati, protesi specifiche per i pazienti, *scaffold*, ceramiche dentali e filtri porosi ceramici.

Proprio per il principio su cui si basano le tecniche di *Additive Manufacturing*, esse garantiscono un elevato grado di libertà nel disegno che si vuole stampare, nonché una riduzione nei tempi complessivi di realizzazione delle strutture, in quanto, a differenza dei convenzionali processi produttivi, non sono necessarie lavorazioni di finitura. Inoltre, tramite queste tecniche, è possibile produrre architetture porose dalla forma complessa con un preciso controllo delle dimensioni, forma, e quantità dei pori, difficilmente ottenibile con altre tecnologie. Un ulteriore sviluppo riguarda la stampa 3D di polimeri preceramici, con o senza l'aggiunta di filler, in questo modo è stato possibile fabbricare strutture porose complesse con un'alta risoluzione e dalle elevate prestazioni [35]. Tra gli svantaggi che la stampa 3D presenta va ricordato che, almeno per il momento, con tale tecnica vengono prodotti solo pochi campioni alla volta, in più la struttura e le proprietà dei ceramici prodotti sono influenzati molto dalle proprietà delle polveri utilizzate come materie prime, quali la dimensione delle particelle, la forma e la loro distribuzione. Nonostante ciò la stampa 3D possiede tutti i requisiti per aprire nuovi mercati per i prodotti ceramici.

All'interno della categoria di *Additive Manufacturing* sono comprese diverse tecniche che si basano tutte sul principio dell'aggiunta di materiale strato per strato, ma si differenziano per le modalità di consolidamento del disegno che si vuole realizzare. Esse sono suddivise in due tipologie principali:

- *stampa indiretta*, che prevede la deposizione di un primo strato di materiale come base per gli altri, il consolidamento del *layer* secondo le informazioni provenienti dal *software* CAD e la ripetizione iterativa di questi passaggi fino alla realizzazione dell'ultimo strato; infine la

rimozione del materiale in eccesso. Tra questi processi vi sono la *Stereolitografia* (SL), la *Powder 3D Printing* (P-3DP) e la *Laminated Object Manufacturing* (LOM).

- Stampa diretta, in cui il materiale è direttamente depositato nella posizione, imprimendo immediatamente la forma desiderata all'oggetto finale. Tra queste vi sono la *Direct Ink Writing* o *Robocasting* (DIW), la *Direct Inkjet Printing* (DIP) e la *Fused Deposition Modelling* (FDM).

In Figura 4.1 sono riportate le schematizzazioni delle principali tecniche di *Additive Manufacturing* sopra citate.

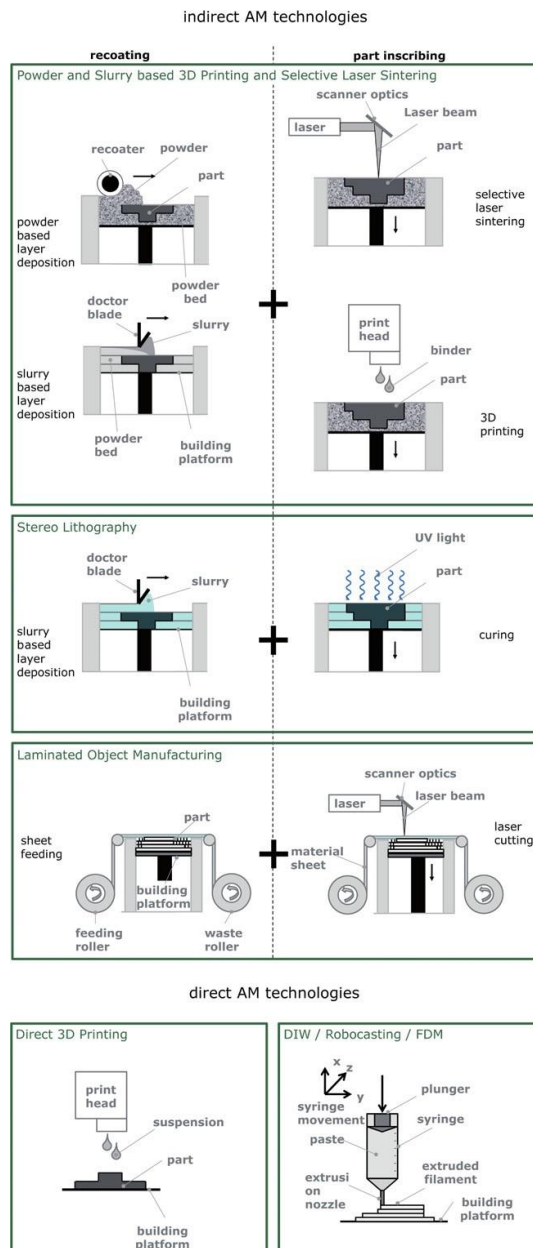



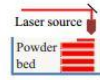



Figura 4.1 Schematizzazione delle principali tecniche di *Additive Manufacturing*, suddivise tra metodi di stampa diretti ed indiretti [34]

I processi di stampa indiretti e diretti si distinguono anche per alcune caratteristiche precisate di seguito:

- 1) nelle tecniche di stampa indiretta l'eccesso di materiale può causare delle sbavature e delle imperfezioni nella realizzazione della struttura rispetto al modello virtuale. D'altro canto, se da un lato la stampa diretta non presenta questo problema di fedeltà nella riproduzione del disegno dei *layer*, essa risulta difficilmente applicabile oltre certe dimensioni dell'oggetto; questo per limitazioni pratiche nel montaggio delle strutture di supporto per la testina di estrusione e per i costi ad esso legati.
- 2) Per un oggetto stampato con tecnica indiretta risulta difficile o addirittura impossibile togliere il materiale in eccesso per alcune geometrie, ad esempio non si possono riprodurre pori chiusi. La stampa diretta, al contrario, non presenta tali limitazioni geometriche.
- 3) Le tecniche indirette sono potenzialmente più veloci, poiché prevedono la deposizione di materiale in un unico strato e le informazioni sulla compattazione del disegno per un singolo *layer* (provenienti dal software CAD) vengono stampate su tutta l'area interessata. Con il metodo diretto invece il materiale è depositato solo su una specifica posizione e in sequenza.
- 4) Mentre i processi diretti permettono la stampa di sistemi multimateriale, le tecniche indirette presentano molte limitazioni per questa applicazione.

La scelta della tecnologia di stampa 3D più adatta alla realizzazioni di determinate strutture porose in materiale ceramico dipende in primo luogo dalla velocità e dal costo di fabbricazione, dalla scelta del tipo di materiale, dalla massima risoluzione ottenibile, dalla massima dimensione delle parti porose e dal minimo spessore stampabile. In secondo luogo essa è influenzata dalla qualità superficiale, dalla precisione, dalle proprietà meccaniche (resistenza all'impatto, alla flessione e/o alla compressione), dal costo del prototipo, dai trattamenti di reticolazione successivi richiesti e dalle lavorazioni di post-rifinitura [35]. Tutte queste variabili sono mostrate in Tabella 4.1.

Tabella 4.1 Criteri di scelta per le più importanti tecniche di additive Manufacturing utilizzate per la realizzazione di strutture porose ceramiche[35].

Techniques	SLA	SLS	SLM	FDM	3DP
Technique schematic					
Operating principle	Photo polymerization	Powder sintering	Powder melting	Melt extrusion	Powder + binder deposition
Characterizations					
Surface quality	Average	Good	Poor	Average	Good
Post-finish	Average	Good	Average	Average	Good
Accuracy	Excellent	Good	Poor	Average	Average
Resistance to impact	Average	Good	Good	Good	Low
Flexural strength	Low	Excellent	Excellent	Excellent	Low
Prototype cost	High	High	High	Low	Medium
Post cure	Yes	Yes	No	No	No

L. C. Hwa et al. hanno inoltre studiato l'effetto delle porosità e le proprietà meccaniche che caratterizzano le strutture porose ceramiche stampate tramite tecniche AM. Si è osservato che le dimensioni dei pori possono influenzare l'attaccamento e la formazione cellulare, dunque l'attività bioattiva degli oggetti realizzati. In particolare si è assunto che i requisiti necessari per applicazioni come *scaffold* per la rigenerazione dei tessuti sono: una porosità di circa il 60%, per sostenere la formazione del legame al tessuto osseo naturale, e una dimensione dei pori di almeno 100-800 μm per l'attaccamento delle cellule e la vascolarizzazione dei tessuti in formazione. Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, queste dipendono dalla natura del materiale, dall'architettura e dimensioni dei pori e da parametri di processo quali orientamento di stampa e lo spessore degli strati. Ad esempio, maggiori sono le dimensioni dei pori ed inferiori saranno le proprietà meccaniche; in questo caso una possibile soluzione risiede nella variazione della composizione e dei post-trattamenti.

Di interesse per questa tesi sono in particolare le tecniche che permettono di realizzare complessi componenti ceramici partendo da polimeri preceramici, quali quelle denominate *Stereolitografia*, *Direct Ink Writing* e *Powder-3D Printing*. Nei sottoparagrafi successivi verranno descritte le tecniche di stampa applicate in questa tesi e solo citate le altre maggiormente utilizzate.

4.1.1 Stereolitografia

La Stereolitografia (SL) è stata la prima tra le tecniche AM ad essere stata concepita; è stata inventata nel 1983 e brevettata l'anno dopo da Charles Hull, fondatore dell'azienda "*3D Systems*", leader ancora oggi nella progettazione di stampante 3D. Tale tecnologia di stampa si basa sulla fotopolimerizzazione di una resina liquida riempita con particelle ceramiche, strato per strato e secondo le informazioni di un modello 3D virtuale. Successivamente al consolidamento tramite raggi UV, è necessario eliminare il materiale in eccesso mediante appositi solventi, aumentare la densità di reticolazione dell'oggetto tramite un'ulteriore esposizione alla radiazione, eliminare la componente organica con un trattamento termico di *debinding* e conferire al pezzo le proprietà meccaniche necessarie attraverso la sinterizzazione. La composizione della soluzione stampata comprende: un monomero destinato a polimerizzare, un iniziatore fotoattivo per attivare rapidamente la reazione di reticolazione, un fotoassorbitore per limitare la profondità di penetrazione della luce e controllare quindi la risoluzione lungo l'asse z ed eventuali additivi per favorire la dispersione delle particelle o per modificare la composizione o le proprietà della miscela. Nel caso in cui la tecnica di Stereolitografia venga applicata a polimeri preceramici, sono questi a svolgere il ruolo di monomeri fotosensibili che polimerizzando consolidano il disegno del *layer*.

In generale esistono due tipi di approccio nella stampa mediante Stereolitografia di materiali ceramici:

- 1) dissoluzione della polvere ceramica in un appropriato solvente polimerico, così da permettere il mantenimento della forma nell'oggetto da stampare intrappolando al suo interno la polvere ceramica ed eliminando in un secondo momento, tramite trattamento termico, la componente organica;
- 2) utilizzo di un polimero preceramico liquido, ed eventualmente di altri filler, che mediante pirolisi si trasformi in un residuo completamente ceramico.

Questa tecnologia di *Additive Manufacturing* si distingue dalle altre per una più elevata precisione nella stampa e una miglior risoluzione nelle strutture ottenute. Come si può osservare dalla Tabella 4.2.

Tabella 4.2 Confronto fra le principali tecniche AM rispetto allo stato fisico della materia prima di partenza, alle dimensioni dell'oggetto che sono economicamente stampabili, la qualità superficiale del pezzo e la risoluzione di stampa [36].

Technology	Feedstock (liquid, paste, powder, or filament)	Part dimension [†] (size that can be produced economically)	Surface (quality of parts, not of single struts)	Printing resolution (µm)
Powder 3-D printing	Powder	M–XL	Medium	100
Inkjet printing	Liquid	XS–M	High	20
Laminated object manufacturing	Paste	M–L	Low	100
Direct ink writing	Paste	S–XL	Low	60
Fused deposition modeling	Filament	M–XL	Low	100
Stereolithography	Liquid	XS–M	High	25
Two-photon photopolymerization	Liquid	XS–S	High	<1

[†]XS = 100 µm; S = 1 mm; M = 10 mm; L = 0.1 m; and XL = 1 m.

Inoltre i prodotti realizzati presentano una buona qualità superficiale, nonché una notevole densificazione, proprio per l'utilizzo di un componente liquido durante lo stampaggio. La SL è una tecnica molto versatile rispetto alla libertà nel design della struttura da stampare e alla scala da utilizzare, possono infatti essere fabbricati oggetti sia di dimensioni sub-micrometriche che dell'ordine dei decimetri. Questo può essere sfruttato ad esempio nel campo biomedicale per realizzare in poco tempo modelli specifici per i pazienti, quali dispositivi per l'udito o impianti per la chirurgia maxillofacciale e cranio-facciale, che si adattino facilmente alla morfologia del paziente così da andare incontro alle sue necessità e da ridurre i tempi di ricovero [35].

La Stereolitografia presenta però anche degli svantaggi, quali la possibile tossicità derivante dall'utilizzo a lungo andare di radicali e fotoiniziatori e diminuzione delle proprietà meccaniche

legate alla presenza di una resina fotosensibile. Durante la stampa poi si possono verificare fenomeni di *scattering* dovuti alla presenza di agglomerati o di particelle molto piccole, causando un aumento dei tempi di processo e una diminuzione della risoluzione di stampa. Una possibile soluzione risiede nell'aggiunta di additivi come disperdenti e anti-agglomeranti. Infine, la necessità di ulteriori trattamenti dopo la stampa, che comprendono completamento della reticolazione tramite ulteriore esposizione ai raggi UV, *debinding* e sinterizzazione, allungano i tempi di realizzazione dell'oggetto finito. Nel caso di utilizzo di un polimero preceramico come resina fotosensibile va considerata anche la difficoltà di reperimento di questa, infatti solo pochi polimeri preceramici disponibili commercialmente sono fotoreticolabili e quelli esistenti hanno una bassa resa ceramica.

Ci sono diverse soluzioni tecniche per il processo SL nel mercato. Ad esempio l'azienda *Lithoz* (*Lithoz GmbH, Vienna, Austria*) utilizza una strumentazione per cui l'oggetto in costruzione non è totalmente ricoperto dalla resina liquida, ma viene consolidato sottosopra sulla piattaforma di supporto e immerso in un sottile strato di soluzione depositato su un piatto di vetro[34]. Tale configurazione chiamata *top-down* in inglese è di più recente sviluppo rispetto a quella tradizionale *bottom-up*. In Figura 4.2 sono mostrate le schematizzazioni delle due diverse configurazioni.

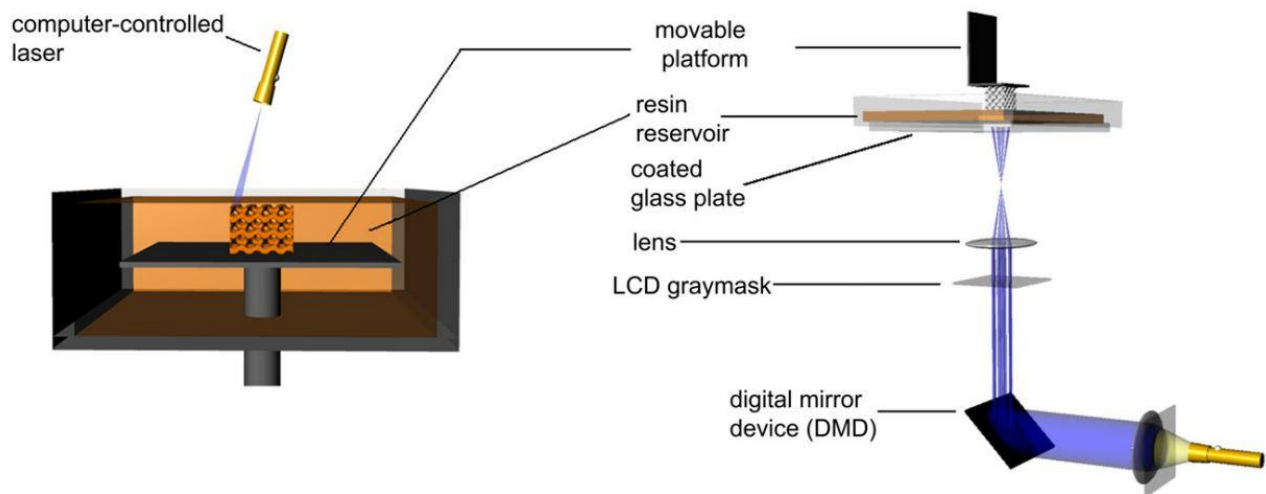


Figura 4.2 Schema di due possibili configurazioni per la tecnica di Stereolitografia: a sinistra il sistema *bottom-up* con un laser a scansione, a destra quello *top-down* con un proiettore di luce digitale [37].

In generale l'approccio più tradizionale sfrutta come sorgente di luce un raggio laser, che da sopra colpisce solo un sottile strato della resina e reticola da sopra la struttura *layer* su *layer*, utilizzando come supporto una piattaforma che giace appena sotto la superficie della soluzione fotosensibile. Nella configurazione *top-down* invece la luce è proiettata, tramite un sistema complesso di molte milioni di specchi (chiamato DMD, cioè *Digital Mirror Device*), su un piatto, trasparente e non

aderente, da sotto; in questo caso il supporto è immerso da sopra nella resina. Dato che la fonte utilizzata per tale approccio è un proiettore digitale LED o LCD, ci si riferisce più propriamente a tale tecnologia con il termine *Digital Light Processing*. I vantaggi rispetto alla tradizionale Stereolitografia laser sono:

- 1) la riduzione dei tempi di processo, visto che uno strato completo di resina viene fatto reticolare in un colpo solo;
- 2) l'utilizzo di quantitativi inferiori di materiale, poiché non serve ricoprire il *layer* precedente, appena consolidato, con un nuovo strato di resina;
- 3) lo strato illuminato non viene più esposto all'atmosfera durante la stampa, riducendone l'ossidazione.

Il controllo dello spessore dello strato da reticolare viene effettuato in entrambi i casi regolando la potenza della fonte di luce, in particolare, modificando la velocità di scansione nel sistema che utilizza il laser o il tempo di esposizione dell'oggetto per quello che sfrutta un proiettore di luce digitale.

Come avanzamento tecnologico della Stereolitografia è stata sviluppata la nano-litografia che, utilizzando la reticolazione a due fotoni, raggiunge maggiori risoluzioni di stampa, fino a 200 nm. Tale tecnica risulta però limitata alla microfabbricazione 3D partendo da resine trasparenti, poiché il raggio laser non riesce facilmente a focalizzare all'interno della sospensione ceramica [36].

4.1.2 *Direct Ink Writing*

La tecnica denominata *Direct Ink Writing* o *Robocasting* è stata brevettata nel 1996 e sviluppata da Cesarano et al. presso i "Sandia National Laboratories" negli Stati Uniti con il nome di *Robocasting*. Essa consiste nell'estrusione attraverso un ugello di una pasta ceramica viscosa, chiamata inchiostro (*ink* in inglese), sotto forma di filamento, depositata strato per strato direttamente in una specifica posizione, seguendo le indicazioni fornite da un *software* CAD. Il controllo della reologia dell'inchiostro risulta fondamentale per la buona riuscita del componente finale; in particolare, la pasta estrusa deve comportarsi come un fluido pseudoplastico, per cui la viscosità diminuisce quando viene applicato uno sforzo di taglio (derivante in questo caso dalla pressione utilizzata per estruderla) e riacquista una volta rilasciato lo sforzo (in modo che non si deformi una volta estruso). In poche parole l'inchiostro si comporta come un gel viscoso quando caricato nell'estrusore, ma durante l'estrusione gli sforzi di taglio applicati rompono la struttura e la viscosità cala[34]. Dopo l'estrusione del filamento, avviene la gelificazione per effetto dell'essiccamento in aria, così la viscosità aumenta e previene la deformazione dell'oggetto; è dunque importante usare come solvente, per disperdere le particelle di ceramico e formare il filamento, un liquido che evapori velocemente, ad esempio l'isopropanolo. Il controllo del comportamento reologico dell'inchiostro avviene aggiungendo additivi chimici che formino un gel

reversibile, quali il polietilene glicole, l'acido poliacrilico e la cellulosa carbossi-metile, o particelle che formino degli aggregati reversibili, ad esempio la *fumed silica*[36].

Tra tutte le tecniche, la Direct Ink Writing è la più utilizzata per realizzare strutture porose, perché permette di ottenere velocemente *network* di canali interconnessi, di dimensioni elevate (ad esempio per le applicazioni biologiche è necessario che le interconnessioni dei pori siano almeno di 100µm per garantire la vascolarizzazione dei tessuti che si stano rigenerando) e dalla porosità controllata. Inoltre gli *scaffold* stampati con questa tecnologia presentano generalmente proprietà meccaniche migliori rispetto a quelli prodotti con tecniche basate sull'utilizzo della polvere (sottoparagrafo §4.1.3). Nel grafico riportato da Zocca et al. (Figura 4.3) sono rappresentati gli andamenti, in scala logaritmica, della resistenza a compressione di alcune strutture porose realizzate con diverse tecniche AM [34].

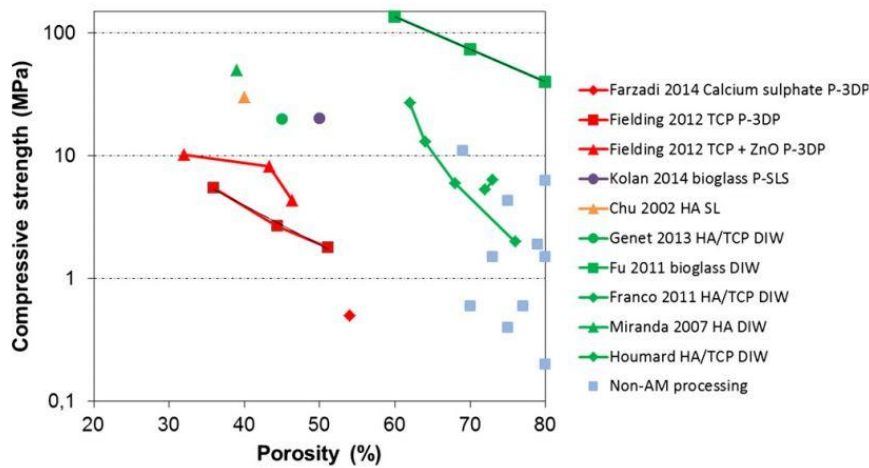


Figura 4.3 Andamento della resistenza a compressione rispetto alla percentuale di porosità per strutture bioceramiche porose stampate con diverse tecnologie AM [34].

Si osserva una dipendenza lineare dalla porosità secondo la legge:

$$\sigma(P) = \sigma_0 e^{(-bP)} \quad [4.1]$$

dove $\sigma(P)$ indica la resistenza a compressione, σ_0 una costante legata alla resistenza per il materiale con porosità nulla, b un'altra costante e P la porosità. Si osserva che la resistenza a compressione registrata per i campioni realizzati con tecnica DIW arriva fino ad un ordine di grandezza in più rispetto a quella che caratterizza le strutture stampate con le tecniche a base di polvere. Questo è dovuto al fatto che gli *scaffold* prodotti tramite DIW presentano dopo sinterizzazione maggiori densificazioni e minori quantità di porosità residua.

Tra gli svantaggi della tecnologia DIW vi sono la necessità di un attento controllo delle reologia dell'inchiostro, per cui servono migliori modelli della dinamica della pasta estrusa durante la sua deposizione; la richiesta di tempi di processo più lunghi rispetto ad esempio alle tecniche di stampa indirette, perciò, se si vuole espandere la DIW ad una produzione su larga scala, bisogna implementare ad esempio il numero di testine da cui viene estruso l'inchiostro; le risoluzioni più basse rispetto ad altre tipologie di stampa (pari a 60 μm contro i 25 μm ottenibili con la SL); la difficoltà nel realizzare pezzi con geometria discontinua, in cui è necessario interrompere l'estrusione del filamento [48].

In parallelo con l'estrusione di paste ceramiche è stata sviluppata un'altra tecnica di stampa diretta denominata *Fused Deposition Modelling* (FDM) che, a differenza della *Direct Ink Writing*, prevede la fusione, durante l'estrusione, del filamento grazie alla tesina di stampa riscaldata e il consolidamento della struttura mediante il raffreddamento dell'inchiostro costituito da polimero mescolato con polvere ceramica.

4.1.3 Powder-3D Printing

La stampa a getto di inchiostro su un letto di polveri, chiamata *Powder Bed and Inkjet Head Printing*, *Binder jetting* o semplicemente *Powder-Three-Dimensional-Printing* (P-3DP), rientra nella categoria di tecniche di stampa indirette basate sulle polveri. Questa tecnica è stata sviluppata all'Istituto di Tecnologia del Massachusetts nel 1993 e brevettata due anni dopo dall'azienda "Z Corporation" (dal 2012 inglobata dalla "3D Systems"). Essa consiste nella realizzazione di una struttura solida attraverso la successiva deposizione di strati di polveri, livellati da un apposito rullo, e il consolidamento del disegno suggerito da un modello virtuale 3D mediante la spruzzatura selettiva di un apposito legante. In particolare i passaggi sono:

- 1) distribuzione e livellamento su un apposito supporto del primo strato per formare un letto di polvere,
- 2) incisione del primo *layer* che costituirà l'oggetto finale, compattando localmente le polveri attraverso la spruzzatura selettiva del legante, seguendo il modello virtuale 3D;
- 3) abbassamento del supporto e distribuzione di un secondo strato di polveri e consolidamento selettivo di queste attraverso la spruzzatura del legante;
- 4) ripetizione del passaggio 3 finché non è stato inciso l'ultimo *layer*;
- 5) rimuovere l'oggetto e ripulirlo dal materiale in eccesso.

Tale tecnica risulta vantaggiosa per la velocità di stampa, che caratterizza in generale tutti i processi di stampa indiretta, e per sua applicabilità anche ad oggetti di grandi dimensione. Infatti, durante la stampa non è necessario alcun supporto, poiché il letto di polveri, una volta consolidata l'immagine, è in grado di assolvere da solo questa funzione. In più con tale tecnica è possibile aggiungere pigmenti di colore al legante, così da ottenere oggetti con variazioni cromatiche, o creare strutture

multimateriale. Gli svantaggi di tale tecnica invece includono la risoluzione di stampa inferiore a quella ottenibile con altri processi, quali la Stereolitografia, o l'impossibilità di stampare alcune geometrie, ad esempio i pori chiusi (non si riuscirebbe ad eliminare il materiale in eccesso intrappolato al loro interno) . Inoltre, gli *scaffold* realizzati tramite P-3DP presentano basse proprietà meccaniche per l'elevata presenza di porosità residua. Quest'ultima problematica potrebbe essere risolta utilizzando degli impasti ceramici, chiamati *slurry*, invece di polveri asciutte.

Tra i parametri di processo, che più influenzano la buona riuscita del manufatto mediante la tecnica P-3DP, L. C. Hwa et al. individuano:

- 1) la dimensione delle particelle ceramiche; se queste sono troppo grandi (maggiori di 90 μm) si perde accuratezza nella stampa perché diminuisce la scorrevolezza della polvere e si riduce il loro impaccamento. D'altro canto se sono troppo fini però (dimensioni inferiori ai 5 μm) vi è il rischio di agglomerazioni indesiderate, poiché le forze attrattive di Van Der Waals prevalgono su quelle gravitazionali, e ciò comporterebbe una diminuzione della scorrevolezza delle polveri. La soluzione migliore per ottenere densità più elevate è la presenza sia di particelle piccole che grandi, cosicché le prime riempiano i vuoti tra le polveri di dimensioni maggiori.
- 2) la scorrevolezza delle polveri, definita in inglese con il termine *flowability*; in particolare se questa variabile è troppo bassa ciò causerà un insufficiente rivestimento con perdita della risoluzione nella stampa, mentre al contrario se assume valori più elevati le polveri potranno rivestire lo strato precedente appena consolidato e garantire accuratezza dei dettagli nell'oggetto stampato. Tuttavia valori troppo alti di *flowability* non garantirebbero la stabilità e l'abbondanza di polveri nel letto per la tecnica *Powder-3D Printing*.
- 3) la bagnabilità del legante, che dipende dall'energia superficiale e chimica delle particelle. Questa variabile ha effetto sulle tolleranze della struttura da realizzare, sulla risoluzione di stampa e sulle proprietà meccaniche finali del manufatto. Infatti, se assume valori troppo bassi vi può essere un riarrangiamento delle polveri e una bassa integrazione tra queste ed il legante, con conseguenze negative sia per la resistenza meccanica sia per la precisione nei dettagli; ma una bagnabilità troppo alta e una lenta reazione di integrazione polvere/legante causerebbero anche esse un'eccessiva diffusione di solvente e quindi un minor consolidamento delle polveri e un abbassamento della risoluzione [35].

In analogia con la *Powder Bed and Inkjet Head Printing* vi sono altre tecnologie che rientrano nella stampa a base di letto di polveri, tra queste si possono citare la *Selective Laser Sintering* che si differenzia dalla P-3DP per la diversa modalità di consolidamento delle polveri che avviene attraverso la sinterizzazione stimolata da un raggio laser.

4.2 Stereolitografia: realizzazione di scaffold WB1

Dai risultati ottenuti per le pastiglie con filler vetroso WB1 e WB2 e polimero preceramico si è già osservato nel Capitolo 2 che tali campioni mantengono la forma dopo sinterizzazione, dunque si prestano ad essere stampati al fine di realizzare *scaffold* per la rigenerazione ossea. In questo paragrafo verrà presentata la procedura sperimentale seguita per la preparazione delle soluzioni contenenti i due tipi di filler, i test preliminari (*drop test*) e le modalità di stampa adottate. In particolare, la tecnica applicata è quella già descritta nel sottoparagrafo §4.1.1: la *Stereolitografia*. Dal momento che tale tecnologia di stampa necessita di una resina fotosensibile per poter funzionare, è stato utilizzato come polimero preceramico, invece dell'MK, il silicone fotosensibile PSA (polisilossano acrilato).

La stampante utilizzata per questo scopo è il modello *3DL Printer-HD 2.0* prodotto dall'azienda italiana *Robotfactory S.r.l. (Mirano, Italia)* e riportato in Figura 4.4.

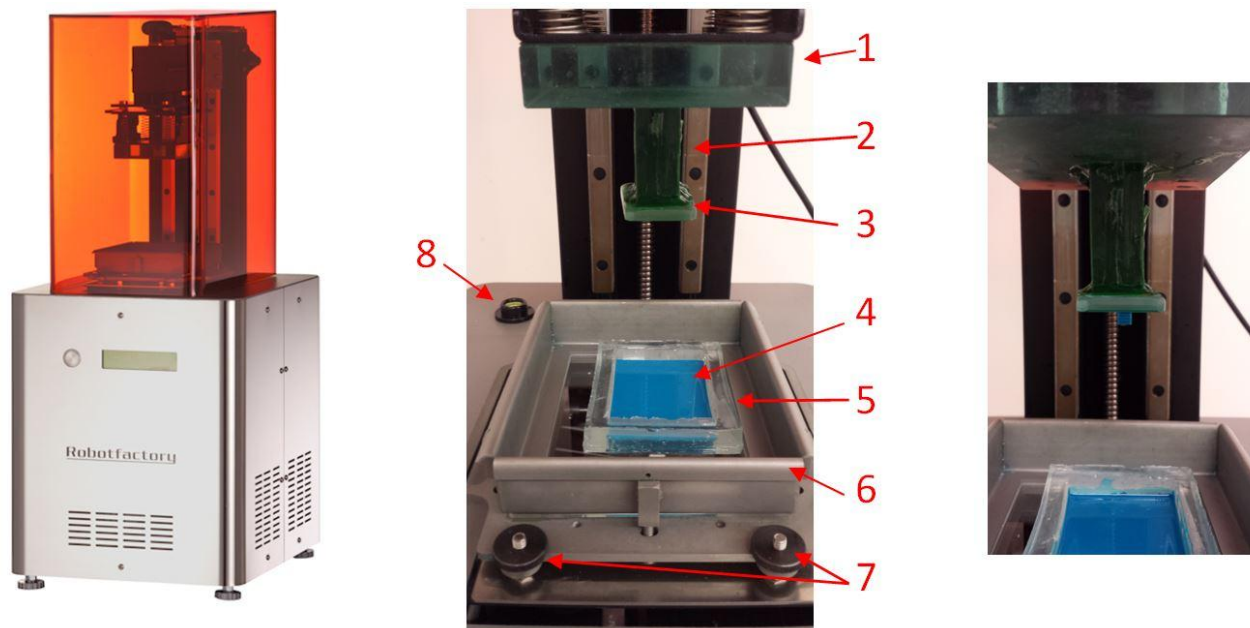


Figura 4.4 A sinistra stampante 3DL Printer-HD 2.0 (Robotfactory S.r.l., Mirano, Italia); componenti della zona di stampa :1.piastra di costruzione originale, 2.blocco in resina verde, 3.nuova piattaforma di costruzione, 4.resina liquida, 5.vaschetta in PDMS come serbatoio per la soluzione, 6.vaschetta originale in vetro, 7.viti per l'orientazione della vaschetta originale, 8.strumento per la messa in bolla della vaschetta; a destra particolare della configurazione top-down secondo cui viene realizzato l'oggetto.

La macchina utilizza la tecnologia di prototipazione DLP® (*Digital Light Processing*), un'evoluzione rispetto alla Sterolitografia tradizionale che impiega il laser come sorgente di luce. Questo recente sistema di stampa polimerizza invece la resina liquida tramite dei proiettori LED o

LCD. Il principio di funzionamento è però fondamentalmente quello già descritto: un proiettore proietta in sequenza una serie di immagini nel polimero liquido contenuto nell'apposita vaschetta, quindi nelle zone colpite dalla luce la resina si indurisce; infine la piastra di costruzione si alza di pochi decimi di millimetro e il materiale fotosensibile è di nuovo esposto ai raggi UV. Il processo si ripete finché il modello non è stato completato, strato per strato. Ciò che contraddistingue questo modello rispetto alle altre stampanti presenti in commercio è sicuramente l'eccezionale velocità di stampa, grazie al movimento della vaschetta contenente la resina che permette la solidificazione dell'intero strato in un'unica operazione. In più la tecnologia DLP®, assicurando precisione e risoluzione, è particolarmente indicata per ottenere ottimi livelli di dettaglio e qualità delle superfici, garantendo accuratezza e definizione 3D.

I componenti (mostrati in Figura 4.4) che costituiscono la stampante sono descritti di seguito:

- piastra di costruzione originale (1), formata da un blocco di vetro, che, essendo fissata ad un sistema meccanico in grado di traslare durante la stampa, si alza dopo la deposizione di ogni strato in modo da completare la reticolazione della struttura da riprodurre;
- blocco in resina verde (2), in dotazione insieme alla macchina, e nuova piattaforma di costruzione in vetro (3) che sono stati aggiunti durante prove sperimentali precedenti, presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova, per permettere l'adattamento della stampante alla nuova vaschetta in PDMS(5), più piccola dell'originale (6). La struttura realizzata si attacca alla nuova piattaforma (3);
- vaschetta in PDMS (5) che contiene la resina polimerica fotosensibile (4); rispetto a quella originale in vetro (6) permette di sprecare meno materiale e di eseguire quindi più prove. Per il corretto funzionamento la vaschetta deve soddisfare i requisiti di trasparenza, per permettere il passaggio inalterato della radiazione luminosa, e di antiadesione dello *scaffold* in costruzione, in modo che non vi sia reticolazione del materiale sul fondo della vaschetta;
- 4 viti per orientare la vaschetta (7), per evitare distorsioni nell'oggetto da stampare;
- strumento per mettere in bolla la vaschetta (8);
- proiettore LED con marchio Acer che emette radiazioni UV-visibile di lunghezza d'onda compresa nell'intervallo 400-600 nm; grazie ad un apposito filtro la radiazione di fondo emessa di continuo dalla sorgente (lunghezza d'onda tra i 500- 800 nm) viene bloccata.

Durante la stampa la macchina è collegata al software di gestione *Printer 3DLP*, fornito direttamente dalla casa produttrice della stampante, che permette di controllare il numero di *layer* già depositati ed, eventualmente, di interrompere l'operazione.

4.2.1 Procedura sperimentale

La realizzazione di *scaffold* tramite Stereolitografia ha consistito in diverse fasi:

- 1) preparazione delle soluzioni contenenti come il polimero preceramico fotosensibile PSA, i filler vetrosi WB1 o WB2, un additivo fotoassorbente e un fotoiniziatore;
- 2) attenta miscelazione dei componenti tramite agitazione magnetica e riscaldamento termico;
- 3) test preliminari per verificare l'effettiva stampabilità delle soluzioni sintetizzate (*drop test*);
- 4) generazione del modello virtuale 3D da stampare (già presente nel *database* del *computer* collegato alla stampante);
- 5) pulizia tramite isopropanolo e rimozione della polvere dai componenti, mostrati in Figura 4.5; posizionamento, adesione e messa in bolla della vaschetta in PDMS; effettuare lo "Zero Setting" della vaschetta in PDMS seguendo le istruzioni fornite dall'apposito comando nel software di gestione;
- 6) apertura del *file .stl* contenente il modello che si vuole stampare, *slicing* della struttura da stampare, scelta dei tempi di esposizione e avvio della stampa. Prima di procedere con la stampa dell'oggetto completo bisogna controllare l'adesione alla piastra di costruzione dei primi 15 *layers*.
- 7) Rimozione degli *scaffold* realizzati dall'apposita piattaforma, pulizia in opportuno solvente tramite gli ultrasuoni, asciugatura con aria compressa, completamento della polimerizzazione in un fornetto UV e trattamento termico di essiccazione a 60°C per una notte per completare l'evaporazione del solvente usato per la pulizia;
- 8) trattamento termico di *debinding* e sinterizzazione, con lo scopo di convertire il precursore polimerico in un residuo completamente ceramico, farlo reagire con il filler vetroso per compensare la silice mancante e conferire agli *scaffold* le proprietà meccaniche desiderate.

Nei sottoparagrafi seguenti è descritta nel dettaglio la procedura sperimentale applicata.

4.2.1.1 Preparazione della soluzione e drop test

Come già accennato in precedenza, la tecnica stereolitografica richiede l'utilizzo di un polimero preceramico fotosensibile al posto dell'MK; in queste prove sperimentali si è scelto per questo scopo la resina siliconica PSA.

In Tabella 4.3 è riportata la composizione della soluzione sintetizzata, contenente POE come solvente, polvere di vetro WB1 o WB2 come soluto, PSA come silicone fotoreattivo (secondo i rapporti: *filler* WB1/PSA=7/3,395, *filler* WB2/PSA= 7/1,6975, Irgacure 810 come fotoiniziatore (2% in peso rispetto al PSA) e E133(colorante alimentare) come fotoassorbente (0,75% in peso rispetto al PSA).

Tabella 4.3 *Composizione delle soluzioni stampate tramite la tecnica SL.*

	WB [g]	WB1 [g]	WB2 [g]
POE	6	6	4
Filler vetroso	10,5	10,5	7
PSA	-	5,0925	1,6975
Resina verde	5,0925	-	-
Irgacure 810	-	0,10185	0,0127
E133	-	0,03825	0,03395

Innanzitutto sono stati preparati i *filler* vetrosi WB1 e WB2 secondo quanto già descritto nel Capitolo 2: fusione delle miscele di partenza, veloce raffreddamento all'aria e macinazione della frittata di vetro. La polvere ottenuta è stata setacciata a 38 µm; è stato necessario che le dimensioni delle particelle fossero più piccole rispetto a quella utilizzate per la realizzazione di pastiglie per evitare poi la presenza di agglomerati nelle soluzioni sintetizzate.

I componenti sono stati aggiunti nell'ordine in cui presentati in Tabella 4.3: prima è stato pesato il solvente, in questo sono stati poi disciolti i *filler* vetrosi un po' per volta fino a che non fosse stata raggiunta la giusta viscosità della soluzione. La miscelazione è avvenuta tramite agitazione magnetica a 500 rpm su una piastra riscaldante a 50°C per diverse ore; per favorire questo passaggio si è mescolato anche a mano tramite apposita spatola, solo in questo modo è stato infatti possibile vincere la tensione superficiale tra gli "strati" formati dai diversi componenti e permettere una corretta miscelazione. Dopo la completa dissoluzione del soluto, sono stati aggiunti il PSA, l'iniziatore Irgacure 810 e il fotoassorbente E133. Dal momento che i componenti erano fotosensibili, il contenitore è stata immediatamente ricoperto con la carta di alluminio e posto sulla piastra riscaldante in costante agitazione magnetica per tutta la notte. Anche in questo caso si è posta particolare cura alla miscelazione, favorita da una dispersione manuale tramite apposita spatola. L'attenta miscelazione della soluzione è fondamentale per riuscire poi a stampare poi gli *scaffold*, realizzati strato per strato. La presenza infatti di agglomerati può causare *scattering* della radiazione UV, impedendo la reticolazione di qualche *layer*, l'adesione dell'oggetto alla piattaforma di costruzione e di conseguenza il possibile attaccamento di materiale consolidato al fondo della vaschetta in PDMS che potrebbe così rompersi. La mancata dispersione omogenea di polvere ceramica può anche far sì che questa si accumuli sul pelo della resina liquida, dunque i primi strati di materiale polimerizzato o i primi *scaffold* potrebbe essere più ricchi di polvere, a scapito dei successivi *layer* o strutture stampate in prove posteriori.

Prima di procedere con la stampa di *scaffold* però è stato effettuato il cosiddetto *drop test*, che consiste nello stampare delle stelline partendo da una sola goccia di soluzione. In particolare, tale prova si è svolta in due parti, nella prima sono state stampate 6 stelline (3 *layer* con tempo di

esposizione di 20 secondi) a partire da una goccia di soluzione depositata su un foglietto di teflon. L'obiettivo era vedere se la soluzione preparata fosse stampabile, in caso di esito negativo era infatti inutile procedere con la stampa degli *scaffold*.

Durante la seconda parte è stato stampato uno solo *layer* del *file .stl* di una stellina con zoom 1 su un vetrino per diversi tempi di esposizione (10, 5, 3, 2 e 1 secondo). In questo modo è stato possibile valutare quale fosse il tempo di esposizione da cui partire per la stampa di oggetti più complicati, quali gli *scaffold*.

In entrambe le fasi della prova preliminare di stampa è stato utilizzato come *cleaning solvent* il difenil etere. Dopo la stampa preliminare delle sei stelline la pulizia dell'oggetto ha previsto anche l'utilizzo degli ultrasuoni per 3 minuti e dell'aria compressa per asciugare il difenil etere. Successivamente al trattamento nella lampada UV per 5-10 minuti, al fine di completare la solidificazione della struttura stampata, i campioni sono stati essiccati una notte a 60°C al fine di eliminare gli ulteriori residui di solvente in eccesso, utilizzato per la pulizia.

4.2.1.2 Generazione del modello virtuale 3D e stampa SL

Nel database del computer collegato alla stampante era già presente il *file .stl*, mostrato in Figura 4.5, usato come modello virtuale 3D per la stampa di *scaffold*. Come si preciserà nel §4.3.1.2, tale modello si ottiene partendo da un disegno realizzato con un software CAD e poi convertito in *file .stl*. Va comunque sottolineato il fatto che in internet è possibile reperire validi modelli virtuali 3D di oggetti stampabili già in formato *.stl*.

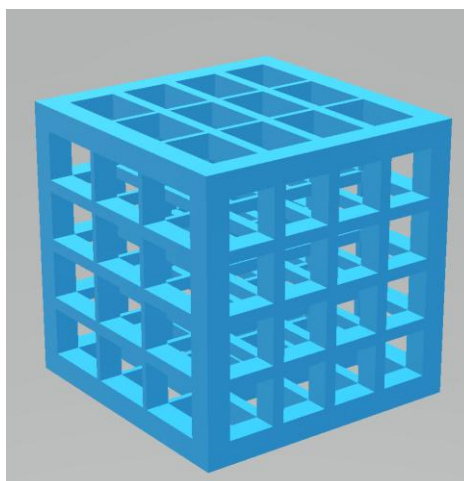


Figura 4.5 Modello virtuale 3D dello *scaffold* in formato *.stl*.

Completato il test preliminare, è stato possibile stampare i cubetti; ciò è avvenuto solo dopo la pulizia dei componenti della macchina e la calibrazione della camera in PDMS, utilizzata come riserva di soluzione, seguendo i passaggi indicati nel comando "Zero Setting" del programma *Printer 3DLP* collegato alla stampante.

Tramite il software di gestione, *Printer 3DLP*, fornito direttamente dalla casa produttrice della stampante al file *.stl* dei cubetti è stata aggiunta la base con spessore 0,5 mm. Successivamente si è effettuato lo *slicing* dello *scaffold* direttamente dalla finestra di gestione della stampante, come mostrato in Figura 4.6: si è suddiviso l'oggetto da realizzare in "fette" o strati, in modo da controllare la progettazione dello *scaffold*, affinché ogni *layer* successivo fosse depositato sul precedente senza interruzioni.

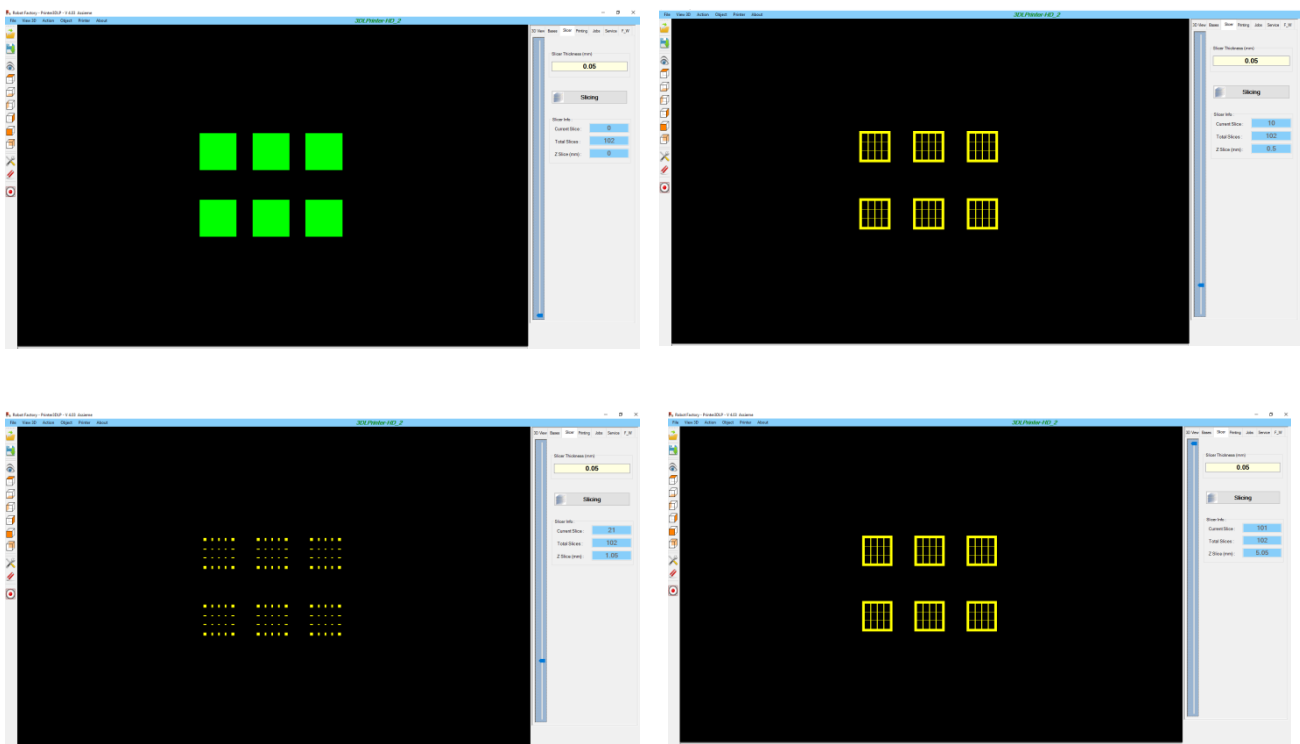


Figura 4.6 Schermate per lo *slicing* del programma *Printer 3DLP*, partendo dalla base in alto a sinistra fino ad arrivare faccia superiore degli *scaffold*.

In Figura 4.7 è mostrata la schermata del programma *Printer 3DLP* in cui è possibile scegliere i tempi di esposizione per la base e il resto dell'oggetto da stampare tramite la tecnica di Stereolitografia.

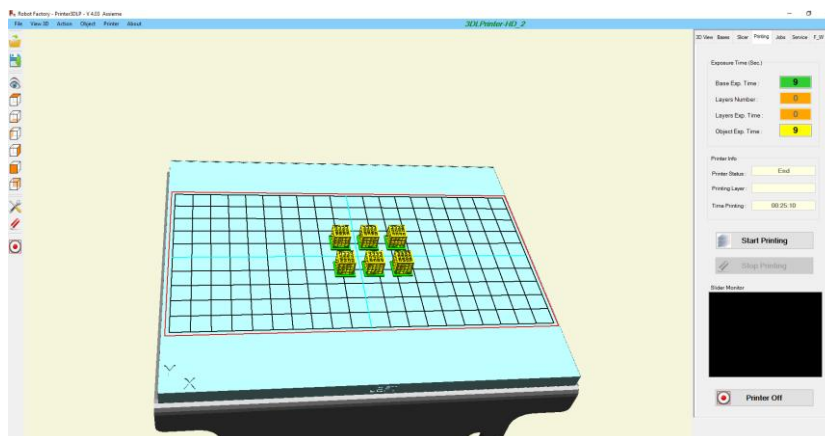


Figura 4.7 Schermata di comando del programma Printer 3DLP per gli scaffold WB1.

I parametri di partenza utilizzati per la realizzazione di *scaffold* WB1 sono stati: tempo di esposizione della base 4 secondi e dell'oggetto 4 secondi. Osservando la precisione dei dettagli (in particolare della parte superiore) negli oggetti stampati, i tempi di trattamento sono stati aumentati di un'unità ad ogni stampa fino a trovare i tempi di esposizione ottimali. Per ogni prova il trattamento di pulizia è stato il medesimo del *drop test* (3 minuti agli ultrasuoni immersi in difenil etere ed eliminazione del *cleaning solvent* tramite aria compressa), mentre il tempo di esposizione ai raggi UV, successivo allo stampaggio, è stato aumentato a 15 minuti, poiché lo *scaffold* è un oggetto più massivo rispetto ad una stellina. Come per le stelline, i campioni sono stati essiccati a 60°C per eliminare completamente il *cleaning solvent*.

Per poter valutare l'efficacia della compensazione della polvere di vetro WB1 con il silicone PSA, sono stati realizzati degli *scaffold* con la soluzione contenente polvere di vetro base WB e resina verde, una resina polimerica fotosensibile fornita insieme alla stampante. La composizione della formulazione utilizzata è riportata in Tabella 4.4. La procedura sperimentale ha richiesto anche per questo materiale un'attenta miscelazione tramite agitazione magnetica a 500 rpm e riscaldamento a 50°C per una notte; a differenza delle formulazioni seguite per le soluzioni contenenti i filler vetrosi WB1 e WB2 non è stata necessaria l'aggiunta del fotoiniziatore del fotoassorbente, in quanto già presenti nella resina verde.

Come per la prova WB1 anche in questo caso sono stati utilizzati dei parametri di partenza per capire quali fossero i tempi ottimali di esposizione, in particolare si è partiti da un tempo di esposizione di 6 secondi per la base (i tempi per la base consigliati dalla ditta produttrice per la resina verde vanno da 6 a 9 secondi) e di 4 per il resto dell'oggetto. Dopo essere stati distaccati dalla piastra di costruzione gli *scaffold* sono stati puliti in isopropanolo agli ultrasuoni per 3 minuti, asciugati con aria compressa, esposti ulteriormente a raggi UV per 15 minuti al fine di completare la reticolazione degli strati ed essiccati a 60°C per una notte.

Come ulteriore prova della stampabilità del vetro WB deficitario in silice e compensato con silicone, è stato effettuato il *drop test* per la soluzione contenente WB2, la cui composizione è

riportata in tabella. I trattamenti successivi di pulizia, completamento delle reticolazione ed essiccazione si sono svolti seguendo la procedura sperimentale già utilizzata per gli *scaffold* WB1.

4.2.1.3 Sinterizzazione

Una volta realizzati gli *scaffold* con la geometria desiderata, i campioni sono stati essiccati secondo le modalità già descritte in precedenza e sottoposti a un trattamento termico di *debinding* e sinterizzazione di due ore a 500°C, con rampa di 1°/min, e un'ora a 850°C, con rampa di 2°C/min. La scelta di tali parametri per il trattamento deriva da prove sperimentali effettuate sulle stellite WB1 e WB2 a diverse temperature (700, 800 e 850°C). Come substrato è stato scelto un refrattario ricoperto di polvere di allumina per evitare l'adesione dei campioni.

4.2.2 Risultati

Dalle prove di stampa stereolitografica per la soluzione contenente polvere WB1 e polimero preceramico PSA, è risultato che i tempi di esposizione ottimali per base ed oggetto erano entrambi di 9 secondi. Con tali parametri infatti la faccia superiore dei cubetti risultava bene definita e i particolari più piccoli, delle dimensioni di 100 µm, risultavano bene definite prima della sinterizzazione, come si può osservare dalle immagini al microscopio ottico presentate nel §4.2.3. Per la soluzione contenente polvere di vetro WB tali valori ottimali erano pari a 8 secondi per la base e 6 per l'oggetto.

Dopo trattamento di *debinding* e sinterizzazione, come ci aspettava, gli *scaffold* realizzati con la soluzione contenenti WB non hanno mantenuta la forma, al contrario quelli stampati con la soluzione contenente WB1 risultano per definiti nei dettagli, come mostrato di seguito in Figura 4.8, grazie anche alla presenza del polimero preceramico PSA.



Figura 4.8 Scaffold stampati tramite SL prima e dopo la sinterizzazione per la formulazione contenete filler vetrosi WB1 a sinistra e WB a destra.

Vi sono diversi scenari, mostrati in Figura 4.9, che possono verificarsi durante il trattamento termico:

- a) eccessiva sinterizzazione e mancato mantenimento della forma, quando vi è un puro flusso viscoso di sinterizzazione del vetro che, riducendo la quantità di superfici libere, limita anche il numero di nuclei per la cristallizzazione;
- b) condizioni ottimali sia per il processo di sinterizzazione sia per quello di cristallizzazione che avvengono dunque simultaneamente;
- c) eccessiva cristallizzazione e formazione di strutture porose o, all'estremo, di manufatti della consistenza del gesso, quando il flusso viscoso è limitato dalla cristallizzazione.

Nel caso in esame, per gli *scaffold* WB avviene la condizione a), quindi la prevalenza del fenomeno di sinterizzazione limita il mantenimento della geometria porosa desiderata. Come si dimostrerà dall'analisi termica della DTA, il materiale WB è caratterizzato da un intervallo temperatura di transizione vetrosa-temperatura di cristallizzazione maggiore rispetto a WB1 o WB2, dunque il flusso viscoso di sinterizzazione si manterrà più lungo durante il trattamento termico. Per gli *scaffold* WB1 invece, durante il trattamento termico, prevale la cristallizzazione rispetto alla sinterizzazione, motivo per cui essi mantengono la forma; non si verifica però la situazione estrema in cui il manufatto assume la consistenza del gesso.

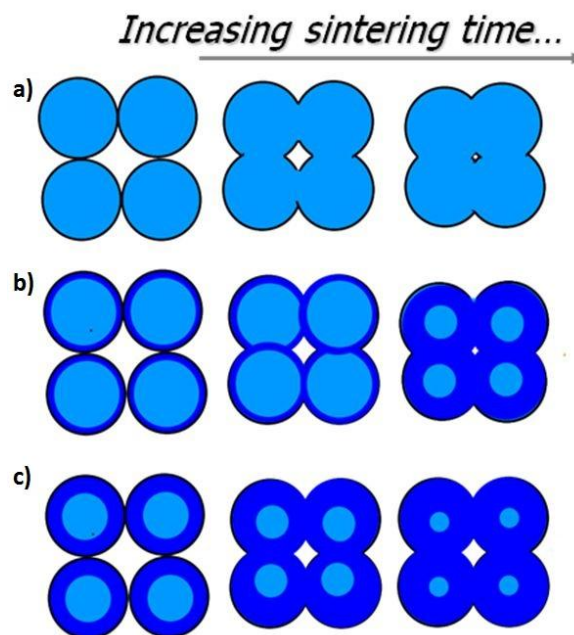


Figura 4.9 Diverse condizioni che si possono verificare durante i trattamenti termici: a) eccessiva sinterizzazione e perdita della forma nel manufatto, b) condizioni ottimali di simultanea sinterizzazione e cristallizzazione, c) eccessiva cristallizzazione e formazione di strutture porose.

Anche il *drop test* per la soluzione WB2 è risultato positivo, questa infatti è stampabile e le stelline realizzate sembrano mantenere abbastanza la forma anche dopo la sinterizzazione. In Figura 4.10 sono presentate alcune stelline WB1 e WB2 dopo il trattamento termico di sinterizzazione.



Figura 4.10 Stelline stampate tramite SL per il *drop test* dopo sinterizzazione con formulazione WB1 a sinistra e WB2 a destra.

Altre prove dovranno essere effettuate per ottimizzare, per questo materiale, i tempi di esposizione agli UV nella stampante stereolitografica e i tempi e le modalità del trattamento successivo di sinterizzazione.

Sono state inoltre eseguite delle prove per caratterizzare gli *scaffold* realizzati tramite SL. Innanzitutto ne sono state analizzate le fasi cristalline tramite XRD, così da dimostrare l'efficacia dell'approccio innovativo di compensazione della silice che sta alla base di tutta questa tesi. Successivamente se ne è osservata la morfologia al microscopio ottico e al SEM e si è misurata la densità tramite picnometro ad elio, al fine di descrivere anche quantitativamente le proprietà fisiche delle strutture porose realizzate. I risultati sono riportati nel seguente sottoparagrafo.

4.2.3 Caratterizzazione

4.2.3.1 Analisi XRD

In Figura 4.11 sono confrontati gli spettri di diffrazione delle pastiglie WB e WB1, già presentati nel Capitolo 2, e degli *scaffold* WB1 stampati tramite Stereolitografia.

Come ci si aspettava le fasi cristalline osservate per questi ultimi campioni coincidono con quelle presenti nelle pastiglie WB1; ciò significa che la compensazione di silice per effetto del PSA con i *filler* vetrosi WB1 è stata efficace.

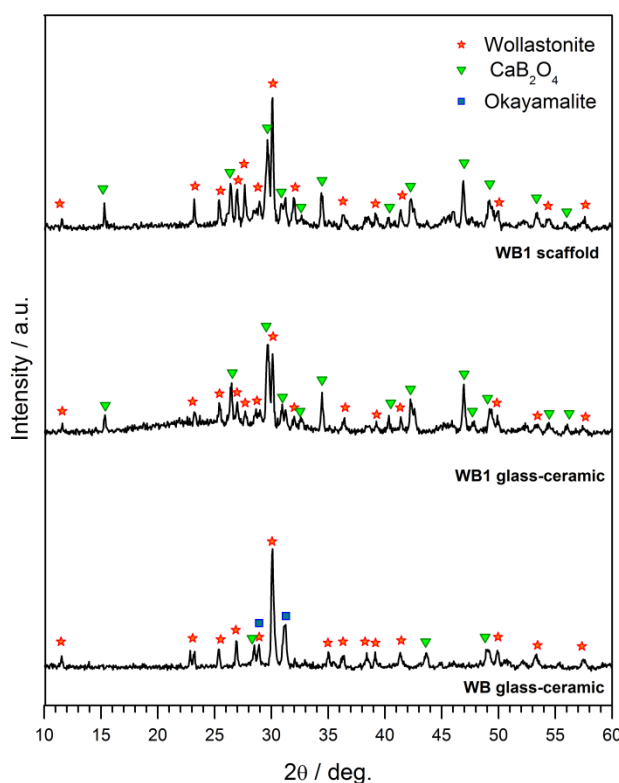


Figura 4.11 Confronto tra gli spettri XRD per le pastiglie WB1 e gli scaffold WB1 stampati tramite la tecnica DIW.

Anche le strutture porose realizzate a partire da *filler* vetrosi WB sono state caratterizzate dal punto di vista delle fasi cristalline tramite analisi XRD, in particolare è stato controllato che queste coincidessero con quelle di riferimento. Per non essere ripetitivi gli spettri di diffrazione non vengono riportati, ciò che è importante sottolineare è che vi è corrispondenza con le fasi cristalline evidenziate da articolo[28] wollastonite e borato di calcio.

4.2.3.2 Microscopio ottico

Di seguito (Figura 4.12) vengono riportate le foto scattate al microscopio ottico degli *scaffold* prima dei trattamenti di sinterizzazione. In particolare si osserva che, per la soluzione contenente WB1, i tempi di esposizioni di partenza (4 secondi per la base e 4 per il resto dell'oggetto) non siano per niente sufficienti a realizzare i particolari della struttura.

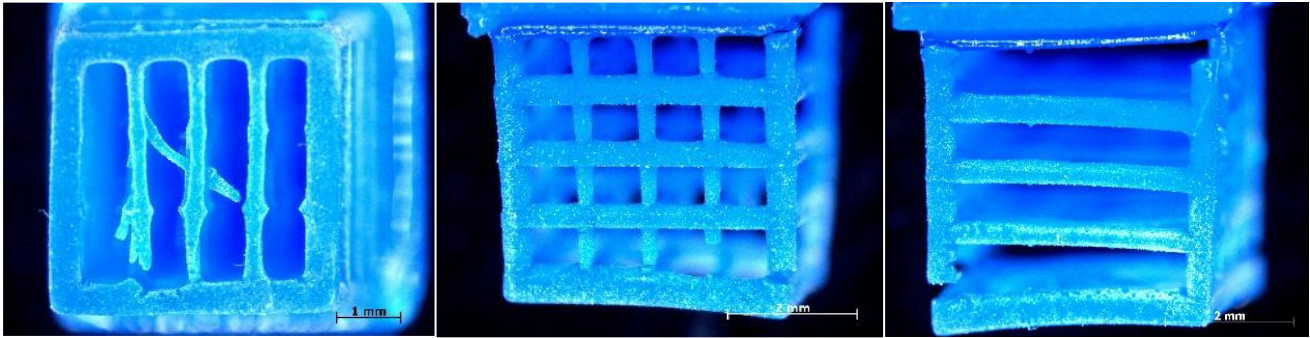


Figura 4.12 Micrografie al microscopio ottico per le diverse facce dello scaffold WB1 verde, realizzato tramite SL, con tempo iniziale di esposizione di 4 secondi per la base e per il resto dell'oggetto. Si osserva che i tempi non sono sufficienti per riprodurre la geometria desiderata.

Il tempo ottimale risulta invece 9 minuti per la base e 9 per il resto dell'oggetto (immagine centrale della Figura 4.13 e Figura 4.14). La presenza di eventuali finestre arrotondate anche negli scaffold trattati con il tempo ottimale di esposizione è da imputare allo *scattering* della radiazione per la presenza di polvere di vetro, ciò causerebbe appunto una mancata precisione nei dettagli della struttura.

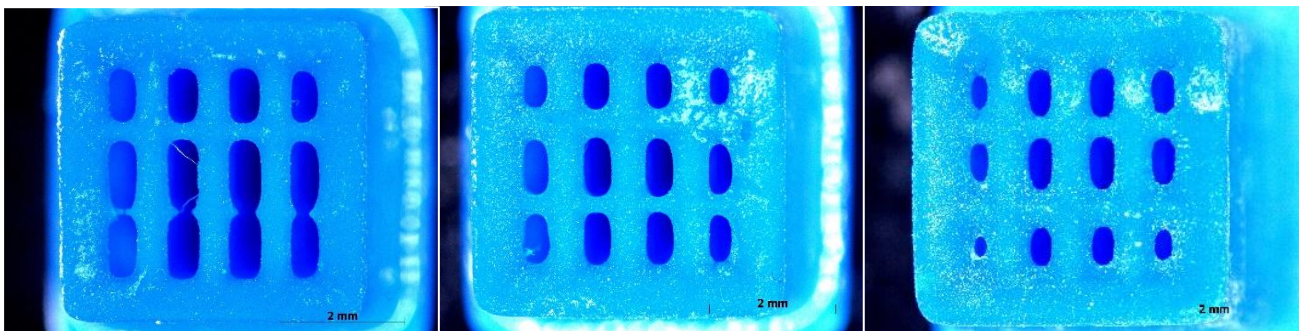


Figura 4.13 Micrografie al microscopio ottico per la faccia superiore degli scaffold WB1 verdi, realizzati tramite SL, con diversi tempi di esposizione: 4 secondi per la base e per il resto dell'oggetto a sinistra (troppo poco), 9 secondi al centro (tempo ottimale) e 10 secondi a destra (troppo).

In Figura 4.14 sono riportate le micrografie delle diverse facce degli scaffold stampati per il tempo migliore di esposizione e dei rispettivi ingrandimenti.

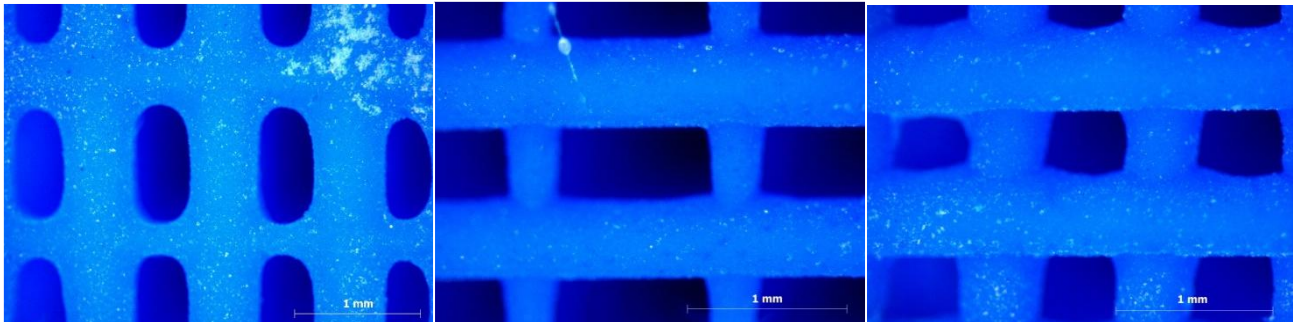
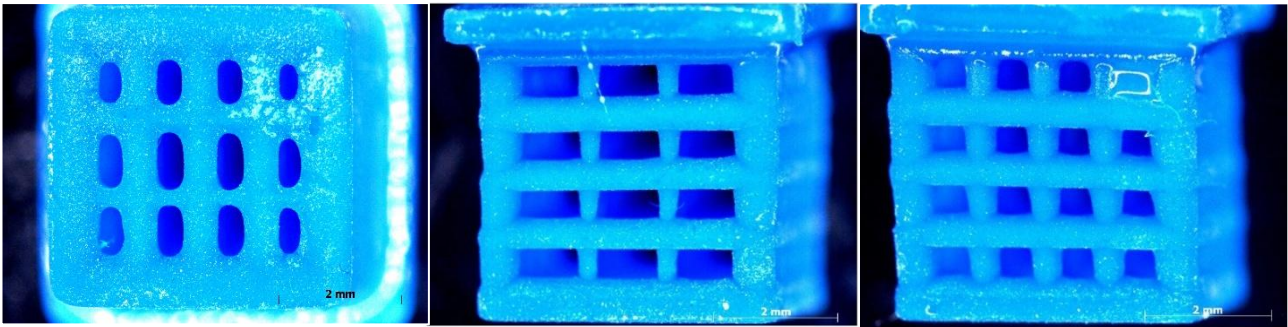


Figura 4.14 Micrografie al microscopio ottico delle diverse facce degli scaffold WB1 verdi, realizzati tramite SL, con il tempo migliore di esposizione, sopra, e dei rispettivi ingrandimenti, sotto.

Gli scaffold contenenti il filler vetroso WB sono stati caratterizzati al microscopio seguendo le stesse modalità usate per i campioni WB1. In Figura 4.15 si osserva che i tempi di esposizioni di partenza (6 secondi per la base e 4 per il resto dell'oggetto) non siano per niente sufficienti a realizzare i particolari della struttura né della faccia superiore né di quelle laterali; mentre per i campioni sovraesposti alcune porosità sono completamente chiuse (Figura 4.16).

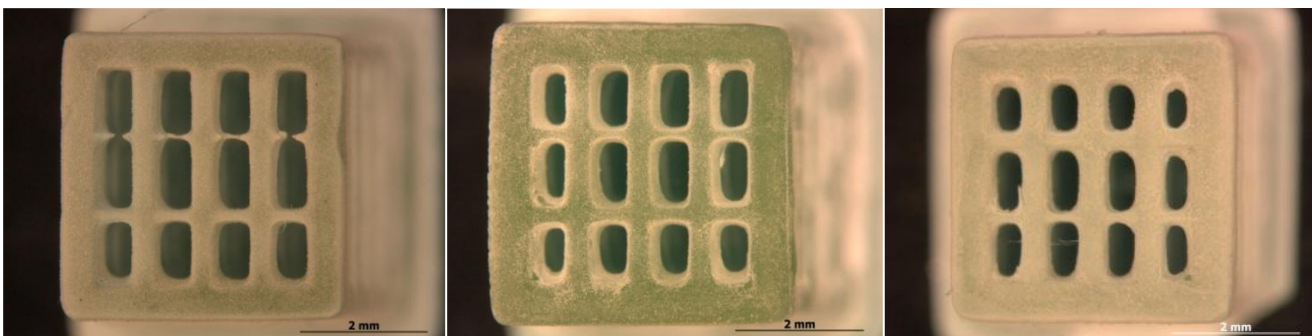


Figura 4.15 Micrografie al microscopio ottico per la faccia superiore degli scaffold WB verdi, realizzati tramite SL, con diversi tempi di esposizione: 6 secondi per la base e 4 per il resto dell'oggetto a sinistra (troppo poco), 8 secondi per la base e 6 per il resto dell'oggetto al centro (tempo ottimale) e 9 secondi per la base e 7 per il resto dell'oggetto a destra (troppo).

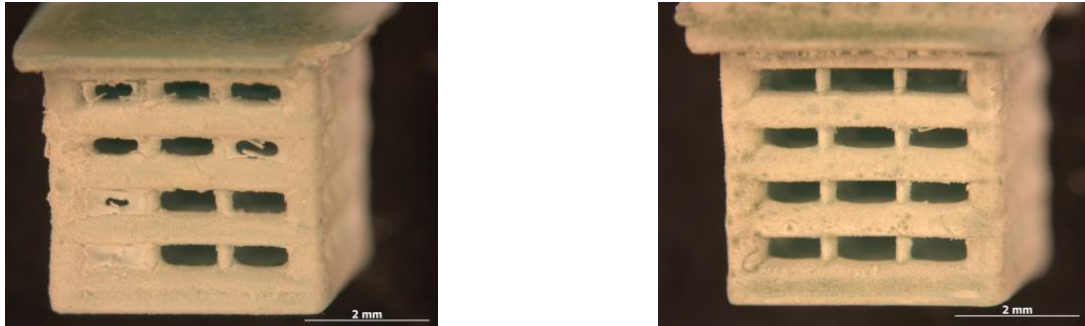


Figura 4.16 Confronto delle micrografie al microscopio ottico delle facce laterali degli scaffold WB verdi, realizzati tramite SL, per un tempo di esposizione troppo elevato a sinistra (9 secondi per la base e 6 per il resto dell'oggetto) ed ottimale a destra (8 minuti per la base e 7 per il resto dell'oggetto).

Il tempo ottimale risulta invece 8 minuti per la base e 6 per il resto dell'oggetto (immagine centrale della Figura 4.15 e Figura 4.17). Come già precisato in precedenza, la presenza di eventuali finestre arrotondate anche negli scaffold trattati con il tempo ottimale di esposizione è da imputare allo *scattering* della radiazione per la presenza di polvere di vetro. In Figura 4.18 sono riportate le micrografie delle diverse facce degli scaffold stampati per il tempo migliore di esposizione e dei rispettivi ingrandimenti.

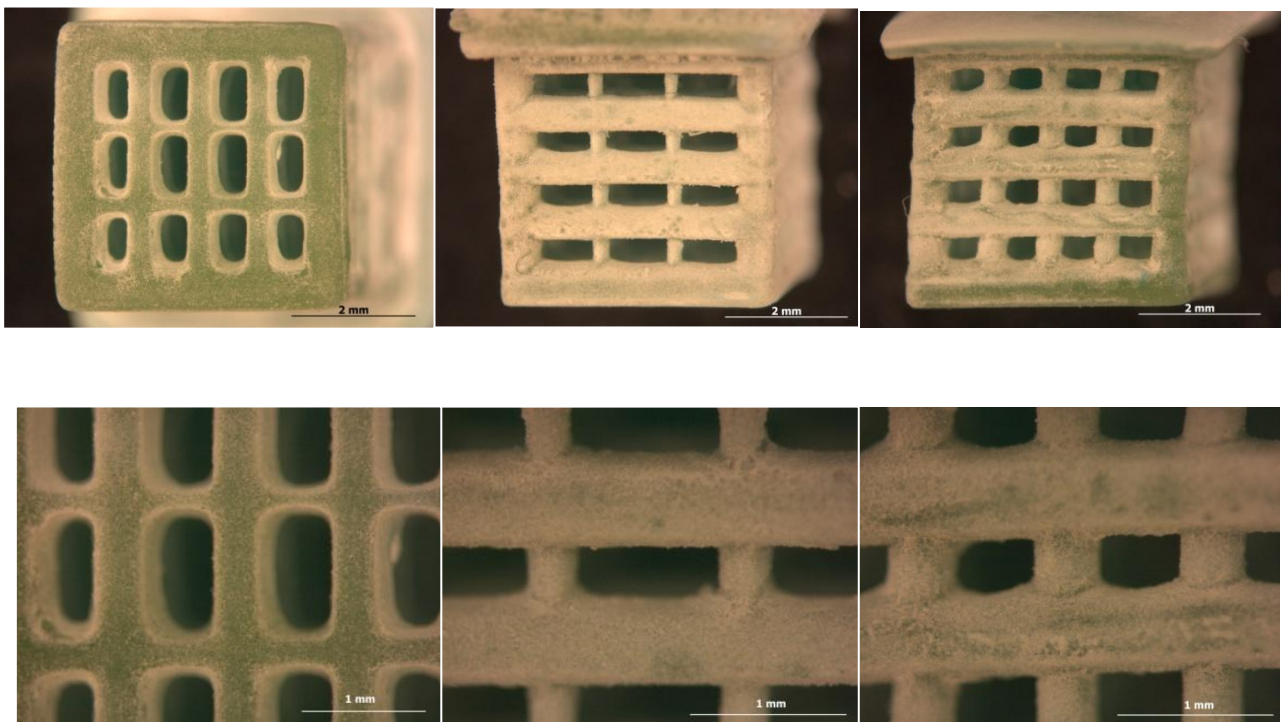


Figura 4.17 Micrografie al microscopio ottico delle diverse facce degli scaffold WB verdi, realizzati tramite SL, con il tempo migliore di esposizione, sopra, e dei rispettivi ingrandimenti, sotto.

In Figura 4.18 si osservano le immagini al microscopio ottico degli *scaffold* WB1 e WB dopo il trattamento termico di sinterizzazione.

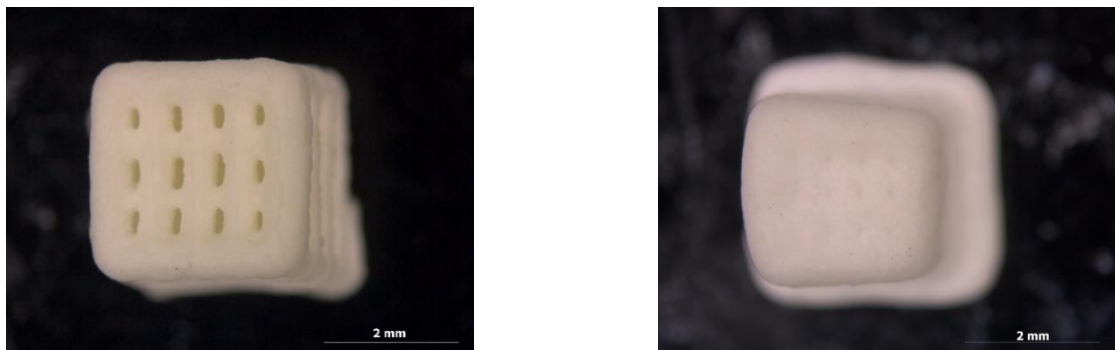


Figura 4.18 Micrografie al microscopio ottico della faccia superiore degli *scaffold* sinterizzati con composizione WB1, a sinistra, e WB a destra. Si nota come gli *scaffold* WB non abbiano per niente mantenuto la forma dopo il trattamento termico.

Come già notato nel precedente sottoparagrafo, i campioni contenenti i *filler* vetrosi WB1 hanno mantenuto bene la forma, mentre in quelli contenuti la polvere WB le macroporosità si sono completamente chiuse.

4.2.3.3 Analisi termica DTA

Per confermare quanto già precisato a proposito delle temperature di transizione vetrosa e di cristallizzazione dei campioni WB1 e WB, per le polveri di vetro WB, WB1 e WB2 (senza l'aggiunta del polimero preceramico) è stata eseguita la prova di analisi termica DTA. In particolare tale caratterizzazione è stata svolta, per completezza, sia per polveri setacciate a 38 μm che per gli stessi materiali sotto forme di scaglie. In quest'ultimo caso dal grafico risultante è stato possibile ricavare solo il valore della temperatura di transizione vetrosa, non di quella di cristallizzazione, questo perché la sinter-cristallizzazione è favorita dalla maggior presenza di superfici reattive che caratterizzano le polveri e non i pezzi massivi di vetro. Per motivi di brevità, però, in questa tesi viene mostrata solo la curva termica delle polveri (Figura 4.19).

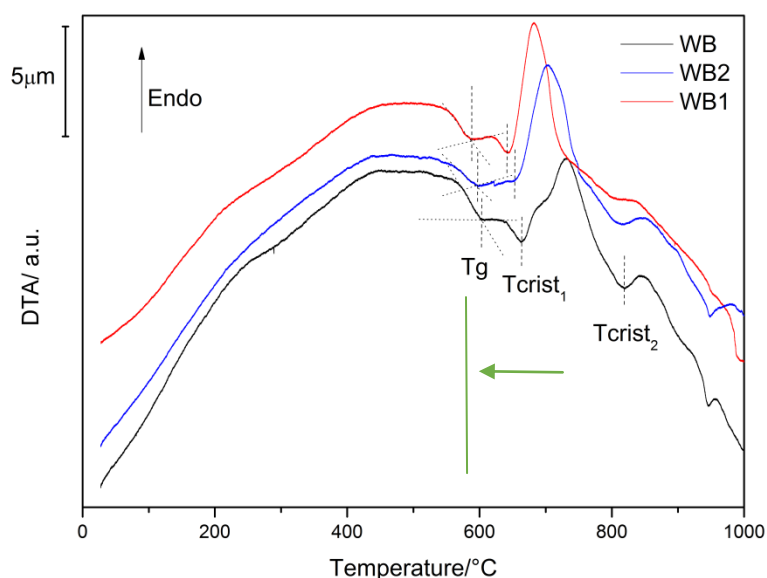


Figura 4.19 Curva DTA per le polveri WB, WB1 e WB2 di dimensione massima di $38\mu\text{m}$. Sono evidenziate tre temperature: temperatura di transizione vetrosa $T_g \sim 600$, temperatura della prima fase di cristallizzazione $T_{\text{crist}_1} \sim 670$ e temperatura della seconda fase di cristallizzazione $T_{\text{crist}_2} \sim 810$. Si nota che queste temperature si spostano verso valori più bassi passando da WB, WB2 e WB1.

Nel grafico sono indicate, per ciascun materiale, tre temperature: quella di transizione vetrosa in corrispondenza del flesso e quelle di cristallizzazione nei due picchi esotermici. Si nota che passando dalla polvere di vetro WB a WB2 e WB1 la temperatura di transizione vetrosa si sposta verso temperature inferiori, questo poiché la diminuzione del contenuto di silice nella composizione è correlata ad un abbassamento anche della viscosità.

Nella Figura 4.19 si osserva anche che il primo picco esotermico, corrispondente alla prima fase di cristallizzazione, si sposta verso sinistra passando dalla formulazione WB a WB2 e WB1. Il motivo è legato anche in questo caso alla percentuale di silice presente, infatti minore è la viscosità, e quindi di maggiore entità è il flusso viscoso del fuso, più favorita sarà anche la cristallizzazione che comincerà così a temperature inferiori [51,52].

L'intervallo tra la temperatura di transizione e quella di cristallizzazione risulta più elevato per la polvere WB, ciò significa che lo *scaffold* WB durante il trattamento termico è stato soggetto ad una sinterizzazione più lunga. Questo ha comportato la perdita della forma nei campioni stampati tramite la tecnica di Stereolitografia.

4.3.2.4 Analisi al SEM

In Figura 4.20 sono riportate le micrografie realizzate al SEM di uno *scaffold* WB1 prima del trattamento termico di sinterizzazione. Non si osserva la presenza di cricche, ma al contrario le strutture costruite sono caratterizzate da una buona precisione dei dettagli rispetto al modello virtuale 3D di partenza. Dunque le fasi di reticolazione durante la stampa, pulizia dei campioni ed evaporazione del solvente sono avvenute tutte correttamente.

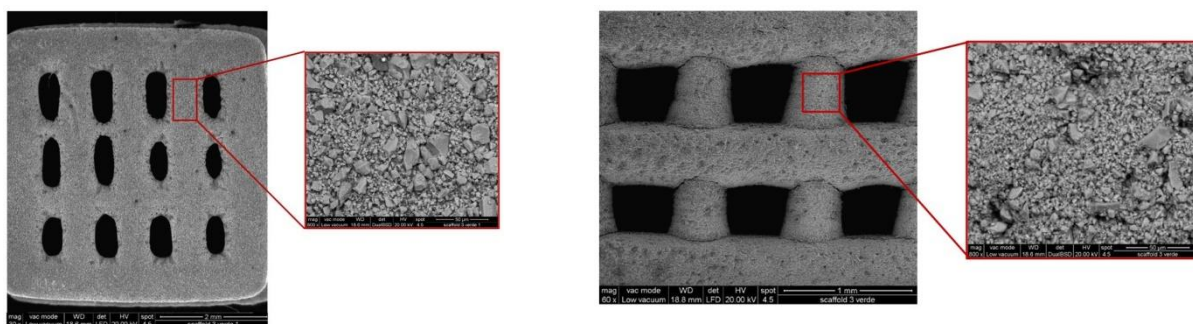


Figura 4.20 Micrografia al SEM della faccia superiore di uno *scaffold* WB1 non trattato per la faccia superiore a sinistra e per una laterale a destra. Sono riportati anche gli ingrandimenti delle superfici delle due facce.

Si possono osservare le micrografie dello stesso *scaffold* dopo trattamento di *debinding* e sinterizzazione in Figura 4.12. Grazie alla presenza del polimero preceramico i campioni hanno mantenuto perfettamente la forma, senza la presenza di alcuna cricca grazie al flusso viscoso fornito dalla fase boratica. Questa ha favorito anche la cristallizzazione, si nota infatti nel particolare della figura la presenza di cristalli dalla forma allungata che fuoriescono dalla superficie: sono cristalli di wollastonite che di solito sono proprio caratterizzati da una crescita anisotropica.

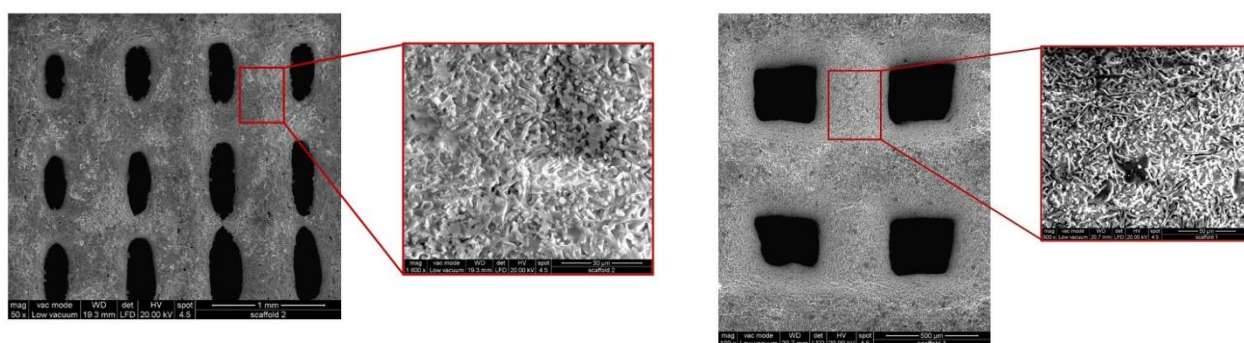


Figura 4.21 Micrografia al SEM della faccia superiore di uno *scaffold* WB1 sinterizzata per la faccia superiore a sinistra e per una laterale a destra. Sono riportati anche gli ingrandimenti delle superfici delle due facce, in cui si nota la presenza di cristalli sporgenti di wollastonite.

Dati i risultati osservati già visivamente, ad occhio nudo, e al microscopio ottico, gli *scaffold* WB non sono stati ovviamente caratterizzati tramite SEM.

4.3.2.5 Misura di densità e prove meccaniche

In Tabella 4.4 sono riportati i valori medi delle proprietà ricavati dalle singole prove e le corrispondenti deviazioni standard.

In particolare, per ogni provino sono stati misurati tre valori di densità:

-densità geometrica ρ_{geom} , calcolata come rapporto tra la massa misurata di ogni singolo *scaffold* e il volume totale, definito come prodotto tra le dimensioni del campione $a*b*c$;

-densità apparente ρ_{app} , definita rispetto al volume privato dei pori aperti e misurata sui provini integri con un picnometro ad elio (*AccuPyc 1330, Micromeritics, Norcross, GA*);

-densità reale ρ_{true} , definita solo rispetto al volume occupato dal solido (escludendo quindi ogni tipo di porosità) e misurata sui campioni macinati mediante il picnometro ad elio.

Risolviendo il sistema [3.1] è stato possibile calcolare anche la porosità aperta P_{aperta} e quella chiusa P_{chiusa} ; la porosità totale P_{tot} è stata ricavata come somma delle precedenti grandezze.

Tabella 4.4 Misura della densità geometrica ρ_{geom} , apparente ρ_{app} e reale ρ_{true} , valori calcolati della percentuale di porosità aperta e totale, sforzo massimo di resistenza alla compressione σ_c e indice di prestazione σ_c/ρ (densità geometrica) mediati sui valori registrati per 6 *scaffold* con composizione WB1.

	ρ_{geom} [g/cm ³]	ρ_{app} [g/cm ³]	ρ_{true} [g/cm ³]	P_{aperta} %	P_{tot} %	σ_c [MPa]	σ_c/ρ
WB1	1,05±0,15	1,72±0,19	2,43±0,02	38,4±11	56,8±6,1	7,81±2,09	7,52±2,32

Date le piccole dimensioni dei campioni, la precisione delle misurazioni effettuate sugli *scaffold* interi con il picnometro non è molto alta, dunque risultano affidabili solo i valori ricavati per la porosità totale, indipendente dalla densità apparente. Si osserva che la porosità totale è pari a circa il 57%, risultato in linea con la letteratura, ad esempio con gli *scaffold* bioattivi, contenenti la fase cristallina silicato di sodio, stampati tramite *Robocasting* in lavori sperimentali precedenti a questa tesi [11].

Le prove meccaniche sono state eseguite con una macchina modello *Instron 1121 UTM* (*Instron, Danvers, MA*) nella configurazione per le prove di compressione, già descritta nel Capitolo 2. I valori di resistenza alla compressione sono stati calcolati secondo la formula [3.2], partendo dai valori della forza F misurati nei test e dell'area A , su cui è stata applicata la forza, calcolati come $a*c$ (dimensioni degli *scaffold* misurate con il calibro).

Dai risultati riportati nella penultima colonna della Tabella 4.4, si osserva che la resistenza a compressione è pari a circa 8 MP, dato molto positivo se confrontato con i valori richiesti per *scaffold* utilizzati nella rigenerazione ossea (2÷12 MPa). Tale valore è stato ottenuto come media su 6 prove, anche se i test sono stati in realtà effettuati su 7 *scaffold*. Tuttavia, poiché la media aritmetica è sensibile agli *outlier* o dati anomali, la presenza di un valore di resistenza a compressione, per uno *scaffold* probabilmente pre-criccato, molto più basso rispetto a quello registrato per gli altri campioni (3 MPa rispetto ad una media di 8) ha reso necessaria l'esclusione di questo risultato dalla rielaborazione delle misure ricavate, al fine di effettuare un'analisi statisticamente significativa e sensata. La mediana al contrario non risente della presenza di valori estremi, tanto che la mediana ottenuta sulla base delle prove per tutti e 7 gli *scaffold* e la media calcolata solo sui risultati statisticamente significativi (per 6 *scaffold*) assumono entrambe un valore di 7,8 MPa.

Il valore di resistenza ottenuto per gli *scaffold* WB1 realizzati tramite SL, pari a 8 MPa, è di poco inferiore rispetto a quello registrato per le schiume WB1 in cui era stato aggiunto il 20% in peso di carbonio (9,93 MPa) e in linea con i dati reperibili in letteratura. Ad esempio in prove sperimentali precedenti effettuate presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova sono stati misurati valori di resistenza a compressione di circa 8,3 MPa per gli *scaffold* con silicato di calcio e sodio e di 7,7 MPa (quindi anche inferiori) per gli *scaffold* con wollastonite-diopside realizzati secondo la formulazione che prevedeva la presenza del 10% di filler vetroso come rimedio alla formazione di cricche durante la sinterizzazione [11, 24-26, 56-59].

Spesso risulta più efficace però confrontare la resistenza a compressione con la densità del campione, calcolando un indice di prestazione definito come rapporto tra lo sforzo massimo a compressione e la densità di bulk (σ_c/ρ). Il valore ricavato per gli *scaffold* WB1 è pari a circa 8, in linea con i risultati registrati negli studi sperimentali del gruppo di ricerca padovano sopra nominato. Se confrontato con i dati ottenuti per le schiume WB1 ($\sigma_c/\rho=14$) tale indice è leggermente penalizzante per gli *scaffold*, a causa della maggiore densità che caratterizza questi ultimi, alla diversa tecnica di formatura adottata e al tipo diverso di polimero preceramico utilizzato.

Un'altra considerazione che può essere fatta riguarda la resistenza a flessione degli *scaffold* realizzati. Utilizzando il modello per celle aperte idealizzato da Gibson e Ashby[60] è possibile ricavare, dai dati di porosità e sforzo massimo a compressione, un valore approssimato della resistenza a flessione degli *scaffold* WB1 tramite la seguente relazione:

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_f} \sim 0,2 (1 - P_{tot})^{3/2} \quad [4.2]$$

Per i campioni in esame è stata calcolata una resistenza a flessione pari a 137 MPa, di gran lunga superiore al valore minimo di 100 MPa necessario affinché uno *scaffold* utilizzato per la rigenerazione ossea resista in esercizio.

4.2.4 Realizzazione di strutture complesse: diamond structure

Visti gli ottimi risultati ottenuti tramite la stampa SL per gli *scaffold* contenenti il *filler* vetroso denominato WB1 in questa tesi, sono state eseguite altre prove per realizzare strutture più complesse, quali quella del diamante (*diamond structure*). La procedura sperimentale seguita è stata la stessa utilizzata per gli *scaffold* WB1 e già descritta nei precedenti paragrafi. La formulazione della soluzione stampata è quella riportata in Tabella 4.3, mentre il modello virtuale da cui si è partiti è raffigurato in Figura 4.22.

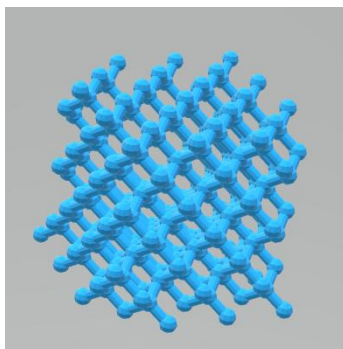


Figura 4.22 Modello virtuale 3D della struttura del diamante in formato .stl.

Come per i precedenti campioni è stata aggiunta la base di 0,5 mm al *file* .stl tramite il *software* di gestione *Printer 3DLP*. Il tempo ottimale di stampa per questa struttura è stato di 7 secondi per la base e di 6 per il resto dell'oggetto. I risultati sono stati piuttosto soddisfacenti, infatti come si può osservare anche dalla Figura 4.23 i campioni riproducono perfettamente il modello virtuale 3D di partenza. La precisione nei dettagli caratterizza le strutture anche dopo trattamento di sinterizzazione (500°C per due ore con rampa di riscaldamento di 1°C/min e successivo mantenimento di un'ora a 850°C con rampa di 2°C/min).

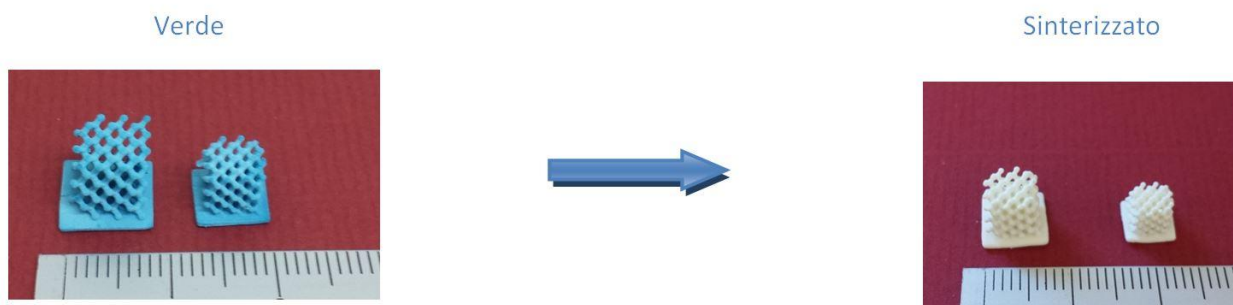


Figura 4.23 *Diamond structure* stampati tramite SL prima (a sinistra) e dopo la sinterizzazione (a destra) per la formulazione contenete filler vetrosi WB1.

Le *diamond structure*, che si avvicinano molto al modello di schiuma a cella aperta idealizzato da Ashby, sono state caratterizzate poi tramite il microscopio ottico, sia prima del trattamento termico (in Figura 4.24 e 4.25) che dopo (in Figura 4.25 e 4.27). Si conferma quanto già detto in precedenza: i campioni presentano un'eccezionale accuratezza nei dettagli anche dopo la sintercristallizzazione.

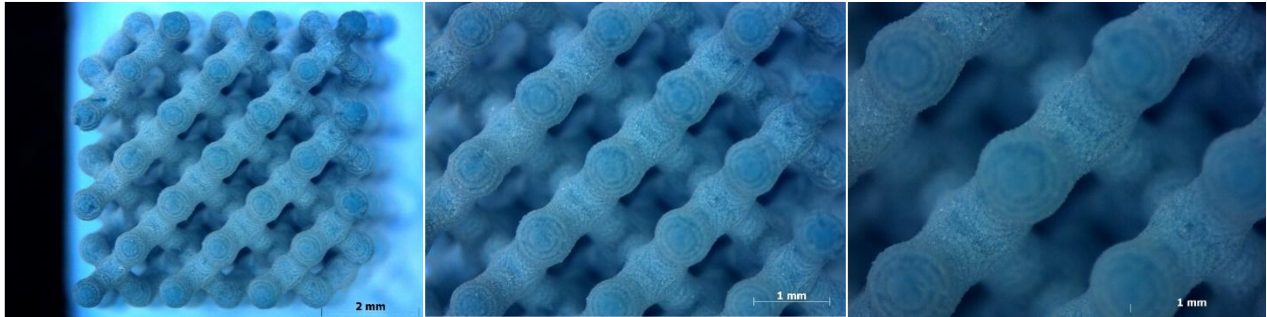


Figura 4.24 Micrografie al microscopio ottico della faccia superiore di una *diamond structure* WBI verde per diversi ingrandimenti.



Figura 4.25 Micrografie al microscopio ottico della faccia laterale di una *diamond structure* WBI verde per diversi ingrandimenti.

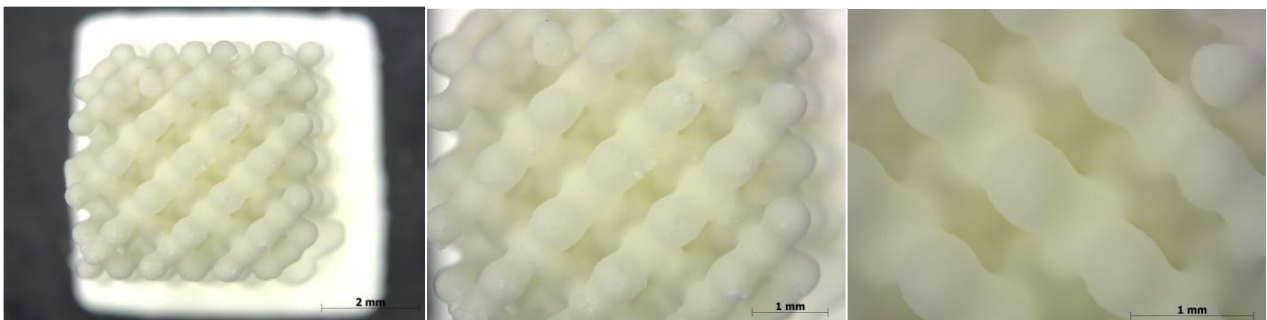


Figura 4.26 Micrografie al microscopio ottico della faccia superiore di una *diamond structure* WBI sinterizzata per diversi ingrandimenti.

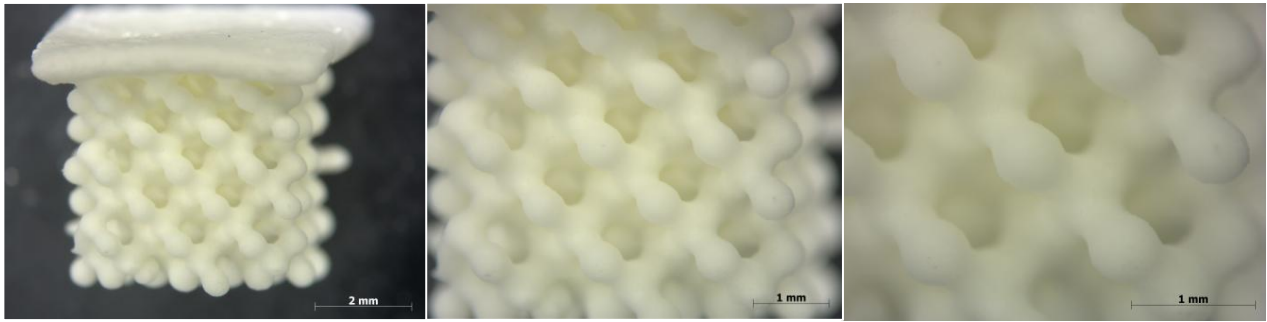


Figura 4.27 Micrografie al microscopio ottico della faccia laterale di una diamond structure WB1 sinterizzata per diversi ingrandimenti.

Di seguito sono riportate le micrografie ottenute tramite analisi SEM di un *diamond* prima (Figura 4.28 e immagine di sinistra di Figura 4.30) e dopo (Figura 4.29 e immagine di destra di Figura 4.30) il trattamento termico.

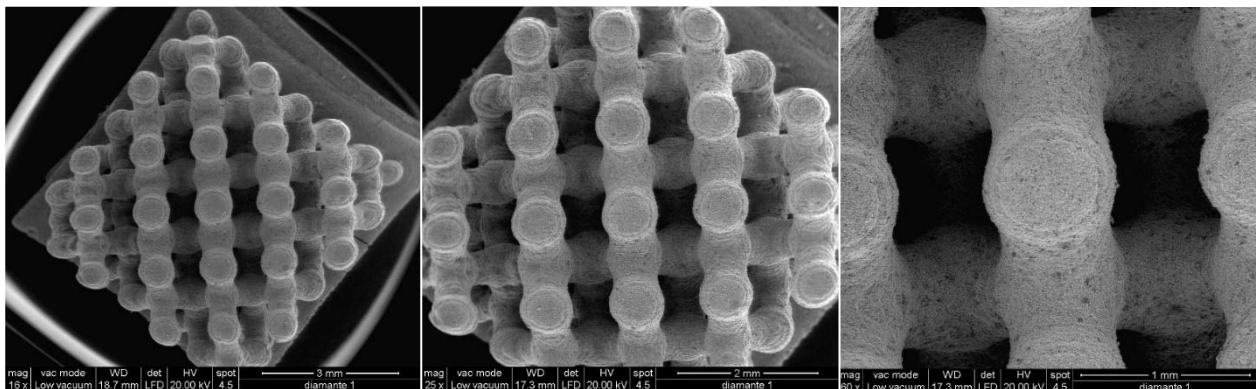


Figura 4.28 Micrografie al SEM della faccia superiore di una diamond structure WB1 verde per diversi ingrandimenti.

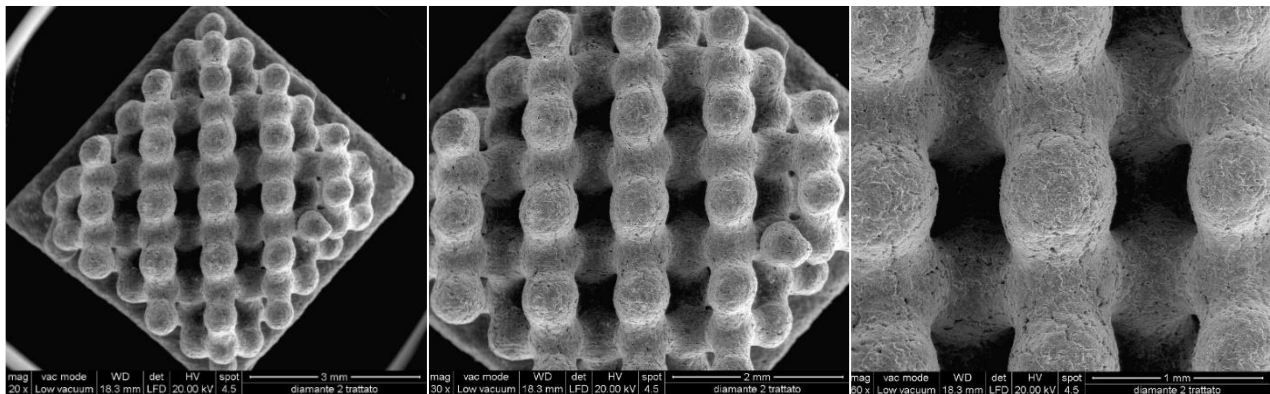


Figura 4.29 Micrografie al SEM della faccia superiore di una diamond structure WB1 sinterizzata per diversi ingrandimenti.

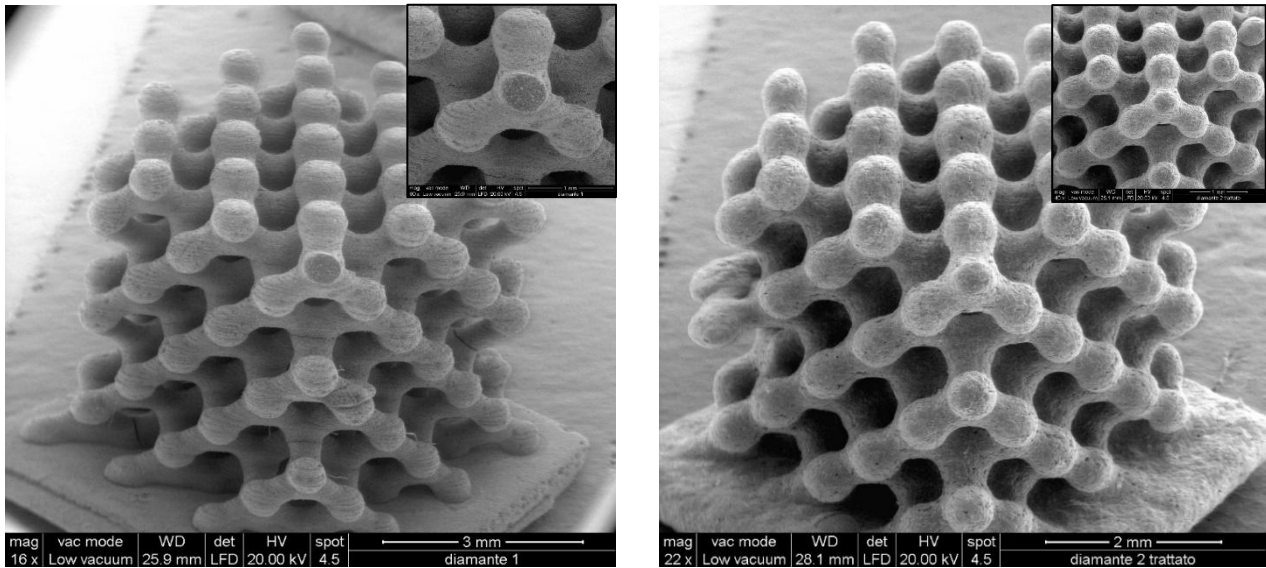


Figura 4.30 Micrografie al SEM con vista laterale di una diamond structure WB1 verde a sinistra e sinterizzata a destra.

Di eccezionale bellezza sono le micrografie riportate in Figura 4.30: si possono osservare, oltre che la precisione nei dettagli stampati, le superfici rugose che caratterizzano i campioni. Tale proprietà è molto importante nell'ottica delle applicazioni per la rigenerazione ossea a cui sono destinati componenti porosi costituiti da questo materiale; la microporosità che caratterizza i vetroceramici WB1 e WB2, sintetizzati in questa tesi, si sovrappone poi a quella macro imposta dalla geometria disegnata e perfettamente riprodotta.

I campioni realizzati, riproducendo la struttura del diamante, sono stati caratterizzati anche misurandone la densità e ricavandosi i valori in percentuale della porosità secondo le modalità già descritte in questo capitolo; i risultati sono riportati in Tabella 4.5.

Tabella 4.5 Misura della densità geometrica ρ_{geom} , apparente ρ_{app} e reale ρ_{true} , valori calcolati della percentuale di porosità aperta e totale per alcune diamond structure realizzate con composizione WB1.

	ρ_{geom} [g/cm ³]	ρ_{app} [g/cm ³]	ρ_{true} [g/cm ³]	P_{aperta} %	P_{tot} %
Diamond	0,75±0,14	1,89±0,08	2,43±0,02	60,7±5,8	69,4±5,8

Il dato calcolato per la porosità totale è pari al 69%, un ottimo risultato, migliore anche di quello registrato per gli *scaffold* WB1 stampati con la stessa tecnica (57%), proprio per la natura della struttura riprodotto che si avvicina molto al modello idealizzato da Asbhy e Gibson per strutture a celle aperte [60].

4.3 Direct Ink Writing: realizzazione di scaffold WB2

Dai risultati ottenuti per le pastiglie con *filler* vetroso WB2 e polimero preceramico si è già osservato nel Capitolo 2 che tali campioni mantengono la forma dopo sinterizzazione, dunque si prestano ad essere stampati al fine di realizzare *scaffold* per la rigenerazione ossea. In questo paragrafo verrà presentata la procedura sperimentale utilizzata per la preparazione dell'inchiostro e le modalità di stampa adottate. In particolare, la tecnica applicata è quella già descritta nel sottoparagrafo §4.1.2: *Direct Ink Writing*. A differenza delle sperimentazioni descritte in precedenza per la Stereolitografia, non sarà quindi necessario utilizzare un polimero preceramico fotosensibile, ma la resina siliconica MK già presente nelle formulazioni delle pastiglie.

La stampante utilizzata per questo scopo è la *Delta 20×40* prodotta dall'azienda italiana *Wasp* (*Massa Lombarda, Italia*) e riportata in Figura 4.31. Questa macchina, seppur progettata per le lavorazioni di materiali polimerici e ceramici, quali la porcellana e l'argilla, ma non per *Additive Manufacturing* di biomateriali a partire da polimeri preceramici e *filler* vetrosi, si presta comunque ad essere utilizzata per la stampa 3D dei materiali sintetizzati in questa tesi. Questo grazie all'eccellente formabilità fornita dei polimeri preceramici, quali il silicone MK, miscelati ai *filler* vetrosi e di cui si è già discusso nel Capitolo 1.

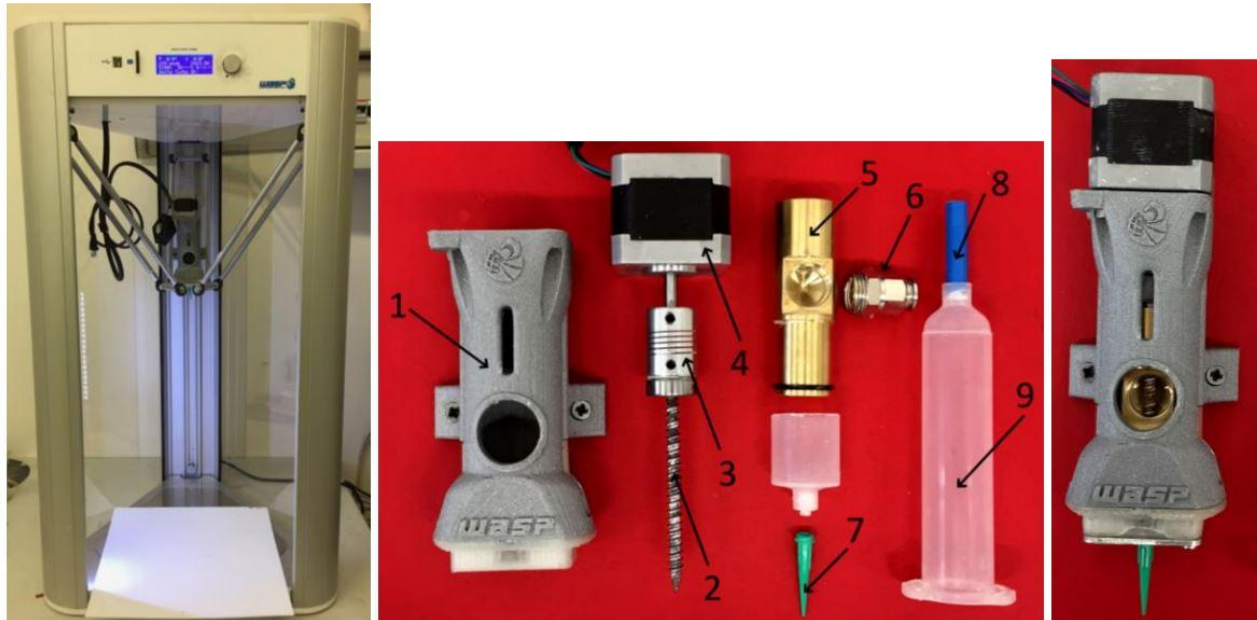


Figura 4.31 A sinistra stampante Delta 20×40(Wasp, Massa Lombarda, Italia); componenti della macchina: 1.copertura dell'estrusore, 2.vite, 3.accoppiatore, 4.sistema motore, 5.componte in ottone, 6.raccordo, 7.ugello, 8.tubo di collegamento tra raccordo e siringa, 9.siringa come serbatoio per l'inchiostro; a destra particolare dell'estrusore montato [11].

Di seguito vengono descritte le attrezzature aggiuntive (mostrate in Figura 4.31) di cui è dotata la stampante:

-copertura dell'estrusore in ABS (1);

-estrusore, costituito da vite (2), accoppiatore (3) sistema motore (4), che viene fatto lavorare ad un numero di giri adatto per garantire all'inchiostro la miglior velocità di flusso cit; regolando la velocità di flusso e quella della macchina direttamente dal display della stampante è possibile controllare la deposizione del filamento;

-componente in ottone (5) che è finalizzato al passaggio di materiale in stretto contatto con la vite, in particolare esso deve garantire la miglior tenuta in modo da ridurre al minimo le perdite di materiale e di pressione (causa di eventuali formazioni di vuoti d'aria). Grazie alla filettatura che caratterizza il pezzo, viene fissato al raccordo (6), a sua volta collegato tramite un tubetto per l'aria compressa da 0,8 mm(8) alla siringa (9);

-ugello conico (7), prodotto dall'azienda statunitense *Nordson EFD (Westlake, Ohio)*, con diametro di 0,81 mm, che permette l'estrusione di un filamento con diametro finale compreso tra gli 800 e i 900 μm ;

-siringa(9) che funge da serbatoio per l'inchiostro; quella utilizzata in questa tesi e mostrata in Figura ha una capienza totale di circa 80 grammi;

-dispositivo di collegamento tra la siringa(9) e l'attacco per l'aria compressa, che fornisce la pressione necessaria affinché il filamento venga estruso.

La stampante è dotata di un display da cui è possibile regolare non solo la velocità di flusso e delle stampante, come già detto, ma anche l'altezza a cui posizionare l'estrusore.

4.3.1 Procedura Sperimentale

La realizzazione di *scaffold* WB2 tramite la tecnica *Direct Ink Writing* ha consistito in diverse fasi:

- 1) preparazione dell'inchiostro contenente il polimero preceramico scelto già per le pastiglie, l'MK, il filler vetroso WB2 e un additivo per rendere la pasta pseudoplastica;
- 2) attenta miscelazione degli componenti;
- 3) generazione del modello virtuale 3D da stampare(già fornito da precedenti studi sperimentali presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova);
- 4) montaggio dei componenti, descritti nel cit, di cui è dotata la stampante utilizzata, regolazione dei parametri di stampa dal display(velocità di flusso, velocità della macchina e altezza dell'estrusore), apertura del collegamento con l'aria compressa per fornire la pressione necessaria ad estrarre il filamento e avvio della stampa.

- 5) Essiccazione dei campioni realizzati, al fine di eliminare il solvente utilizzato per disperdere l'MK, l'additivo e il filler vetroso;
- 6) trattamento termico di sinterizzazione, con lo scopo di convertire il precursore polimerico in un residuo completamente ceramico, farlo reagire con il filler vetroso per compensare la silice mancante e conferire agli *scaffold* le proprietà meccaniche desiderate.

Nei sottoparagrafi seguenti è descritta nel dettaglio la procedura sperimentale applicata.

4.3.1.1 Preparazione dell'inchiostro

La corretta preparazione dell'inchiostro è fondamentale per riuscire poi ad estrarre il filamento che andrà a costituire gli *scaffold*, strato per strato. In particolare, devono essere controllate le proprietà reologiche della pasta in modo che essa assuma un comportamento pseudoplastico, così da essere estrusa facilmente dall'ugello e da mantenere la forma mediante essiccazione all'aria (come già spiegato nel §4.1.2). Ciò è stato ottenuto aggiungendo alla formulazione già utilizzata per la realizzazione delle pastiglie un addensante, quale la *fumed silica*, in percentuale in peso pari al 10% di silice fornita per compensare quella in deficit nel filler vetroso WB2; il restante 90% proviene dunque dall'MK.

I passaggi seguiti per l'ottenimento dell'inchiostro sono stati:

- la dissoluzione della polvere MK in isopropanolo IPA, la cui percentuale volumetrica di partenza è stata il 25%,
- l'aggiunta di *fumed silica*,
- una volta disciolti completamente i primi due ingredienti, l'aggiunta un po' per volta del filler vetroso WB2 sotto forma di polvere.

Dopo ogni step descritto la soluzione è stata miscelata in un mixer e trattata agli ultrasuoni per almeno 5-10 minuti al fine di ottenere una dispersione omogenea. Poiché nell'ultima fase la soluzione risultava troppo secca, anche solo per essere miscelata con il mixer, si è aggiunto dell'isopropanolo in piccole dosi tramite pipetta usa e getta per un quantitativo totale pari a 12 mL.

Tabella 4.6 Formulazione di partenza seguita nella preparazione dell'inchiostro; al valore indicato di IPA vanno sommati circa 12 g aggiunti in fase di miscelazione.

	IPA	MK	Fumed Silica	WB2
Quantità [g]	5,25 [*]	2,424	0,2244	30

La formulazione iniziale utilizzata nella preparazione dell'inchiostro è riportata in Tabella 4.6.

Successivamente la pasta è stata inserita in una siringa, che ha poi svolto la funzione di serbatoio durante la stampa, in modo da lasciare un spazio nella zona centrale per il passaggio dell'aria compressa, onde evitare l'intrappolamento di aria nell'inchiostro. Tramite film in paraffina si è sigillato la siringa così da impedire l'essiccamento della pasta prima del suo utilizzo.

4.3.1.2 Generazione del modello virtuale 3D e stampa DIW

Durante prove sperimentali precedenti a questa tesi è stato generato il modello virtuale 3D di uno *scaffold*. In particolare, tramite un software CAD, è stato prima creato il disegno e poi convertito in file *.stl*, mostrato in Figura 4.32.

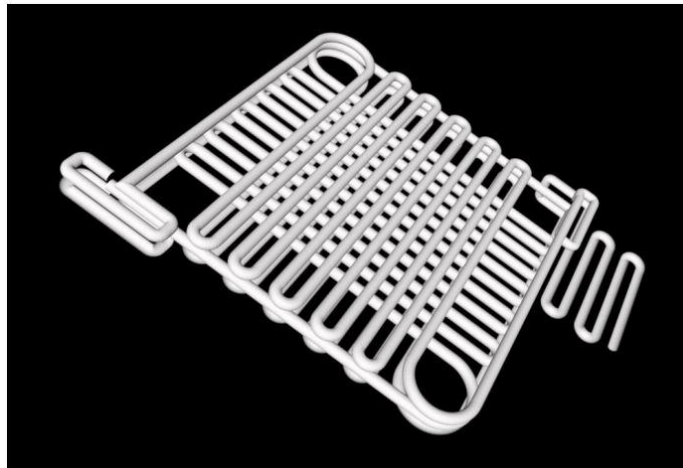


Figura 4.32 Modello 3D dello scaffold in formato *.stl* [11].

La geometria disegnata prevede la stratificazione di due *layers* ortogonali, il primo orientato a 0° e il secondo a 90° rispetto all'orizzontale, per un totale di dieci strati ed una porosità di $800 \mu\text{m}$, delle stesse dimensioni del diametro del filamento estruso [11]. Utilizzando infine il software aperto e gratuito *Slic3r*, il disegno è stato convertito in un linguaggio comprensibile alla stampante 3D generando un codice *G-code*, contenente le istruzioni per il percorso che l'ugello dovrà seguire, il calcolo delle quantità di materiale in uscita e il tempo necessario per realizzare la stampa del modello.

Una volta preparato l'inchiostro della giusta viscosità e verificato il mantenimento della forma del filamento con una stampa a mano, è stato possibile procedere nella realizzazione della geometria degli *scaffold* opportunamente convertita in *G-code*. Innanzitutto la stampante 3D è stata

attrezzata con tutti i componenti descritti in precedenza poi, una volta impostati i parametri tramite il display di cui è dotata la macchina (velocità di flusso, velocità di della macchina e altezza di stampa) e aperto il collegamento con l'aria compressa, è stata avviata la stampa. Il substrato utilizzato per la deposizione dei filamenti è stato un piatto in teflon, mostrato anche in figura; durante la stampa è stato possibile modificare la velocità di flusso e la velocità della macchina.

4.3.1.3 Essiccamento e Sinterizzazione

Una volta realizzati gli *scaffold* con la geometria desiderata, i campioni sono stati essiccati all'aria per tre settimane, così da far evaporare completamente il solvente (isopropanolo) utilizzato per disperdere i componenti tutti sotto forma di polvere.

Le strutture porose ottenute sono state poi sottoposte a un trattamento termico di sinterizzazione di due ore a 500°C, con rampa di 1°/min, e un'ora a 850°C, con rampa di 2°C/min (trattamento già utilizzato anche per gli *scaffold* WB1 stampati mediante Stereolitografia). Come substrato è stato scelto un refrattario ricoperto di polvere di allumina per evitare l'adesione dei campioni.

4.3.2 Risultati

Vi sono state qualche difficoltà durante la stampa mediante tecnica DIW degli *scaffold* contenenti *filler* WB2, il filamento estruso infatti risultava troppo poco viscoso, di conseguenza si è verificata una parziale deformazione della struttura in alcuni campioni. La causa di ciò può essere imputata all'aggiunta di troppo solvente nell'inchiostro o al fatto che tale modifica alla formulazione iniziale sia avvenuta nel corso della preparazione della soluzione, in particolare durante l'aggiunta della polvere di vetro. Infatti, come già precisato nel sottoparagrafo §4.3.1.1, è stato necessario ulteriore isopropanolo per evitare che la pasta ceramica si seccasse ulteriormente. Molto probabilmente però l'aggiunta è stata effettuata troppo tardi, dopo la formazione di agglomerati che hanno minato l'omogeneità della dispersione dei *filler* vetrosi nella soluzione. Nell'immagine di sinistra di Figura 4.33 si possono osservare i campioni realizzati prima del trattamento termico.

Purtroppo anche i risultati ottenuti dopo la sinterizzazione non hanno soddisfatto molto le aspettative. Infatti, come si può osservare dall'immagine di destra di Figura 4.33, i primi due *scaffold* dopo trattamento termico non hanno mantenuto la forma: i pori, di dimensione iniziale di 800 µm, sono parzialmente o totalmente chiusi. L'elevato quantitativo di solvente aggiunto, non all'inizio ma durante la preparazione nell'inchiostro, non è evaporato totalmente né durante l'essiccamento all'aria di tre settimane né nel forno di sinterizzazione, causando così il cedimento dei filamenti che costituiscono gli *scaffold*. Tuttavia, come *proof of concept* della stampabilità di

WB2 tramite tecnica DIW, si può tenere in considerazione il terzo campione della foto che, rispetto agli altri realizzati, ha mantenuto abbastanza bene la forma e un certo grado di porosità.

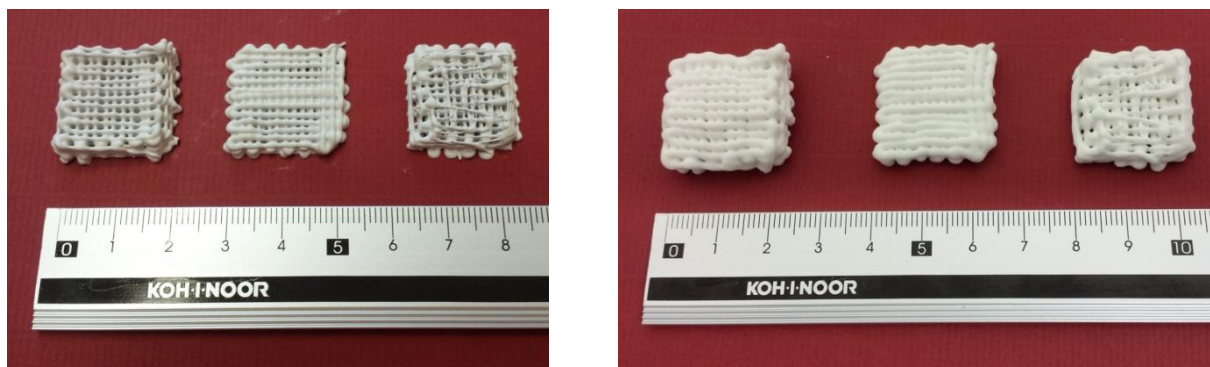


Figura 4.33 Scaffold WB2 stampati tramite DIW prima (a sinistra) e dopo la sinterizzazione (a destra).

Per dimostrare la stampabilità del materiale sintetizzato (vetroceramico a partire da polimero preceramico MK e *filler* vetroso WB2), si è sperimentata anche la possibilità di applicare la tecnica indiretta denominata *Powder Bed and Inkjet Head Printing* o più semplicemente *Powder-3D Printing*. Di ciò si discuterà nel paragrafo §4.3.

Prima di effettuare quest'ulteriore prova di stampa sono state eseguite delle prove per caratterizzare gli *scaffold* realizzati tramite DIW, così da formulare delle ipotesi sui loro possibili sviluppi futuri. Innanzitutto ne sono state analizzate le fasi cristalline tramite XRD, così da dimostrare l'efficacia dell'approccio innovativo di compensazione della silice che sta alla base di tutta questa tesi. Successivamente se ne è osservata la morfologia al microscopio ottico e si è misurata la densità tramite picnometro ad elio, al fine di descrivere anche quantitativamente le proprietà fisiche delle strutture porose realizzate. I risultati sono riportati nel seguente sottoparagrafo.

4.3.3 Caratterizzazione

4.3.3.1 Analisi XRD

In Figura 4.34 sono confrontati gli spettri di diffrazione delle pastiglie WB e WB2, già presentati nel Capitolo 2, e degli *scaffold* WB2 stampati tramite DIW.

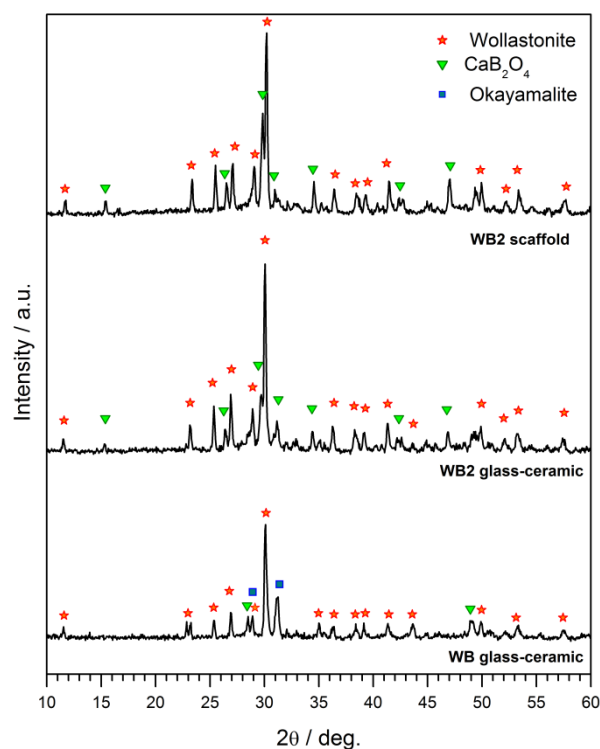


Figura 4.34 Confronto tra gli spettri XRD per le pastiglie WB2 e gli scaffold WB2 stampati tramite la tecnica DIW.

Come ci si aspettava le fasi cristalline osservate per questi ultimi campioni coincidono con quelle presenti nelle pastiglie WB2; ciò significa che la compensazione di silice per effetto dell'MK e della *fumed silica* con i *filler* vetrosi WB2 è stata efficace.

4.3.3.2 Microscopio Ottico

In Figura 4.35 sono riportate micrografie osservate al microscopio ottico di uno degli *scaffold* realizzati prima del trattamento termico, a sinistra, e dopo sinterizzazione, a destra.

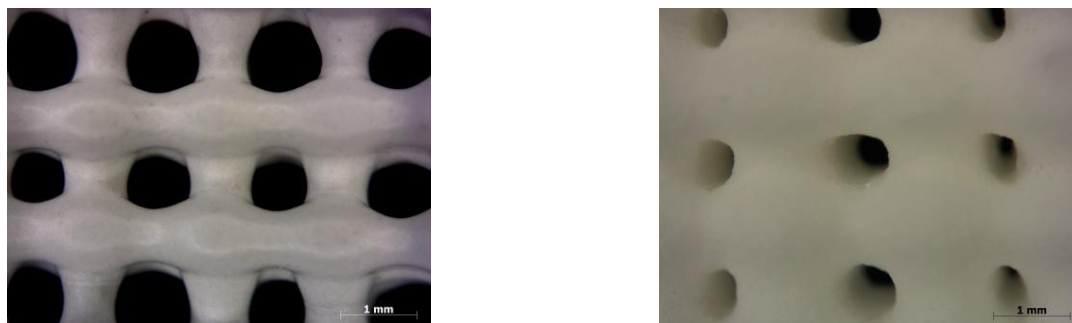


Figura 4.35 Micrografie al microscopio della faccia superiore di uno scaffold WB2, realizzato tramite DIW, prima (a sinistra) e dopo (a destra) il trattamento termico.

Già nel campione verde si nota che i filamenti depositati non sono perfettamente lineari; una volta sinterizzato si osserva ancora di più il mancato mantenimento della forma.

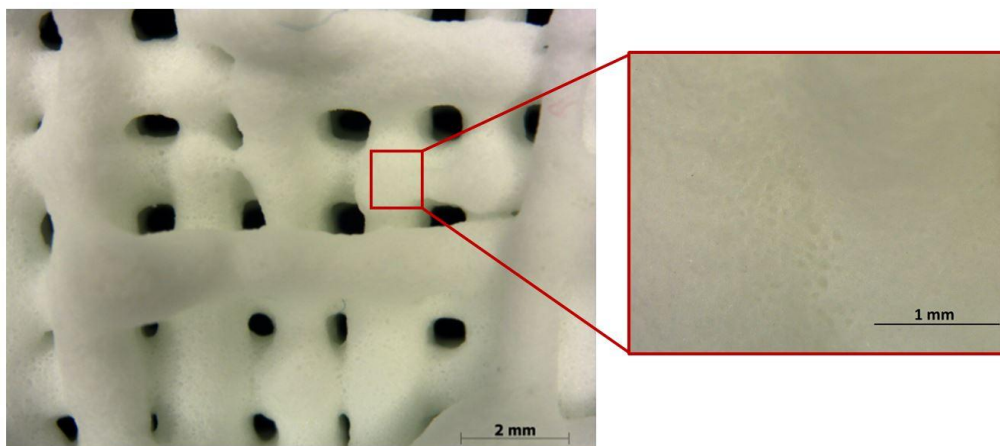


Figura 4.36 Micrografia al microscopio della faccia superiore dello scaffold WB2 meglio riuscito, realizzato tramite DIW, dopo la sinterizzazione. Nell'ingrandimento si osserva la superficie porosa che lo caratterizza.

In Figura 4.36 è riportata la foto dello *scaffold* meglio riuscito, in questo caso la struttura ha mantenuto meglio la forma, dunque questo campione dimostra il potenziale del materiale WB2 sintetizzato ad essere stampato tramite DIW. Nell'immagine si osserva anche l'ingrandimento di una zona superficiale dello *scaffold*; si nota una certa microporosità che può essere sfruttata in applicazioni biomedicali.

4.3.3.3 Misure di densità

In Tabella 4.7 sono riportati i valori di densità misurati e di porosità aperta e totale calcolati secondo le modalità già spiegate per gli *scaffold* WB1 in questo capitolo.

Tabella 4.7 Misura della densità geometrica ρ_{geom} , apparente ρ_{app} e reale ρ_{true} , valori calcolati della percentuale di porosità aperta e totale per alcuni scaffold WB2 realizzati tramite DIW.

	ρ_{geom} [g/cm ³]	ρ_{app} [g/cm ³]	ρ_{true} [g/cm ³]	P_{aperta} %	P_{tot} %
Scaffold WB2	0,75±0,19	1,90±0	2,53±0,01	60,4±10	70,2±7,5

Si osserva che la porosità totale è pari a circa al 70%, in linea con i risultati reperibili in letteratura.

Come sviluppi futuri per gli *scaffold* WB2 ci sono dunque due possibilità:

- 1) una volta modificata la geometria del modello virtuale 3D in modo da allargare i pori disegnati, mantenere la formulazione già utilizzata e sfruttare la porosità e quindi la rugosità della superficie che caratterizza i campioni di questo materiale. Si potrebbero creare delle strutture a porosità gerarchica (microporosità nei filamenti dovute alla natura del materiale e macroporosità della geometria stampata) sfruttabili in applicazioni biomedicali per la rigenerazione ossea;
- 2) cambiare la composizione dell'inchiostro in modo da ottenerne uno più viscoso, mantenendo la geometria dello *scaffold* con porosità $800\ \mu\text{m} \times 800\ \mu\text{m}$ di diametro del filamento.

4.4 Powder Bed and Inkjet Head Writing: proof of concept per WB2

Per le prove di stampa indiretta tramite la tecnica denominata *Powder Bed and Inkjet Head Writing* o più semplicemente *Powder-3D Printing* è stato utilizzato lo strumento fotografato in Figura 4.37, che vuole essere una semplice riproduzione del macchinario utilizzato industrialmente. Purtroppo il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova non è ancora dotato di tale attrezzatura, ma la riproduzione costruita permette di applicare perfettamente il principio su cui si basa tale tecnica, grazie ad una sorta di stantuffo che può essere abbassato dopo ogni consolidamento di un *layer*.



Figura 4.37 Strumento utilizzato per provare la stampabilità del materiale WB2 tramite *Power-3D Printing*.

Le polveri utilizzate in questa prova sono quelle da cui è partiti per realizzare le pastiglie nel Capitolo 2, contenenti dunque il filler vetroso WB2 e il polimero preceramico MK.

I passaggi seguiti nella prova di stampa sono gli stessi descritti nel paragrafo §2.1, in particolare è stato depositato un letto di polveri su cui è stata adagiata una mascherina in cartone, successivamente sono state depositate delle gocce di etanolo tramite una pipetta usa e getta, come mostrato in Figura 4.38. Questo solvente ha, per così dire, svolto la funzione di legante che ha permesso di consolidare le polveri e ricreare il disegno intagliato nella mascherina, come si può osservare nella foto di destra della Figura 4.38. La scelta dell'etanolo invece dell'isopropanolo è dovuta al fatto che il primo discioglie meno le polveri ceramiche e anzi gli dà una consistenza pastosa.

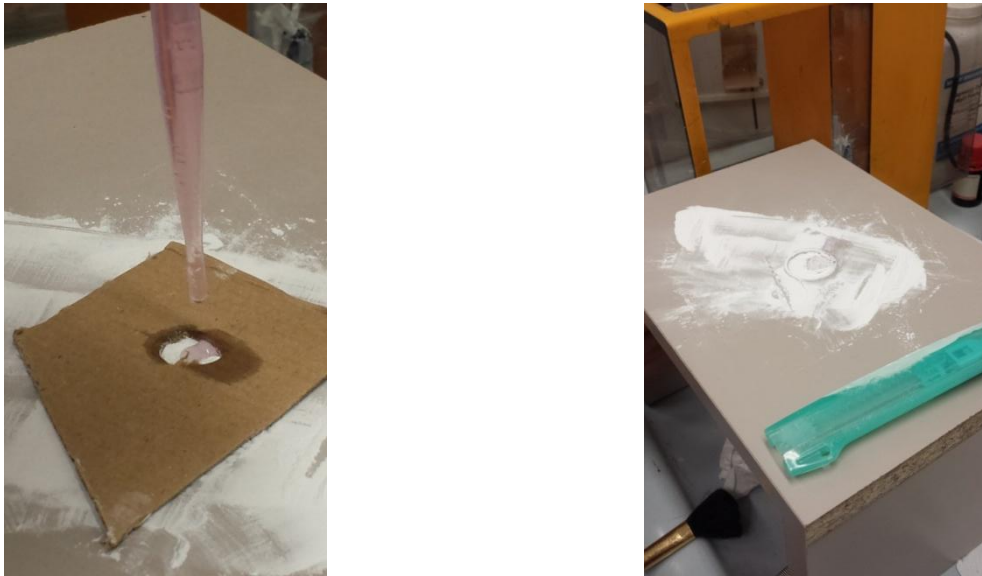


Figura 4.38 Modalità di consolidamento delle polveri WB2+MK tramite deposizione di etanolo che funge da legante (a sinistra) e risultato finale a destra.

Infine è stato abbassato il pistone e depositato un nuovo strato di polveri; dopo aver ripetuto in sequenza i passaggi per circa cinque volte, il tutto è stato lasciato ad essiccare all'aria per una notte. Una volta estratto il manufatto ed eliminato il materiale in eccesso, ciò che si è ottenuto è mostrato nell'immagine di sinistra di Figura. Il campione è stato poi sinterizzato a 500°C per due ore con una rampa di riscaldamento di 1°C/min e a 850°C per un'ora con una rampa di 2°/min (foto di destra della Figura 4.39).



Figura 4.39 Campione WB2 formato tramite P-3DP prima (a sinistra) e dopo (a destra) del trattamento termico.

La struttura realizzata è stata caratterizzata dal punto di vista delle fasi cristalline tramite analisi XRD, in particolare è stato controllato che l'utilizzo dell'etanolo come solvente non avesse influenzato in qualche modo la compensazione della silice ad opera dell'MK. Per non essere ripetitivi gli spettri di diffrazione non vengono riportati, ciò che è importante sottolineare è che vi è corrispondenza tra le fasi cristalline evidenziate per le pastiglie WB2: wollastonite e borato di calcio.

I risultati dunque hanno rispettato le aspettative: la prova effettuata può essere considerata come *proof of concept* della stampa indiretta *Powder-3DP*, in particolare è stata dimostrata la stampabilità del vetroceramico denominato in questa tesi WB2 tramite tale tecnica, che risulta vantaggiosa dal punto di vista commerciale (paragrafo §4.1.3)

Capitolo 5

Sperimentazioni con filler vetrosi borosilicatici: varianti contenenti magnesio

In questo capitolo vengono presentate le sperimentazioni effettuate per una variante della formulazione utilizzata per i vetroceramici con filler WB, in particolare si è modificata la composizione del vetro, sostituendo l'ossido di calcio presente nel sistema WB con l'ossido di magnesio. Per questo motivo i materiali sintetizzati in questo capitolo, a partire da un polimero preceramico (l'MK) e filler vetro, sono stati chiamati MB. Anche in queste prove è stato seguito l'approccio innovativo di sottrarre della silice dal filler vetroso e compensarla con l'MK, così da dimostrarne l'efficacia anche per materiali di composizione diversa da quella già sperimentata nel Capitolo 2.

Dapprima vengono descritte le procedure seguite per la realizzazione delle pastiglie con tale formulazione, discussi i risultati ottenuti e la caratterizzazione dei campioni preparati. Successivamente vengono sviluppate alcune possibili applicazioni a cui si è pensato dopo la precedente fase di realizzazione delle pastiglie, in particolare il vetroceramico contenente filler vetroso MBI viene studiato come schiuma per il campo elettrico, caratterizzato mediante analisi al SEM, misura della densità e prove meccaniche di compressione.

5.1 Realizzazione delle pastiglie

5.1.1 Procedura sperimentale

La procedura sperimentale è uguale a quella seguita nel capitolo 2:

- 1) preparazione dei *filler* vetrosi,
- 2) miscelazione dei *filler* vetrosi e polimero preceramico,
- 3) sinterizzazione mediante trattamento termico.

La prima fase per la preparazione delle pastiglie ha previsto la sintesi dei *filler* vetrosi secondo la formulazione proposta da Fernandes et al.[28] per il sistema con ossido di magnesio invece che di calcio, di cui si è già discusso nel Capitolo 2, motivo per cui questa tipologia di vetro è stata denominata MB. In Tabella 5.1 è riportata la sua composizione in percentuale molare; la formulazione utilizzata ha in realtà previsto, come già detto per il sistema WB, un quantitativo di ossido di boro di poco superiore al 20% indicato nella Tabella 5.1, così da abbassare la temperatura

di fusione del vetro e favorire lo scorrimento del flusso viscoso durante la successiva sinterizzazione.

Tabella 5.1 Composizioni del vetro MB espresse in percentuale molare.

	SiO₂	Na₂O	MgO	B₂O₃
%mol	40	5	35	20

Anche per le sperimentazioni con MB è stato utilizzato l'approccio innovativo di cui si è già discusso in questa tesi: togliere silice dalla formulazione originaria del vetro MB e compensarla poi con un polimero preceramico. Ciò è stato eseguito secondo due modalità, togliendo il 15% in peso di silice, variante denominata MB1 e poi il 7.5%, varianti chiamate MB2.

Nella preparazione delle miscele sono state utilizzate le seguenti materie prime: silice SiO₂, tetraborato di sodio decaidrato o borax Na₂B₄O₇·10H₂O, precursore dell'ossido di sodio e di boro, idrossido di magnesio Mg(OH)₂, precursore dell'ossido di magnesio, e acido borico H₃BO₃, precursore dell'ossido di boro. Nella Tabella 5.2 sono riportate le quantità di materia prima calcolate per 100 grammi totali di miscela.

Tabella 5.2 Quantità di materie prime per le varianti WB calcolate per 100 g totali di miscela.

	MB [g]	MB1 [g]	MB2 [g]
SiO₂	39,69	29,13	34,76
Borax	42,64	50,32	46,06
Mg(OH)₂	33,75	39,82	36,45
H₃BO₃	18,55	21,89	20,04

Prima di fondere le miscele sono stati necessari alcuni accorgimenti:

- 1) mescolare accuratamente i vari componenti tramite mulino a palle per 30 minuti a 300 rpm, con un tempo di riposo di 10 minuti per evitarne il surriscaldamento;
- 2) setacciare le miscele per evitare la presenza di agglomerati;
- 3) deidratare le miscele tramite trattamento termico (2 ore a 350° C con rampa di riscaldamento di 2 °C/min), in quanto alcuni precursori contenevano acqua (borax), ciò avrebbe causato schiumaggio in fase di fusione e fuoriuscita del fuso dai crogioli.

Le miscele sono state poi trasferite in crogioli di allumina, fuse a 1100°C e colate su delle apposite piastre. La tempra del fuso è avvenuta in pochi minuti all'aria. Grazie alla spruzzatura di alcune

gocce d'acqua si è ottenuta una fritta (più facile da macinare rispetto ad un pezzo unico di vetro), poi macinata per un'ora a 360 rpm in un mulino a palle e setacciata a 1,19 mm.

Nella seconda fase i filler vetrosi, sotto forma di polvere, sono stati mescolati con il polimero preceramico scelto, Silres[®] MK, secondo le quantità indicate in Tabella 5.3.

Tabella 5.3 *Quantità di filler vetroso e di polimero preceramico MK utilizzato per le varianti MB1 e MB2.*

	Filler vetroso [g]	MK [g]
Variante MB1	10	1,79
Variante MB2	10	8,93

In particolare è stata sciolta la polvere di MK in isopropanolo IPA , aggiunta la polvere di vetro e lasciato in agitazione magnetica per 10 minuti, al fine di ottenere una dispersione omogenea. La soluzione, versata in un largo contenitore in teflon, è stata essiccata in forno a 60 ° C per tutta la notte. Dopo tale trattamento la miscela si presentava sotto forma di frammenti solidi, successivamente polverizzati in un mulino a palle a 350 rpm per mezz'ora. Le polveri sono state pressate a freddo a 30 kPa per 30 secondi in uno stampo cilindrico di acciaio mediante pressa idraulica; sono state realizzate pastiglie di circa 1 grammo, 16,5 mm di diametro e 3 mm di spessore. Per poterle confrontare con i campioni con vetroceramico deficitario in silice, sono state preparate anche pastiglie senza silicone (MB1 senza MK e MB2 senza MK) e con solo il vetro di partenza (MB).

Infine, tutti i campioni sono stati sinterizzati in forno a 900°C per un'ora, usando una rampa di riscaldamento di 2 °C/min.

5.1.2 Risultati

In Figura 5.1 è riportata la foto delle pastiglie dopo sinterizzazione; la sequenza seguita è stata vetro con composizione originale MB, vetro con compensazione maggiore MB1 (-15% di silice), vetro con compensazione minore MB2 (-7,5% di silice) e i corrispettivi vetri senza compensazione mediante silicone, denominati MB1 senza MK e MB2 senza MK.

Dal confronto si osserva che il campione MB1, che richiede una compensazione maggiore (e quindi un contenuto superiore di MK), è molto schiumato, anche di più delle pastiglie BR1 e WB1 mostrate in Figura, rispettivamente, 2.1 e 2.2 del sottoparagrafo §2.1.3, Capitolo 2. Il campione denominato MB2 (deficitario in silice per il 7,5% e poi compensata con MK), a differenza del corrispondente WB2 del sistema con ossido di calcio, non ha mantenuto la forma dopo sinterizzazione, ma risulta schiumato disomogeneamente.



Figura 5.1 Pastiglie MB, MB1; MB2, MB1 senza MK e MB2 senza MK.

Una possibile applicazione per i vetroceramici realizzati per il sistema con ossido di magnesio è quindi la realizzazione di schiume con filler vetrosi di tipo MB1. Senza l'aggiunta di carbonio si osserva che la pastiglia risulta già molto schiumata e caratterizzata da una distribuzione omogenea di pori, dunque non sarà necessaria alcuna modifica nella formulazione utilizzata in questo paragrafo.

Resta però da verificare che la compensazione di silice per le pastiglie MB1 e MB2 sia stata efficace come per il sistema WB già sperimentato e che quindi ci sia corrispondenza tra le fasi cristalline individuate tramite XRD e quelle presenti nell'articolo di riferimento [28]. I risultati sono presentati nel sottoparagrafo §5.2.3. Sono state eseguite inoltre altre prove per caratterizzare i campioni, quali la misura dei diametri e della densità tramite il principio di Archimede e l'osservazione della morfologia al microscopio ottico. Di ciò si discuterà nel paragrafo §5.2 seguente.

5.2 Caratterizzazione delle pastiglie

5.2.1 Misura delle proprietà fisiche

Di seguito (Tabella 5.4) vengono riportati valori dei diametri medi, misurati con il calibro, delle due pastiglie realizzate per ogni tipologia di filler sperimentato.

I campioni MB2, dopo sinterizzazione, presentano diametri più vicini alle corrispondenti pastiglie verdi (il diametro iniziale era pari a 16,5 mm). Invece per i campioni contenenti il filler MB1 con vi è stato un notevole aumento del diametro con la sinterizzazione, passando da 16,5 a 16,88 mm (valore mediato sulle due pastiglie realizzate). Per tutti gli altri campioni si osserva una diminuzione del diametro a seguito del processo di sinterizzazione, durante il quale vi è appunto una contrazione del volume.

Tabella 5.4 Diametri medi misurati sulle pastiglie realizzate tramite calibro.

	D_{medio} pastiglia 1 [mm]	D_{medio} pastiglia 2 [mm]	D_{medio}[mm]
MB	14,59	14,6	14,60
MB1	21,93	21,7	21,81
MB2	16,89	16,87	16,88
MB1 senza MK	14,05	13,89	13,97
MB2 senza MK	13,72	14,06	13,89

Nella Tabella 5.5 sono riportate la densità media del bulk ρ_{bulk} e la porosità media apparente P_{app} %, misurate tramite il principio di Archimede, secondo la normativa ASTM-C373, che, come già ricordato nel Capitolo 2, prevede la raccolta di tre misure, il peso del campione a secco P_s , saturo d'acqua P_{acq} , dopo immersione in acqua a 300°C per due ore e mezza, sospeso con un filo mentre è immerso in acqua P_i . Le grandezze che si ottengono sono dunque:

- densità del bulk, calcolata rispetto al volume totale secondo la formula 2.1,
- porosità apparente, cioè quella che riguarda i pori aperti, definita in percentuale secondo l'equazione 2.1.

I valori segnati con un asterisco sono invece stati calcolati in un altro modo; per i campioni denominati MB1 e MB2 non è stato infatti possibile effettuare la prova di Archimede, in quanto galleggiavano in acqua. È stato anche provato a lappare la superficie delle pastiglie per eliminare un'eventuale crosta esterna che facesse da barriera all'ingresso dell'acqua, ma non è stato ottenuto alcun risultato. Questo è probabilmente dovuto al fatto che la porosità aperta nei due campioni non era abbastanza grande o non era tale da permettere l'ingresso del fluido. In questi due casi dunque i valori di densità del bulk sono stati ottenuti per via geometrica, calcolandola come rapporto tra la massa dei singoli campioni o il volume da essi occupato. In particolare le pastiglie MB1 sono state ridotte a dei cubetti di volume $a*b*c$, mentre il volume occupato dai campioni MB2 è stato approssimando a quello di due semiellissoidi ($V=4/3*\pi*a*b*c$). I valori di in percentuale di porosità apparente sono stati calcolati risolvendo il sistema [2.3], dopo aver misurato la densità geometrica e quella vera tramite il picnometro.

Tabella 5.5 Sono riportati i valori di densità del bulk misurati tramite il principio di Archimede e la percentuale di porosità apparente calcolata con la formula [2.2].

	$\rho_{\text{bulk}} [\text{g}/\text{cm}^3]$	$P_{\text{app}} \%$
MB	1,44	3,97
MB1	0,46*	70,97*
MB2	0,11*	93,56*
MB1 senza MK	1,13	0,81
MB2 senza MK	1,19	0,24

Si osserva che le pastiglie con filler variante MB1 presentano valori molto elevati di porosità e, corrispondentemente, basse densità, prestandosi dunque ad essere utilizzati come schiume in generale. Anche i campioni denominati MB2 presentano elevati valori di porosità apparente, tuttavia visivamente, già ad occhio nudo, tale porosità risulta essere disomogenea; mediante il microscopio ottico sarà possibile confermare quanto già notato in questo paragrafo.

5.2.2 Microscopio ottico

Di seguito vengono riportate le micrografie scattate, a diversi ingrandimenti, con il SEM per tutte le pastiglie realizzate.

In particolare, in Figura 5.2 si vedono le foto scattate col SEM per il campione MB1 a diversi ingrandimenti.



Figura 5.2 Micrografie SEM per le pastiglie MB1 a diversi ingrandimenti, 500, 50 e 10 μm .

Si osserva una porosità molto omogenea, anche se piccola e prevalentemente chiusa. Dunque si conferma l'applicazione della variante MB1 come schiume, non per il campo della rigenerazione ossea (servirebbero interconnessioni dalle dimensioni di almeno 100 μm), ma come dielettrici.

In Figura 5.3 sono riportate le micrografie per le pastiglie realizzate per la tipologie di filler vetroso MB.

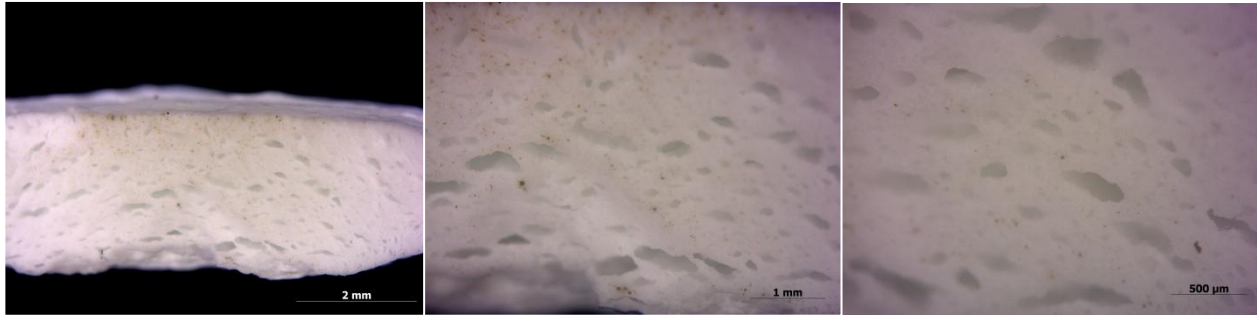


Figura 5.3 Micrografie SEM per le pastiglie MB a diversi ingrandimenti, 500, 50 e 10 µm.

Il campione MB non presenta elevata porosità; questo è dovuto all'assenza del silicone che, degradandosi durante il trattamento termico, libera carbonio, poi ossidato a CO₂, portando così alla formazione dei pori.

In Figura 5.4 sono riportate le micrografie per le pastiglie realizzate per la tipologie di filler vetroso MB, MB1 senza MK e MB2 senza MK.

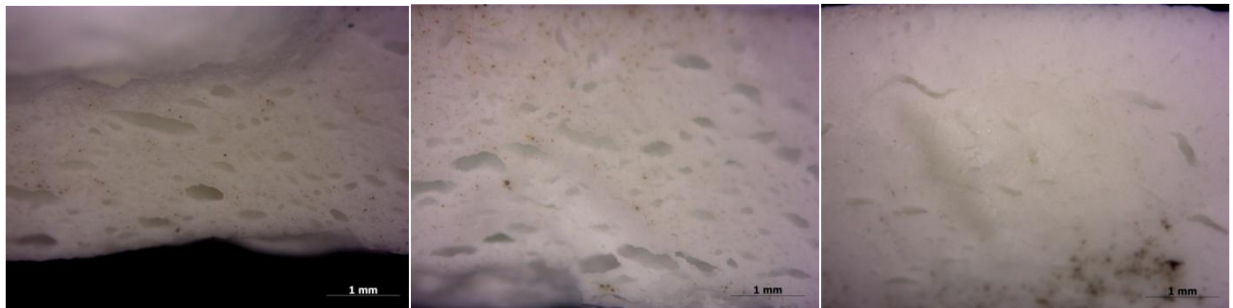


Figura 5.4 Micrografie SEM per le pastiglie MB, MB1 senza MK e MB2 senza MK

Nemmeno i campioni con filler MB1 senza MK e MB2 senza MK si prestano ad essere formati come schiume, perché troppo poco porosi.

In Figura 5.5 si osservano le micrografie per la pastiglia MB2 a diversi ingrandimenti.

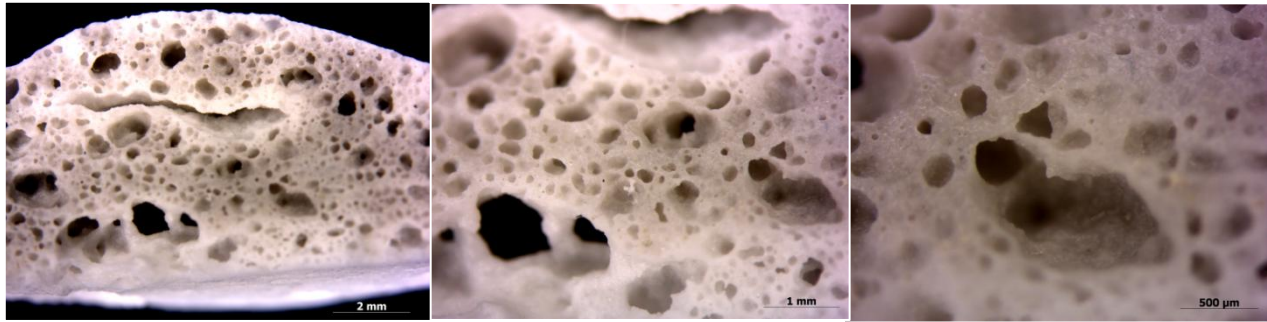


Figura 5.5 Micrografie SEM per le pastiglie MB2 a diversi ingrandimenti, 500, 50 e 10 μm .

Il campione MB2 presenta porosità, soprattutto aperte, più grandi di quelle osservate nella pastiglia MB1, tuttavia questa è distribuita molto disomogeneamente. Dunque né il campione MB né quello MB2 risultano idonei ad essere schiumato.

5.2.3 Analisi XRD

Per tutte le composizioni testate, i campioni sono stati caratterizzati mediante analisi XRD (diffrattometria a raggi x) al fine di identificarne le fasi cristalline presenti. In particolare ciò che ci si aspetta è ritrovare le fasi cristalline di riferimento anche nelle pastiglie con filler vetrosi deficitari in silice e polimero preceramico, dimostrando così l'efficienza del sistema di compensazione con il silicene.

Di seguito, in Figura 5.6 e 5.7, sono riportati grafici XRD per il sistema MB.

Dal confronto tra il campione MB e le due varianti con compensazione di silice MB1 e MB2, si osserva che le fasi cristalline identificate per tutte e tre le pastiglie sono borato di magnesio $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (PDF#150537 per il campione MB e PDF#732232 per quelli MB1 e MB2), enstatite $2(\text{MgSiO}_3)$ (PDF#860433), clinoenstatite MgSiO_3 (PDF#751406). L'enstatite e la clinoenstatite sono due forme polimorfiche del silicato di magnesio, in particolare la prima forma cristallina presenta un struttura ortorombica, mentre la seconda monoclinica; in appendice (Figura 2) si possono osservare le strutture cristalline. Le fasi individuate corrispondono a quelle identificate nell'articolo di riferimento [28]. A differenza del sistema con ossido di calcio WB si osserva però che il campione MB, senza compensazione, risulta più cristallizzato rispetto alle pastiglie MB1 e MB2, infatti i picchi di diffrazione sono più alti. Sembra dunque che il sistema studiato nel Capitolo 2 sia più efficiente di quello con ossido di magnesio, in ogni caso, per entrambi i tipi di sistema, è verificata l'efficacia dell'approccio innovativo di compensare la silice mancante con la resina siliconica.

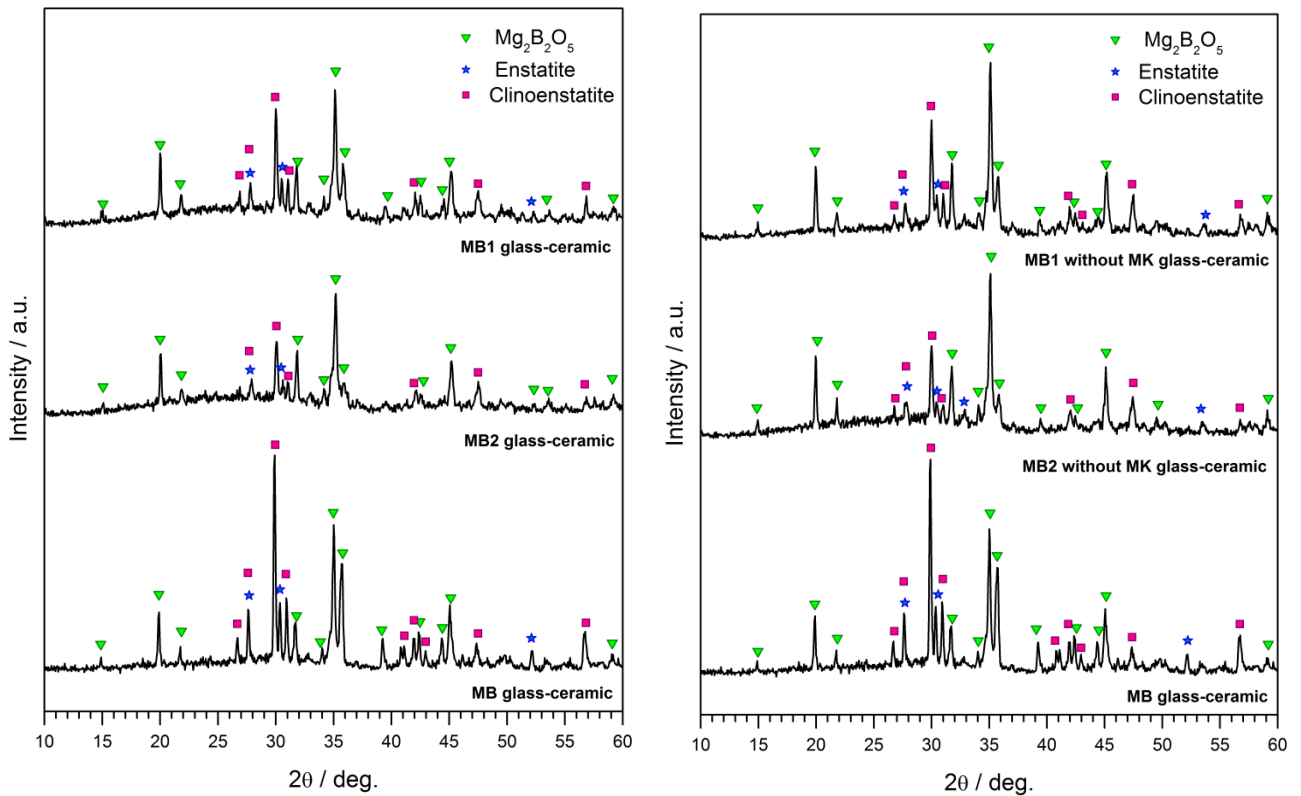


Figura 5.6 Spettro XRD per le pastiglie MB, a sinistra per il sistema con compensazione di silice e a destra senza.

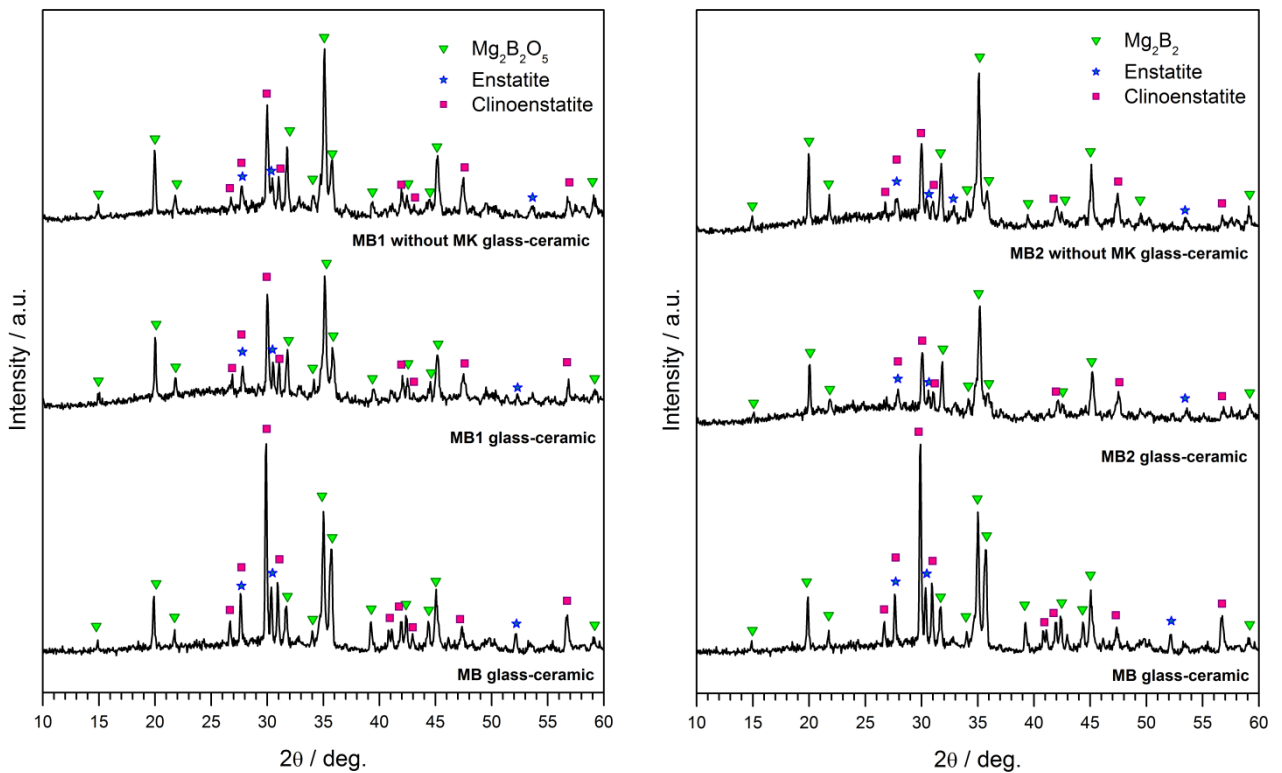


Figura 5.7 Spettro XRD per le pastiglie MB, a sinistra per le varianti 1 e a destra per quelle 2.

Confrontando poi i campioni MB1 e MB2 con i corrispettivi campioni senza MK si osserva che, senza la compensazione di silice, aumenta la presenza di fase boratica rispetto ai silicati di magnesio.

5.3 Realizzazione di schiume MB1

Come già osservato nei paragrafi precedenti, il campione MB1, data l'elevata omogeneità della porosità, si presta ad essere sviluppati come schiume, in particolare nel settore dell'elettronica. La presenza dell'enstatite rende infatti questo tipo di materiale ideale ad essere utilizzato come dielettrico, date le basse perdite dielettriche che caratterizza questa fase cristallina [62-66]. Grazie all'elevato grado di schiumaggio osservato, non è stato necessario aggiungere carbonio alla formulazione né aumentare la quantità iniziale per formare le pastiglie da cui ricavare poi i cubetti per le prove meccaniche. In questo paragrafo verranno riportate le caratterizzazioni effettuate al SEM, le prove meccaniche di compressione dei provini e le misurazioni di densità delle schiume MB1

5.3.1 Caratterizzazione delle schiume MB1

5.3.1.1 Analisi al SEM

Di seguito sono riportate le foto scattate al microscopio delle schiume MB1 a diversi ingrandimenti (Figura 5.8 e 5.9).

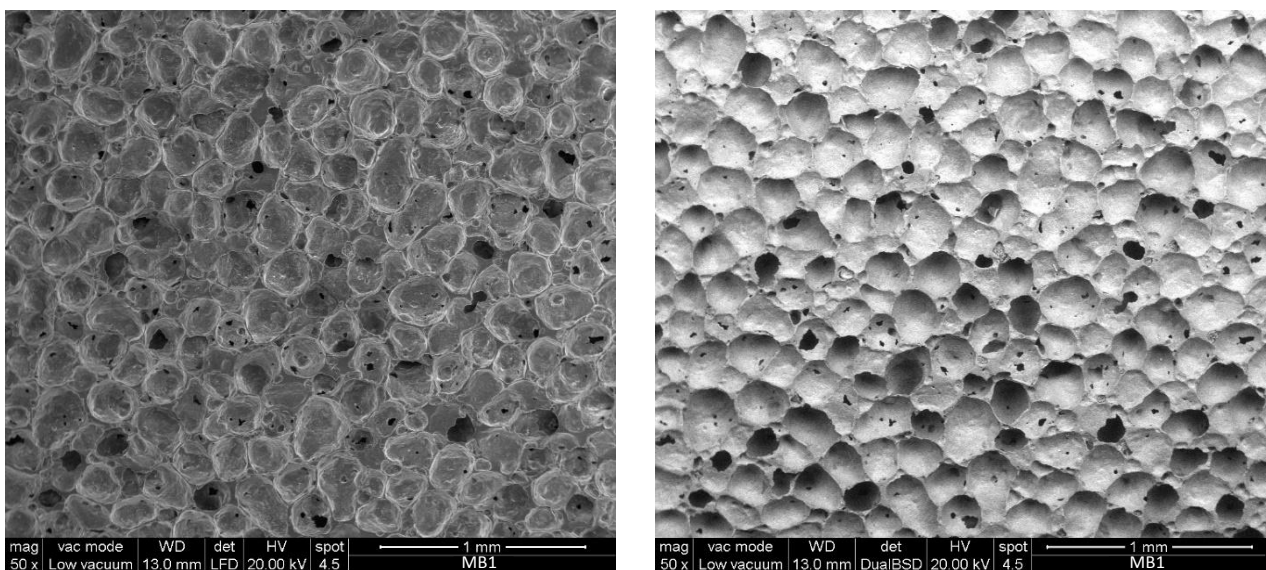


Figura 5.8 Micrografie SEM per la schiuma MB1.

Come già osservato dalla foto al microscopio ottico, la schiuma MB1 presenta una porosità distribuita molto omogeneamente ma prevalentemente chiusa e di piccole dimensioni. Può dunque essere sfruttata come schiuma strutturale in applicazioni, ad esempio, dielettriche[62-66].

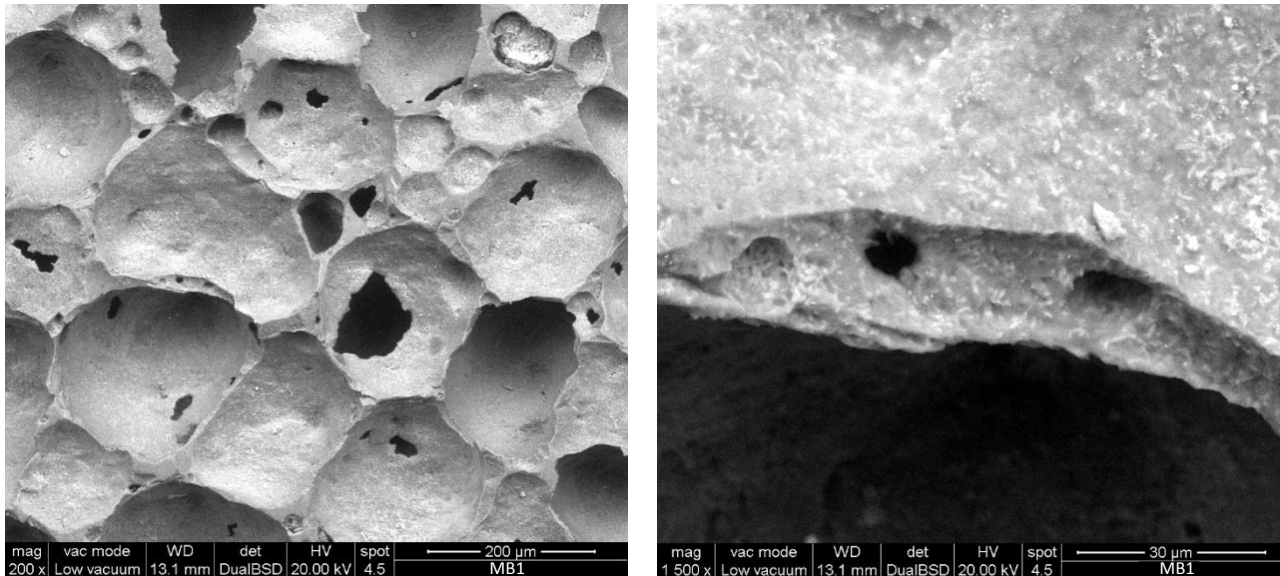


Figura 5.9 Micrografie SEM per la schiuma MB1 a diversi ingrandimenti.

In Figura 5.9 si vedono bene che gli *strut* che individuano le celle chiuse sono sottili e ben definiti, in particolare presentano solo in alcuni casi delle piccole porosità (immagine di destra). Ci si aspetta dunque che la resistenza meccanica a compressione sia elevata e che l'indice di prestazione σ_c/ρ abbia un valore alto, evidenziando le favorevoli prestazioni di questa schiuma strutturale.

5.3.1.2 Misura di densità e prove meccaniche

Per 7 cubetti con composizione MB1 sono state misurate la densità e lo sforzo massimo di compressione. Per ciascuna pastiglia MB1 di partenza sono stati ottenuti quattro cubetti, come mostrato in Figura 5.10.

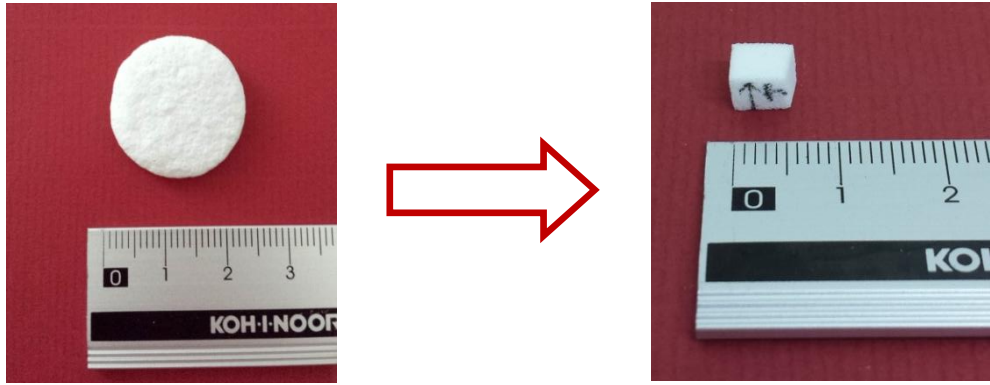


Figura 5.10 A sinistra pastiglia sinterizzata con formulazione MB1, a destra uno dei 4 cubetti da essa ricavati.

In Tabella 5.6 sono riportati i valori medi delle proprietà ricavati dalle singole prove e le corrispondenti deviazioni standard.

In particolare, per ogni provino sono stati misurati tre valori di densità:

- densità geometrica ρ_{geom} , calcolata come rapporto tra la massa misurata di ogni singolo *scaffold* e il volume totale, definito come prodotto tra le dimensioni del campione $a*b*c$;
- densità apparente ρ_{app} , definita rispetto al volume privato dei pori aperti e misurata sui provini integri con un picnometro ad elio (*AccuPyc 1330, Micromeritics, Norcross, GA*);
- densità reale ρ_{true} , definita solo rispetto al volume occupato dal solido (escludendo quindi ogni tipo di porosità) e misurata sui campioni macinati mediante il picnometro ad elio.

Risolviendo il sistema [3.1] è stato possibile calcolare anche la porosità aperta P_{aperta} e quella chiusa P_{chiusa} ; la porosità totale P_{tot} è stata ricavata come somma delle precedenti grandezze.

Tabella 5.6 Misura della densità geometrica ρ_{geom} , apparente ρ_{app} e reale ρ_{true} , valori calcolati della percentuale di porosità aperta e totale, sforzo massimo di resistenza alla compressione σ_c e indice di prestazione σ_c/ρ (densità geometrica) mediati sui valori registrati per 7 cubetti con composizione MB1.

	ρ_{geom} [g/cm ³]	ρ_{app} [g/cm ³]	ρ_{true} [g/cm ³]	$P_{aperta}\%$	$P_{tot}\%$	σ_c [MPa]	σ_c/ρ
MB1	0,46±0,02	1,62±0,2	2,49±0,01	71±4	81,4±1	8,02±3,2	17,20±6,26

Si osserva che la porosità totale è pari all'81%, un ottimo risultato se confrontato ad esempio con i valori calcolati per le altre schiume realizzate in questa tesi (69% per WB1 e 67% per BR1), considerando anche che in questo caso non è stato necessario aggiungere del carbonio per aumentare lo schiumeggiamento. La porosità chiusa, pari al 10% per i campioni MB1, è superiore a quella registrata per le schiume WB1 e BR1 che era invece uguale al, rispettivamente, 5% e 3%; ciò

rispecchia quanto già osservato dalle micrografie al microscopio ottico e al SEM e limita l'applicazione biologica per questo tipo di materiale, utilizzabile invece nel campo dell'elettronica.

Le prove meccaniche sono state eseguite con una macchina modello *Instron 1121UTM* (*Instron, Danvers, MA*) nella configurazione per le prove di compressione, già descritta nel paragrafo cit. I valori di resistenza alla compressione sono stati calcolati secondo la formula [3.2], partendo dai valori della forza F misurati nei test e dell'area A , su cui è stata applicata la forza, calcolati come $a \cdot c$ (dimensioni dei cubetti misurate con il calibro).

Dai risultati nella penultima colonna della Tabella 5.6, si osserva che la resistenza a compressione è pari a circa 8 MP, in linea con i dati registrati per le schiume e gli *scaffold* contenenti il *filler* vetroso WB1.

Confrontando però la resistenza a compressione con la densità del campione attraverso un indice di prestazione definito come rapporto tra lo sforzo massimo a compressione e la densità di bulk (σ_c/ρ), si nota che il valore ricavato per le schiume MB1, pari a circa 17, supera di gran lunga quello ottenuto per le altre strutture porose realizzate in questa tesi partendo da filler borosilicatici (14 per le schiume WB1 e 8 per gli *scaffold* WB1). Quest'ottimo risultato conferma quanto ipotizzato in precedenza: l'elevata porosità che caratterizza queste strutture cellulare, accompagnata da un'elevata resistenza alla compressione rende i campioni MB1 realizzati adatti applicazioni come schiume strutturali, ad esempio come dielettrici.

Conclusioni

In questa tesi sono stati sintetizzati materiali vetroceramici innovativi a partire da polimeri preceramici e *filler* vetrosi a cui era stata sottratta silice in percentuali diverse (-15% o -7,5%). Sono stati sperimentati tre tipi diversi di *filler*, uno calcio magnesio silicatico (sistema denominato BR) e gli altri borosilicatici per due varianti contenenti calcio (sistema WB) o magnesio (sistema MB); come polimeri preceramici si è utilizzato la resina siliconica Silres® MK o il silicone liquido PSA (polisilossano acrilato) nelle applicazioni in cui era necessaria la presenza di gruppi fotosensibili. L'approccio innovativo seguito riguarda non solo la tecnica adottata, chiamata PDC (*polymer-derived-ceramic*), ma anche la formulazione utilizzata per i componenti vetrosi. Questa ha previsto la sottrazione di silice dai *filler* vetrosi, poi compensata con quella proveniente dal residuo ceramico, in cui si è convertito il polimero preceramico mediante opportuno trattamento termico. Scopo della tesi è stato dunque quello di dimostrare, tramite l'analisi XRD, che la reazione tra precursore ceramico e *filler* vetroso a temperature tra i 700-900°C (processo di sinter-cristallizzazione) promuovesse la formazione delle stesse fasi cristalline che si sarebbero ottenute mediante ceramizzazione del vetro con composizione originaria.

I risultati ottenuti hanno pienamente soddisfatto le aspettative, infatti per tutte le tipologie di materiale sintetizzate sono state individuate le fasi cristalline di riferimento; inoltre per il sistema WB, in particolare per la variante con minor sottrazione di silice (-7.5%) denominata WB2, si è osservato che il picco caratteristico della wollastonite a 2θ pari a 30 risulta più alto rispetto a quello misurato per il vetro senza compensazione, segno di una maggior cristallizzazione nel caso di WB2. In base a quanto osservato per le pastiglie realizzate per ogni tipo di vetroceramico testato, sono state ipotizzate delle possibili applicazioni per ciascun materiale in modo da poter essere sfruttati come *scaffold* per la rigenerazione ossea. In particolare, dal momento che le varianti 1 (che hanno previsto una maggior compensazione di silice da parte del polimero preceramico) sono risultate molto più schiumate degli altri campioni, si è pensato di creare per queste delle porosità realizzando delle schiume direttamente dalla sinterizzazione di pastiglie pressate a freddo costituite dalla miscela, sotto forma di polvere, di polimero preceramico MK e *filler* vetrosi in deficit di silice per il 15% in peso. Si è sfruttato il fatto che, durante la conversione a ceramico, l'MK libera carbonio che, ossidandosi all'aria, forma CO₂, responsabile appunto della formazione di pori. Per le varianti BR1 e WB1 è stato necessario aggiungere della polvere di carbonio sottoforma di grafite per aumentare la quantità e la grandezza delle porosità; si è osservato che erano ottenibili risultati migliori utilizzando una formulazione con il 20% in peso in carbonio rispetto al contenuto totale di silice. Per il sistema WB, dato che le pastiglie WB1 e WB2 avevano mantenuto la forma dopo

sinterizzazione meglio degli altri campioni, si è seguito invece un metodo alternativo che ha previsto la stampa di *scaffold* a partire da un modello virtuale 3D mediante le tecniche di *Additive Manufacturing*, che consistono nel realizzare un oggetto aggiungendo materiale strato per strato fino a riprodurre la geometria desiderata. In particolare, sono stati stampati *scaffold* con composizione WB1 tramite il metodo di formatura chiamato *Stereolitografia* e con composizione WB2 attraverso la tecnologia *Direct Ink Writing*; come *proof of concept* è stata testata la stampabilità della miscela WB2+MK tramite *Powder-3D Printing*.

Per quanto riguarda le schiume, si è osservato, tramite il microscopio ottico e il SEM, che quella con composizione WB1+20% ha risposto ai requisiti di uno *scaffold* ideale per applicazioni biomediche (rigenerazione ossea), presentando elevato numero di pori aperti e con interconnessioni di almeno 100 μm , dimensioni necessarie per garantire il giusto apporto di sostanze nutrienti necessarie per il tessuto in crescita. Alcuni miglioramenti che si potrebbero apportare in futuro sono rendere più omogenea la distribuzione e la quantità di porosità, che risulta comunque già buona e in linea con i dati reperibili in letteratura (valori di porosità totale e aperta, calcolati a partire dalla densità geometrica, ottenuta tramite rapporto tra la massa e il volume totale del campione, quella apparente e vera misurate tramite picnometro ad elio, pari al, rispettivamente, 74% e 68%). La schiuma realizzata seguendo la formulazione BR1+20% di carbonio non è risultata invece adatta alla rigenerazione ossea, poiché presentava pori, seppur distribuiti omogeneamente, di dimensioni troppo piccole e in prevalenza chiusi ($P_{\text{tot}} \sim 73\%$). Tuttavia, tale vetroceramico potrebbe essere sviluppato per fabbricare strutture a porosità gerarchica, in cui dunque la microporosità caratteristica del materiale possa essere integrata con una macroporosità imposta da una tecnica di stampa 3D, secondo la geometria disegnata in un modello CAD che dovrà essere progettato ricordando che i particolari da riprodurre non dovranno avere dimensioni troppo piccole (il sistema BR non manteneva molto la forma dopo sinterizzazione). Anche la schiuma MB1 non è risultata adatta ad applicazioni biologiche, a causa della presenza di un gran numero di pori chiusi e molto piccoli ($P_{\text{chiusa}} \sim 10\%$, valore misurato più elevato tra tutte le schiume realizzate in questo lavoro di tesi). Comunque, date la distribuzione molto omogenea e la numerosità dei pori che la caratterizzano ($P_{\text{tot}} \sim 80\%$), la composizione MB1 potrebbe essere utilizzata come schiuma strutturale in applicazioni elettriche, ad esempio come dielettrico, poiché contiene la fase cristallina enstatite che presenta basse perdite dielettriche. Dopo aver tagliato le pastiglie in modo da ricavarne dei cubetti, le schiume sono state caratterizzate dal punto di vista delle proprietà meccaniche, è risultato che tutti i campioni soddisfano i requisiti di resistenza alla compressione per *scaffold* utilizzabili nella rigenerazione ossea (sforzo di compressione σ_c compreso tra i 2÷12 MPa). Inoltre per le strutture porose con composizione BR1+20% di C sono stati calcolati i valori più alti di indice di prestazione (pari a 31, rispetto a 14 e 17 ottenuti, rispettivamente, per le schiume WB1 e MB1), definito come rapporto tra lo sforzo di compressione σ_c e la densità geometrica ρ ; questo è probabilmente dovuto alla presenza di pori in quantità inferiori e di dimensioni più piccole per BR1 che hanno dunque portato a valori più alti di resistenza alla compressione ($\sigma_c \sim 23$ MP, contro gli 8

MPa registrati per gli due tipi di schiuma). In ogni caso le proprietà fisiche registrate (valori di densità, porosità e resistenza meccanica) per ciascuna schiuma sono in linea con i dati reperibili in letteratura.

Anche i risultati registrati applicando il secondo approccio per la realizzazione di strutture porose (stampa 3D) sono stati molto soddisfacenti. In particolare, tramite la tecnica di Stereolitografia sono stati stampati *scaffold* partendo dal silicone fotosensibile PSA (polisilossano acrilato) come polimero preceramico e da *filler* vetrosi con composizione WB1. Dopo il trattamento di sinterizzazione i campioni presentavano un'elevata precisione dei dettagli rispetto al modello virtuale di partenza e buone proprietà di resistenza meccanica (indice di prestazione $\sigma_c/\rho \sim 8$, leggermente penalizzante rispetto alle schiume WB1+20% di C per un valore di densità geometrica superiore, mentre lo sforzo di compressione è lo stesso per i due campioni). Dati gli ottimi risultati, seguendo la stessa formulazione e procedura sperimentale, sono stati stampati degli oggetti con strutture più complesse, quali quella del diamante; anche in questo caso i campioni hanno mantenuto perfettamente la forma anche dopo trattamento termico. Al contrario, gli *scaffold* con composizione WB tramite SL non hanno per niente mantenuto la forma dopo il processo di sinterizzazione, poiché, come confermato anche dall'analisi DTA, la presenza di un contenuto superiore di silice rispetto alle varianti WB1 o WB2 ha implicato una maggior viscosità nella miscela, causando a sua volta un aumento sia della temperatura di transizione vetrosa che quella di cristallizzazione. Come sviluppi futuri, si propone di replicare le prove di stampa SL anche per la formulazione contenente *filler* WB2, sperimentata solo nel test preliminare di sbarramento per la stampabilità o meno, chiamato *drop test*. L'inchiostro contenente WB2+MK ed un addensante (*fumed silica*) è stato estruso mediante la tecnica *Direct Ink Writing*, ottenendo risultati non molto positivi; già durante la fase di deposizione del filamento, secondo la geometria disegnata di uno *scaffold*, si era osservata la deformazione dell'oggetto in costruzione, peggiorata dopo il trattamento di sinterizzazione. Questo probabilmente a causa dell'aggiunta di troppo solvente nell'inchiostro, di una sua errata miscelazione con gli altri componenti o di una sua incompleta evaporazione in fase di essiccazione (precedente al trattamento termico). In ogni caso la presenza di una superficie porosa fa ben sperare per applicazioni future, in particolare si potrebbe mantenere la formulazione seguita per l'inchiostro e riprodurre geometrie con macroporosità più larghe, invece di modificare la viscosità della pasta ceramica estrusa. Come ulteriore test della stampabilità, si è provato a consolidare la miscela, sotto forma di polvere, di MK e filler vetrosi WB2 tramite la tecnica *Powder-3D Printing*, utilizzando l'etanolo come legante. I risultati sono stati davvero buoni, infatti, nonostante l'utilizzo di uno strumento solo come prototipo della macchina utilizzata industrialmente, il campione ottenuto presentava un'ottima consistenza e resistenza dopo il processo di sinterizzazione. Per dimostrare pienamente l'efficacia di questo metodo per il materiale sintetizzato in questa tesi, dovrà però essere eseguita la prova con un'attrezzatura più adatta, che i laboratori di ricerca di Padova potrebbero decidere di acquistare in tempi non troppo lontani.

Dunque, i materiali vetroceramici sintetizzati mediante un metodo innovativo e veloce (tecnica PDC) sono molto promettenti, sia per le fasi cristalline ottenute, che sono considerate tutte bioattive dalla letteratura, sia per le buone proprietà misurate nei campioni realizzati secondo diversi metodi di formatura di strutture porose (schiumatura diretta e stampa tramite tecnologie di AD). Dovranno essere però effettuati test sulla bioattività, che per adesso sono stati svolti solo sul materiale WB2 confermando la sua biocompatibilità in un tempo di analisi di 14 giorni, e altre prove di stampa per gli *scaffold* con composizione WB2 mediante SL e DIW. Al momento si può concludere che i vetroceramici sintetizzati, in particolare quelli del sistema WB, sono pienamente idonei ad essere sfruttati per la realizzazione di *scaffold* destinati alla rigenerazione del tessuto osseo.

Appendice

A.1 SCHEDA TECNICA MK

Tabella 1. Scheda tecnica del fornitore con le proprietà principali del polimero preceramico Silres®MK

WACKER SILICONES		SILRES®
Product data		
Typical general characteristics	Inspection Method	Value
Supply form		white powder
Melting point / Melting range		35 - 55 °C
Bulk density		500 kg/m ³
Thermal decomposition		min. 350 °C

A.2 STRUTTURE CRISTALLINE

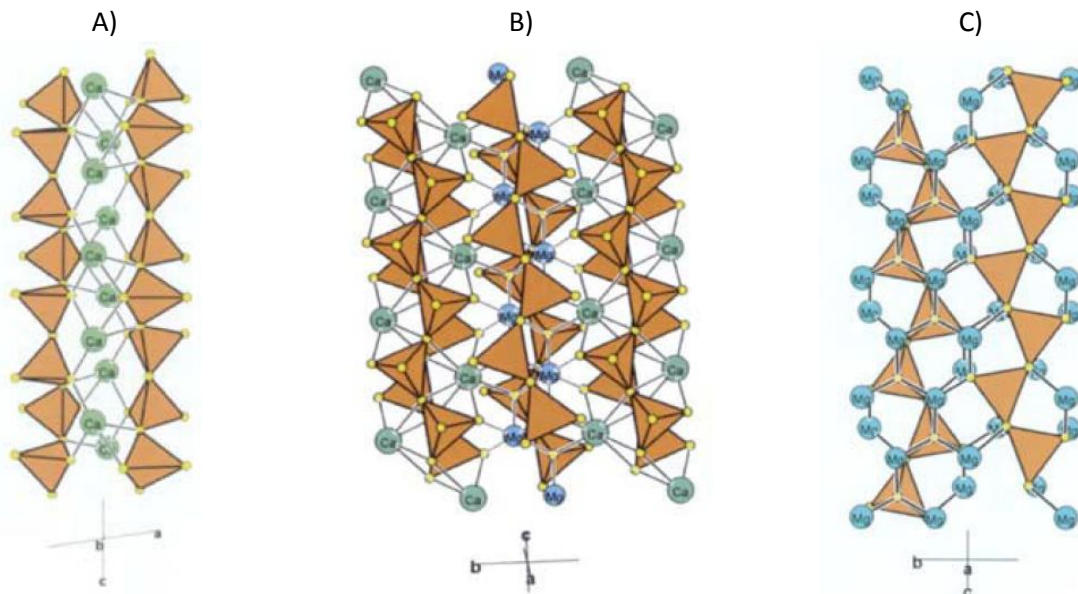


Figura 1 Strutture cristalline delle principali fasi presenti nei materiali vetroceramici sintetizzati in questa tesi: A) wollastonite (CaSiO_3), B) diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) e C) enstatite (MgSiO_3) [67].

A.3 MODELLO CELLE APERTE GIBSON-ASHBY

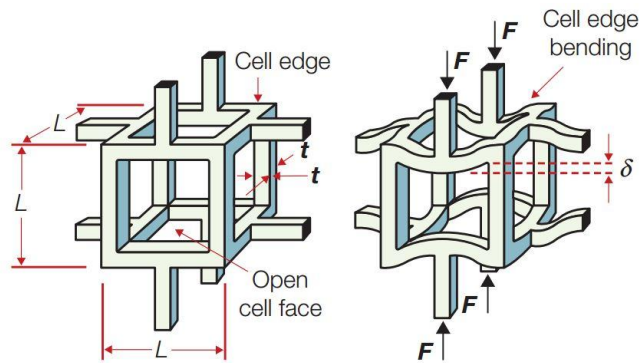


Figura 2 Modello di cedimento ipotizzato da Gibson e Ashby per strutture a celle aperte, applicabile nelle prove meccaniche effettuate in questa tesi [68].

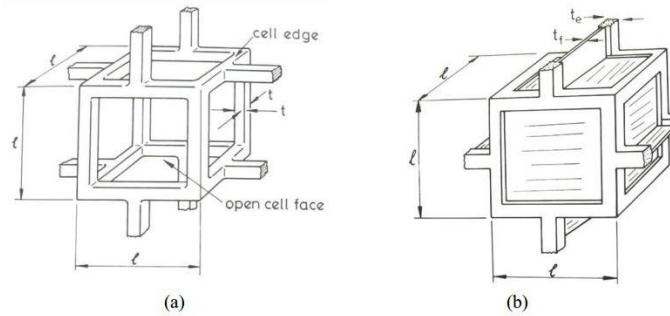


Figura 3 Modello Gibson-Ashby per materiali cellulari, (a) a celle aperte, (b) a celle chiuse [60].

A.4 STRUTTURA DELL'OSSO UMANO

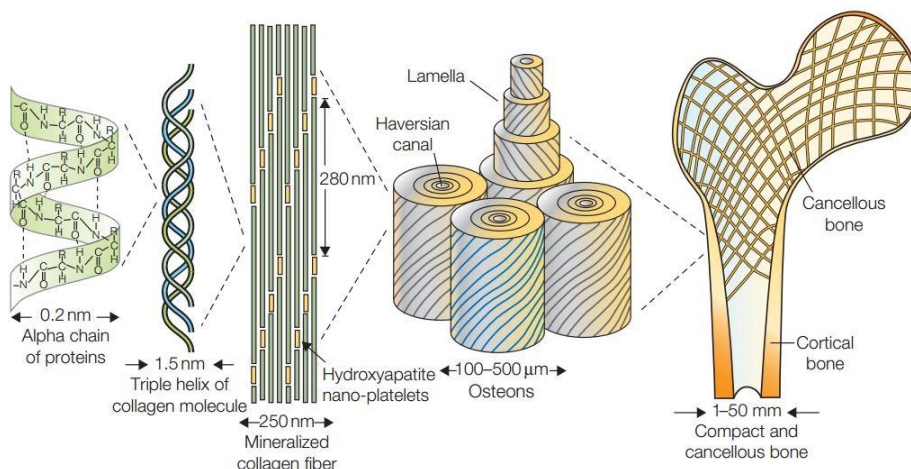


Figura 4 Rappresentazione schematica della struttura dell'osso umano [68].

Riferimenti bibliografici

1. Patel, Nitesh R.; Gohil, Piyush P. (2012). A Review on Biomaterials: Scope, Applications & Human Anatomy Significance. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, Volume 2, Issue 4.
2. Hench, Larry L.; Wilson, J. (2013) Introduction. In: *An Introduction to Bioceramics* (2th ed.). Imperial College Press, Capitolo 1.
3. Lee, Eun-Jung; Kim, Hae-Won; Knowles J. C. (2015). Ceramic Biomaterials as Tissue Scaffolds. In: *Stem Cell Biology and Tissue Engineering in Dental Sciences*. Elsevier Inc, Capitolo 12.
4. Bose, S.; Roy, M.; Bandyopadhyay, A. (2012). Recent advances in bone tissue engineering scaffolds. *Trends in Biotechnology*, 30, 10 547-554.
5. Fiocco, L. (2016). Silicate ceramics from preceramic polymers and fillers. *Ph.D. Thesis*, Università di Padova.
6. Greil, P. (2000). Polymer Derived Engineering Ceramics. *Adv. Eng. Mater.* 2, 339-348
7. Hench, Larry L. (1998). Bioceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 1705-1728.
8. Colombo, P.; Mera, G.; Riedel, R; Sorarù, G. D. (2010). Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 93, 1805-1837.
9. Hench, L. L. (1991). Bioceramics: From Concept to Clinic. *J. Am Ceram. Soc.*, 74,1487-510.
10. Fiocco, L. (2012). Bioceramici porosi da polimeri preceramici e fillers. *Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali*, DII, Università di Padova.
11. Rebesan, P. (2016). Stampa 3D di materiali vetro-ceramici bioattivi, *Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica*, DII, Università di Padova.
12. Riedel, R.; Mera, G.; Hauser, R.; Klonczynski, A. (2006). Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications-A Review. *Journal of the Ceramic Society*, 114, 425–444.
13. Newell, J. (2009) Essentials of Modern Materials Science and Engineering. *Wiley*, Capitolo 9.
14. Rossetti; Bowles; Smith; Pedefferri (1996). Manuale dei Materiali per l'Ingegneria. *McGraw-Hill*.
15. Smith, W. F.; Hashemi, J. (2012). Scienza e Tecnologia dei Materiali. *McGraw-Hill*.
16. Smallman, R. E.; Bishop, R. J. (2013). Metals and Materials-Science, Processes, Applications. *Elsevier Science*.
17. Askeland, D. R.; Fulay, P. P.; Wright, W. J.(2003) The Science and Engineering of Materials (4th ed.). *Pacific Grove (CA)*.

18. Rovaglioli, A.; Krajewski, A. (1984). *Bioceramica e Corpo Umano-Aspetti Scientifici, Tecnologici ed Applicativi. Faenza Editrice.*
19. Temenoff, J. S.; Mikos, A. G. (2008) *Biomaterials- The intersection of Biology and Material Science. Pearson.*
20. Ramakrishna, S.; Ramalingam, M.; Sampath Kumar, T. S.; Soboyejo, W, O. (2010) *Biomaterials-A Nano Approach. CRC Press.*
21. Greil, P. (2012). Advancements in Polymer-Filler Derived Ceramics. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 49, 279-286.
22. Jones, J. R. (2013). Review of bioactive glass: From Hench to hybrids. *Acta Biomaterialia*, 9, 4457-4486.
23. Park, J. B.; Bronzino, J. D. (2003). *Biomaterials-Principle and Applications. CRC Press.*
24. Bernardo, E.; Carlotti, J. F., Mendanha Dias, P.; Fiocco, L.; Colombo, P.; Treccani, L.; Hess, U.; Rezwani, K. (2014). Novel akermanite-based bioceramics from preceramic polymers and oxide fillers. *Ceramics International*, 40, 1029-1035.
25. Fiocco, L.; Elsayed, H.; Daguano, J.; Soares, V.; Bernardo, E. (2015). Silicone resins mixed with active oxide fillers and Ca–Mg Silicate glass as alternative/integrative precursors for wollastonite–diopside glass-ceramic foams. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 416, 44-49.
26. Fiocco, L.; Elsayed, H.; Ferroni, L.; Gardin, C.; Zavan, B.; Bernardo, E. (2015). Bioactive Wollastonite-Diopside Foams from Preceramic Polymers and Reactive Oxide Fillers. *Materials*, 8, 2480-2494.
27. Cesaroni, C. (2017). Giunzioni vetro-ceramiche innovative per celle a combustibile ad ossido solido, *Tesi di Laurea Triennale in Ingegneria Chimica e dei Materiali*, DII, Università di Padova.
28. Ferandes, J. S.; Gentile, P.; Moorehead, R.; Crawford, A.; Miller, C. A.; Pires, R. A.; Hatton, P. V.; Reis, R., L. (2016). Design and Properties of Novel Substituted Borosilicate Bioactive Glasses and Their Glass-Ceramic Derivates. *Cryst.Growth Des.*, 16, 3731-3740.
29. Elsayed, H.; Sinico, M.; Secco, M.; Zorzid, F.; Colombo, P.; Bernardo, E. (2017). B-doped hardystonite bioceramics from preceramic polymers and fillers: Synthesis and application to foams and 3D-printed scaffolds. *Journal of the European Ceramic Society*, 37, 1757-1767.
30. Shibuyaa, M.; Takahashi, T.; Koyama, K. (2007). Microcellular ceramics by using silicone preceramic polymer and PMMA polymer sacrificial microbeads. *Composites Science and Technology*, 67, 119-124.
31. Colombo, P. (2011). Cellular Ceramics with Hierarchical Porosity from Preceramic Polymers. *OP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 18, 012002.
32. Minas, C.; Carnelli, D.; Tervoot, E.; Studart, A. R. (2016). 3D Printing of Emulsions and Foams into Hierarchical Porous Ceramics. *Advanced Materials*, 28, 9993-9999.
33. Zadpoor, A. A.; Malda, J. (2016). Additive Manufacturing of Biomaterials, Tissues, and Organs. *Annals of Biomedical Engineering*, 45, pp. 1-11.

34. Zocca, A.; Colombo, P.; Gomes, C. M.; Günster, J. G. (2015). Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities. *Am. Ceram. Soc.*,98, 1983-2001.
35. L.C. Hwa et al., (2017). Recent advances in 3D printing of porous ceramics: A review.*Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, in press: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cossms.2017.08.002>
36. Colombo, P.; Schmidt, J.; Franchin, G.; Zocca, A.; Günste, J. (2017). Additive manufacturing techniques for fabricating complex ceramic components from preceramic polymers. *American Ceramic Society Bulletin*, 96, 16-23.
37. Melchels, F. P.W.; Feijen, J.; Grijpma, D. W. (2010). A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering. *Biomaterials*, 31, 6121-6130.
38. Bose, S.; Ke, D.; Sahasrabudhe, H., Bandyopadhyay, A. (2017) Additive Manufacturing of Biomaterials, *Progress in Materials Science*, in press, Accepted manuscript: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.08.003>
39. <https://3dprintingindustry.com/3d-printing-basics-free-beginners-guide#04-processes>
40. <http://altairenligheten.com/in-depth/additive-manufacturing/>
41. <http://allabout3dprinting.com/types-of-3d-printing/>
42. <https://www.stampa3d-forum.it/come-funziona-stampante-3d/>
43. <https://www.3dsystems.com/>
44. Castegini, C. (2016). Manifattura additiva di bioceramici, *Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali*, DII, Università di Padova.
45. <https://www.livescience.com/38190-stereolithography.html>
46. <http://www.justprint3d.it/stampa-3d/tecnologie/sla-dlp/>
47. http://lnx.robotfactory.it/it/stampanti_3d/3dl-printer-hd-2-0/
48. Lewis, J. A.; Smay, J. E.; Stuecker, J.; Cesarano, J. (2006). Direct Ink Writing of Three-Dimensional Ceramic Structures. *J. Am. Ceram. Soc.*,89, 3599-3609.
49. Lewis, J. A. (2006). DirectInkWritingof3DFunctionalMaterials- *Adv. Funct. Mater.* ,16,2193-220.
50. Bernardo, E. (2008). Fast sinter-crystallization of a glass from waste materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 3486-3490
51. Prado, M. O.; Zanotto, E. D. (2002). Glass sintering with concurrent crystallization. *C. R. Chimie*, 5, 773-786.
52. Liu, Y.; Lim, J.; Teoh, S.H. (2013). Review: Development of clinically relevant scaffolds for vascularised bone tissue engineering. *Biotechnology Advances*, 31, 688-705.
53. Bose, S.; Vahabzadeh, S.; Bandyopadhyay, A.(2013). Bone tissue engineering using 3Dprinting. *Materials Today*,16, 496-504.
54. Brunello, G.; Sivoiella, S.; Meneghello, R.; Ferroni, L.; Gardin, C.; Piattelli, A.; Zavan, B.; Bressan, E. (2016). Research review paper-Powder-based 3D printing for bone tissue engineering *Biotechnology Advances*,34, 740-753.

55. Wu, S.; Liu, X.; Yeung, K. W. K.; Liu, C.; Yang, X. (2014). Biomimetic porous scaffolds for bone tissue engineering. / *Materials Science and Engineering*, 80, 1-36.
56. Bernardo, E.; Colombo, P.; Cacciotti, I.; Bianco, A.; Bedini, R.; Pecci, R.; Pardun, K.; Treccani, L.; Rezwan, K. (2014). Porous wollastonite–hydroxyapatite bioceramics from a preceramic polymer and micro- or nano-sized fillers. *Materials Science and Engineering*, 80, 1–36.
57. Elsayed, H.; Colombo, P.; Bernardo, E. (2017). Direct ink writing of wollastonite-diopside glass-ceramic scaffolds from a silicone resin and engineered fillers. *Journal of the European Ceramic Society*, 37, 4187-4195
58. Sabree, I.; Gough, J. E.; Derbyn, B. (2015). Mechanical properties of porous ceramic scaffolds: Influence of internal dimensions. *Ceramics International*, 41, 8425-8432.
59. Bernardo, E.; Parciannello, G.; Colombo, P.; Matthews, S. (2013). Wollastonite Foams From an Extruded Preceramic Polymer Mixed with CaCO₃ Microparticles Assisted by Supercritical Carbon Dioxide. *Advanced Engineering Materials*, 15, 60-65.
60. Gibson, L. J.; Ashby, M. F. (1999). Cellular solids-Structures and properties (2nd ed.). *Cambridge University Press*.
61. Bernardo, E. (2016). Lezioni del corso "Selezione e Progettazione dei Materiali", per *Ingegneria dei Materiali*, p.115.
62. Ptáček, P.; Lang, K.; Soukal, F.; Opravil, T.; Bartoníčková, E.; Tvrđík, L. (2014). Preparation and properties of enstatite ceramic foam from talc. *Journal of the European Ceramic Society*, 34, 515-522.
63. Gökçe, H.; Duygu Ağaoğulları, D.; Öveçoğlu, M. L.; Duman, I.; Boyraz, T. (2011). Characterization of microstructural and thermal properties of steatite/cordierite ceramics prepared by using natural raw materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 2741-2747
64. Terzić, A.; Obradović, N.; Stojanović, J.; Pavlović, V.; Andrić, L.; Olćand, D.; Đorđević, A. (2017). Influence of different bonding and fluxing agents on the sintering behavior and dielectric properties of steatite ceramic materials. *Ceramics International*, 43, 13264-13275.
65. Chin, K. L. J.; Ramesh, S.; Chew, W. J. K.; Ganesan, P.; Bang, L. T.; Ching, Y. C.; Niakan, A.; Tan, C. Y.; Purbolasksono, J.; Teng, W. D. (2015). Sintering and properties of magnesium orthosilicate ceramic. *Ceramics International*, 41, 13614-13623.
66. Jeon, C. J.; Kim, E. S.; Cho, J. H. (2017). Effects of crystallization behaviour on microwave dielectric properties of (Ca_{1-x}Mg_x)SiO₃ glass-ceramics. *Materials Research Bulletin*, 96, 60-65.
67. Holand, W.; Beall, G. (2002). Glass-Ceramic Technology. *The American Ceramic Society*.
68. Ashby, M. F. (2010). Materials Selection in Mechanical Design. *Elsevier*, p. 360.

Ringraziamenti

In primis ringrazio di cuore tutta la mia famiglia per avermi sostenuta in ogni situazione, soprattutto nel periodo (letteralmente) più buio. Grazie alla mamma, al papà e a mio fratello non mi sono mai arresa! Grazie alle nonne, Bruna e Teresa, che hanno sempre creduto in me.

Ringrazio i miei amici per tutti i bei momenti passati insieme, per il sostegno che mi hanno dato e per aver reso gli anni universitari così piacevoli e divertenti.

Desidero ringraziare vivamente il professor Bernardo, non solo per avermi dato la possibilità di svolgere questo interessantissimo tirocinio, ma soprattutto per la sua disponibilità e comprensione. Grazie ad Hamada per avermi seguito con pazienza e diligenza. Entrambi mi hanno trasmesso un forte interesse per i materiali ceramici e vetroceramici che spero di poter approfondire ulteriormente in futuro.

Grazie a Johanna e Pietro per avermi aiutato nelle prove di stampa 3D. Ringrazio anche tutti gli altri dottorandi, post-doc, ricercatori e laureandi per la loro collaborazione in laboratorio e i preziosi consigli dati. Infine, *at last but not least*, grazie infinite ai tecnici Mauro e Sirio che sono i veri custodi del laboratorio!