



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

Additive Manufacturing Ceramico: Materie prime e paste ceramiche per la stampa 3D

F. Bezzi
P. Fabbri
E. Leoni
G. Magnani

Report RdS/PTR(2019)/181

Additive Manufacturing Ceramico: Materie prime e paste ceramiche per la stampa 3D

Federica Bezzi
Paride Fabbri
Giuseppe Magnani
Enrico Leoni

(ENEA, SSPT-PROMAS-TEMAF)

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: 1.3 Materiali di frontiera per usi energetici

Work package: WP3 - Sviluppo dei materiali per Additive Manufacturing, per la produzione di componenti metallici in sostituzione dei prodotti di fonderia

Linea di attività: LA 3.1 - Materie prime composite basate su cariche metalliche e paste ceramiche per AM

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia ENEA

Responsabile del Work package: Daniele Mirabile Gattia ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 TECNOLOGIE PER L'ADDITIVE MANUFACTURING CERAMICO.....	7
2.1.1 <i>Tecnologia di stampa 3D LDM (Liquid Deposition Modeling)</i>	8
2.2 MATERIE PRIME PER LA STAMPA 3D LDM.....	10
2.2.1 <i>Strumenti per lo sviluppo delle materie prime per la stampa 3D LDM</i>	12
2.2.2 <i>Caratterizzazione reologica di impasti tradizionali per la stampa 3D LDM</i>	14
2.3 SPERIMENTAZIONE PRELIMINARE DEI PARAMETRI DI STAMPA LDM.....	15
2.4 SVILUPPO SPERIMENTALE DELLA PASTA STAMPABILE PER CERAMICI AVANZATI.....	18
3 CONCLUSIONI.....	25
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	26
5 ABBREVIAZIONI E ACRONIMI.....	28

Sommario

Il presente documento si riferisce alle attività del Laboratorio ENEA Tecnologie dei Materiali Faenza riguardanti lo sviluppo di tecnologie di *additive manufacturing* applicate ai materiali ceramici avanzati all'interno della linea di attività LA 3.1 *Materie prime composite basate su cariche metalliche e paste ceramiche per AM* del Progetto 1.3 *Materiali di frontiera per usi energetici* del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 della Ricerca di Sistema Elettrico Nazionale. Il periodo di svolgimento delle attività è 1 Gennaio 2019 - 31 Dicembre 2019.

L'attività specifica ha lo scopo di sviluppare e promuovere nuovi materiali e tecnologie di prodotto e di processo, utili alla transizione energetica. In particolare ci si rivolge alla sostituzione dei materiali da fonderia con materiali a più elevate prestazioni, quali sono i ceramici avanzati, la cui applicazione resta limitata anche a causa degli stessi limiti dei processi di produzione fino ad oggi consolidati. Le tecnologie di *additive manufacturing*, o di stampa 3D, applicate alla formatura dei ceramici avanzati, grazie alla possibilità di realizzare componenti complessi e ridurre i costi di lavorazione meccanica, rappresentano una evidente opportunità di inserimento dei ceramici tecnici a sostituzione di prodotti di fonderia negli impianti di produzione e di recupero di energia elettrica, siano essi da fonti fossili che rinnovabili, per l'incremento della loro efficienza e sostenibilità.

L'attività rivolta quindi alla preparazione delle materie prime per la stampa 3D ad estrusione di materiale dei materiali ceramici ingegneristici, ad oggi non disponibili in commercio, è strettamente correlata alle linee di attività LA 4.4-4.6 previste al WP4 dello stesso progetto. In tali linee di attività ci si propone la realizzazione di un dimostratore ceramico in sostituzione degli attuali componenti metallici, per l'incremento dell'efficienza dei processi di produzione di energia da biomasse.

Si riporta il necessario lavoro preliminare svolto per l'individuazione delle metodiche di preparazione delle materie prime che ha previsto una accurata indagine dei parametri e caratteristiche necessarie alla formulazione di paste ceramiche stampabili. Sono stati inoltre individuati gli strumenti e le attrezzature necessarie sia alla preparativa che alla caratterizzazione, in particolare quella reologica.

L'attività fin qui svolta ha inoltre permesso la definizione delle attività future da svolgersi negli anni successivi e rivolte alla preparazione di paste con opportuni additivi, per la realizzazione dei provini necessari alla messa a punto del processo di stampa e dei successivi trattamenti termici di sinterizzazione dei materiali, in stretta collaborazione con le attività di sviluppo del dimostratore ceramico previsto al WP4.

1 Introduzione

I materiali ceramici tecnici o ceramici avanzati, rispetto ai polimeri o ai metalli, hanno eccellenti proprietà quali elevata resistenza meccanica, bassa densità, buona stabilità termica e chimica, elevata durezza oltre a funzionalità termiche, ottiche, elettriche e magnetiche. Grazie a queste caratteristiche sono ottimi candidati per operare ad elevate temperature rispetto ad altri materiali (Figura 1). Le potenzialità nell'impiego dei materiali ceramici tecnici negli impianti a biomasse, trattati alle attività LA 4.4-6 del WP4, sono rivolte all'incremento della temperatura di lavoro, del tempo di vita degli impianti e quindi nell'incremento dell'efficienza di produzione in energia elettrica.

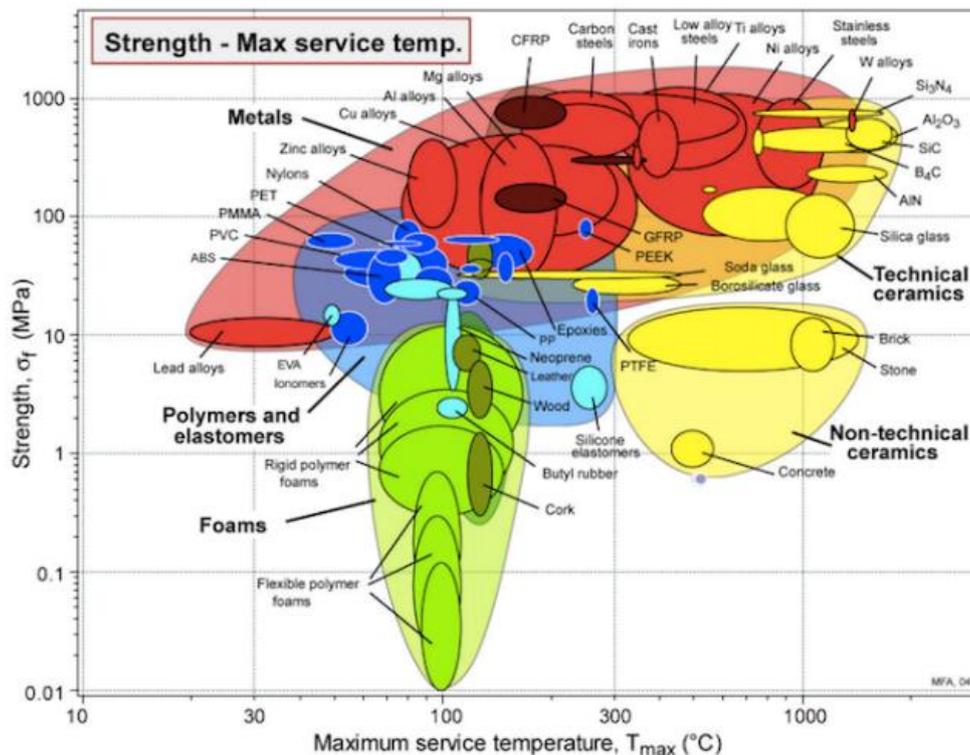


Figura 1. Resistenza meccanica in funzione della massima temperatura di lavoro per classi di materiali^[1]

La principale limitazione dell'impiego dei materiali ceramici è principalmente dovuta ai costi elevati di produzione e all'impossibilità di ottenere geometrie complesse. I componenti ceramici sono industrialmente prodotti nelle forme e geometrie desiderate a partire da una miscela di polveri, con o senza leganti e altri additivi, utilizzando tecnologie convenzionali quali pressatura, *slip casting* o negli ultimi anni anche con l'*injection moulding*. La sinterizzazione a temperatura elevata è comunque sempre necessaria per il consolidamento del componente. Le tecniche di formatura normalmente utilizzate comportano limitazioni quali tempi lunghi e costi elevati di lavorazione. Strutture con geometrie altamente complesse e fori interconnessi sono impossibili da produrre. D'altra parte, la lavorazione di componenti ceramici tende ad essere estremamente difficile a causa della loro estrema durezza e fragilità. Non solo gli utensili da taglio sono soggetti a forte usura, ma potrebbero anche essere introdotti difetti (fratture) nel componente ceramico, oltre all'elevata difficoltà di ottenere una buona qualità superficiale e precisione dimensionale.^[2,3,4] La stampa 3D dei materiali ceramici avanzati, sebbene non sia ancora un settore ben consolidato come la stampa dei polimeri o dei metalli, presenta delle interessanti prospettive in termini di introduzione nel mercato di nuovi prodotti, ad oggi rallentata dai limiti delle tecnologie tradizionali.^[5,6]

Da circa trent'anni le tecnologie di AM sono utilizzate per processare polimeri e metalli e oggi sono disponibili sul mercato nuovi prodotti. Risultati simili sono attesi per l'AM di ceramici tecnici. Nell'indagine di previsione

relativa all'evoluzione della stampa 3D dei materiali ceramici, condotta dalla Smartech Publishing, si afferma che tale settore industriale raggiungerà la maturità nel 2025 e che nel 2028 genererà fino a 3.6 miliardi di dollari, diffondendosi come tecnica di produzione in diversi settori.^[7]

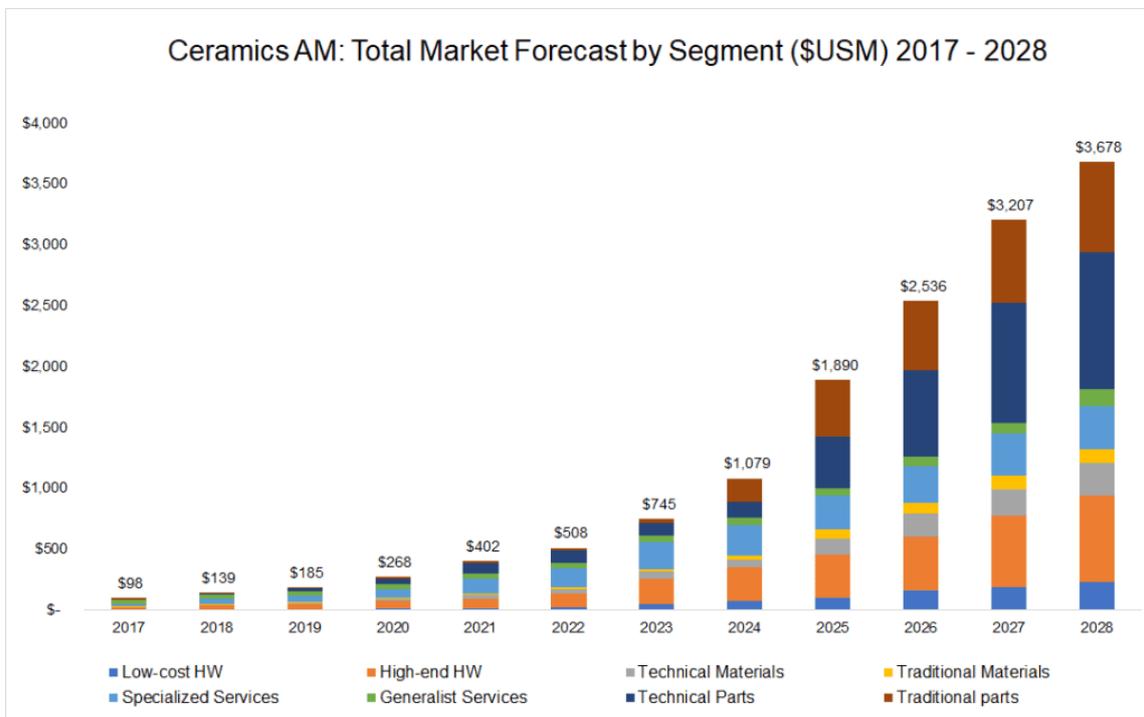


Figura 2. Previsione del mercato dell'Advanced Manufacturing ceramico suddivise per segmento^[7]

Ad oggi esistono varie tecnologie studiate, ed in alcuni casi commercialmente impiegate per la realizzazione di componenti in materiali ceramici avanzati, ma rispetto alla stampa 3D dei polimeri e dei metalli presenta alcune barriere da superare dovute ad una maggior difficoltà di processo e alla limitata disponibilità commerciale di materie prime pronte all'uso (*feedstock*).^[8]

Nell'attività del primo anno (LA 3.1) sono stati individuati gli strumenti di sviluppo e caratterizzazione delle paste stampabili mettendo a punto le relative metodologie. Sono state caratterizzate le materie prime per ceramiche tradizionali, consigliate per la stampante LDM, al fine di individuare le caratteristiche reologiche di riferimento per ottenere una pasta con caratteristiche di stampabilità ed edificabilità. Sono stati studiati i parametri principali finalizzati ad individuare gli aspetti critici di definizione del job di stampa a partire da un disegno di lavoro di una geometria semplice tipo parallelepipedo.

In base alle indicazioni emerse dall'attività di individuazione del ceramico avanzato più promettente per l'applicazione nella produzione di energia da biomasse condotta nell'ambito della LA 4.4, è stata scelta la polvere ceramica per l'applicazione ingegneristica. Le metodologie di preparazione e la formulazione più promettente per la pasta ceramica stampabile è stata quindi accuratamente sviluppata con una completa caratterizzazione reologica, svolta sia in regime rotazionale che in oscillatorio

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Tecnologie per l'additive manufacturing ceramico

L'additive manufacturing (AM) è una tecnologia con un grande potenziale per lo sviluppo di processi *near-net-shape* sostenibili. L'apporto di materiale, piuttosto che la rimozione da un pieno, riduce gli scarti, le lavorazioni meccaniche, i tempi di produzione di prototipi e permette geometrie dei componenti altrimenti non ottenibili con i processi di manifattura tradizionali.

Ad oggi sono state sviluppate svariate le tecnologie per la stampa 3D dei materiali ceramici avanzati per applicazioni tecniche che si distinguono in:^[9]

- *tecnologie indirette*, quando prevedono l'impiego di un eccesso di materiale che può fungere da supporto, ma che deve poi essere rimosso:
 - Powder-Based 3D Printing (P-3DP)
 - Powder-Based Selective Laser sintering (P-SLS)
 - Powder Selective laser melting (P-SLM)
 - Slurry-Based 3DP (S-3DP)
 - Slurry-Based SLS (S-SLS)
 - Stereolithography (SL)
 - Laminated Object Manufacturing (LOM)
- *tecnologie dirette*, quando il materiale viene depositato direttamente solo nella posizione dando la forma desiderata dell'oggetto finale:
 - Robocasting, Direct Ink Writing (DIW)
 - Fused Deposition Modeling (FDM)
 - Liquid Deposition Modeling (LDM)
 - Direct Inkjet Printing (DIP)

La tecnologia di stampa 3D per ceramici tecnici viene prevalentemente scelta in base alle caratteristiche richieste del componente voluto (densità, dimensioni e finitura superficiale) e ai costi dell'alimentazione o del processo di stampa. Le principali caratteristiche ad oggi note per l'AM ceramico sono state riportate da Zocca et al. come da Tabella 1.^[9]

Tabella 1. Caratteristiche delle tecnologie di additive manufacturing per i ceramici^[9]

Tecnologia*	Materie prime Stato fisico	Dimensioni massime di stampa	Qualità della superficie	Precisione	Costo materie prime	Costo del processo	Tecnologia
P-3DP	Solido	10mm÷1m	Media	100um	Basso	Medio	Indiretto
P-SLS	Solido	10mm÷0,1m	Media	100um	Basso	Elevato	Indiretto
P-SLM	Solido	10mm÷0,1m	Media	100um	Basso	Elevato	Indiretto
S-3DP	Liquido	10mm÷1m	Elevata	100um	Basso	Medio	Indiretto
S-SLS	Liquido	10mm÷0,1m	Elevata	100um	Basso	Elevato	Indiretto
SL	Liquido	100um÷10mm	Elevata	<1um	Medio -alto	Medio	Indiretto
LOM	Solido	10mm÷0,1m	Media	100um	Medio	Medio	Indiretto
DIW/Robocasting	Liquido	1mm ÷ 1m	Bassa	10um	Medio-basso	Basso	Diretto
FDM	Liquido	100um ÷ 10mm	Bassa	100um	Medio	Basso	Diretto
DIP	Liquido	100um ÷ 10mm	Media	10um	Elevato	Medio	Diretto

*acronimi definiti nel testo

I processi indiretti appaiono più appropriati per la realizzazione di componenti in materiali ceramici avanzati ed in cui è richiesta una finitura superficiale elevata; i metodi diretti appaiono più efficaci per produrre oggetti

più rapidamente e con dimensioni anche più elevate, mantenendo il vantaggio di non utilizzare materiale in eccesso rispetto a quello necessario per la realizzazione del componente.^[10]

Sulla base dell'ipotesi di componente previsto alle linee di attività LA 4.4-4.5-4.6 finalizzate alla realizzazione del dimostratore ceramico idoneo alla produzione di energia da biomasse, è richiesto l'impiego di una tecnica adatta alla realizzazione di oggetti anche di dimensioni relativamente elevate e a costi contenuti. Le tecnologie dirette basate sull'estrusione di materiale da *slurry* o paste risultano tra le più promettenti al raggiungimento degli obiettivi del progetto in quanto prevedono la possibilità di stampare oggetti di dimensioni elevate, in tempi relativamente rapidi e con costi di processo relativamente contenuti, importanti aspetti nell'ottica di scale-up e di trasferimento della tecnologia.^[11-13]

La tecnologia da estrusione di materiale, come la Liquid Deposition Modeling (LDM) per la formatura *net-shape* di componenti ceramici tecnici potrebbe permettere ai produttori di ottenere una riduzione dei consumi legata alle minori lavorazioni meccaniche, che ad oggi hanno un impatto sul costo e sull'energia impiegata per la realizzazione dei componenti dal 50 al 90%.^[4] Rispetto ad altri materiali va infatti considerato che qualsiasi passaggio di lavorazione meccanica sul sinterizzato richiede l'uso di utensili diamantati che può impattare sul costo finale del componente dal 30 al 50%.^[14]

Nell'ambito della stampa 3D dei ceramici un aspetto critico è la limitazione commerciale delle materie prime stampabili disponibili, che risultano ancor più limitate in particolare per i materiali ceramici avanzati, sia ossidi che non ossidi, per la realizzazione di componenti per applicazioni ad alto valore aggiunto.^[6,15-16]

2.1.1 Tecnologia di stampa 3D LDM (Liquid Deposition Modeling)

La tecnica LDM (*Liquid Deposition Modelling*) è stata scelta per i costi di investimento limitati e la possibilità di produrre componenti di dimensioni elevate in tempi ridotti rispetto ad altre tecnologie di AM. La LDM è una tecnica basata su estrusione di materiale simile al Robocasting o al DIW (*Direct Ink Writing*) e permette la stampa 3D dell'oggetto ceramico in verde: una pasta di polvere ceramica viene estrusa attraverso un ugello, che a sua volta è movimentato da un robot. La tecnica di Robocasting è nata a metà degli anni '90 al Sandia National Laboratories, proposta come tecnica *near-net-shape* alternativa allo slip casting e al gel casting, in quanto più veloce e con possibilità di realizzare geometrie non vincolate dalla forma di uno stampo.^[17]

I principali vantaggi della tecnica sono:

- Realizzazione di componenti *net-shape* con geometrie complesse
- Realizzazione prodotti *custom* o *on demand* in tempi rapidi (non servono stampi o nuove strumentazioni al variare della geometria richiesta)
- Realizzazione più rapida di prototipi per *testing* tecnologici
- Minime lavorazioni meccaniche successive e minimi scarti

Per contro, gli attuali svantaggi che ne ostacolano l'introduzione sul mercato sono:

- Paste ceramiche per la stampa di oggetti in ceramica tecnica non ancora commercialmente disponibili.
- Costi svantaggiosi per le produzioni di massa.

Presso il Laboratorio ENEA Tecnologie dei Materiali Faenza è installata la stampante Delta WASP 40100 Clay (Volume di stampa utile diam. 400mm x H 1000 mm) (Fig. 3), che nasce per la formatura in verde di argille, porcellane, materiali con un intrinseco comportamento plastico, oppure di paste cementizie.^[18] Si vuole quindi impiegare la stessa stampante, ma con paste a base di ceramici tecnici. Il sistema di estrusione è costituito da una vite senza fine, la cui velocità di rotazione determina la quantità di pasta erogata; al sistema di estrusione è collegato il serbatoio della pasta, in cui la pressione applicata (P massima di lavoro: 6 bar) garantisce il rifornimento costante di pasta al sistema di erogazione. Il diametro del filo di pasta erogato è invece determinato dall'ugello di uscita. In base al comportamento della pasta, vengono settate le "impostazioni di macchina" (pressione e velocità) al fine di avere una estrusione omogenea della pasta.

L'estrusore è montato su un robot Delta che effettua i movimenti necessari per la formatura del componente. La sequenza dei movimenti del robot e le velocità di erogazione della pasta sono definite dal file contenente il programma di esecuzione in *g-code*. Il *g-code* viene generato dal "software di slicing" e per il progetto verrà

utilizzata una versione *free*, come ad esempio CURA. La progettazione del componente e il supporto alla simulazione del processo di stampa verrà effettuato nell'ambito delle linee di attività LA4.4-6, anche sulla base dei risultati ottenuti alle LA 3.2-3.3.

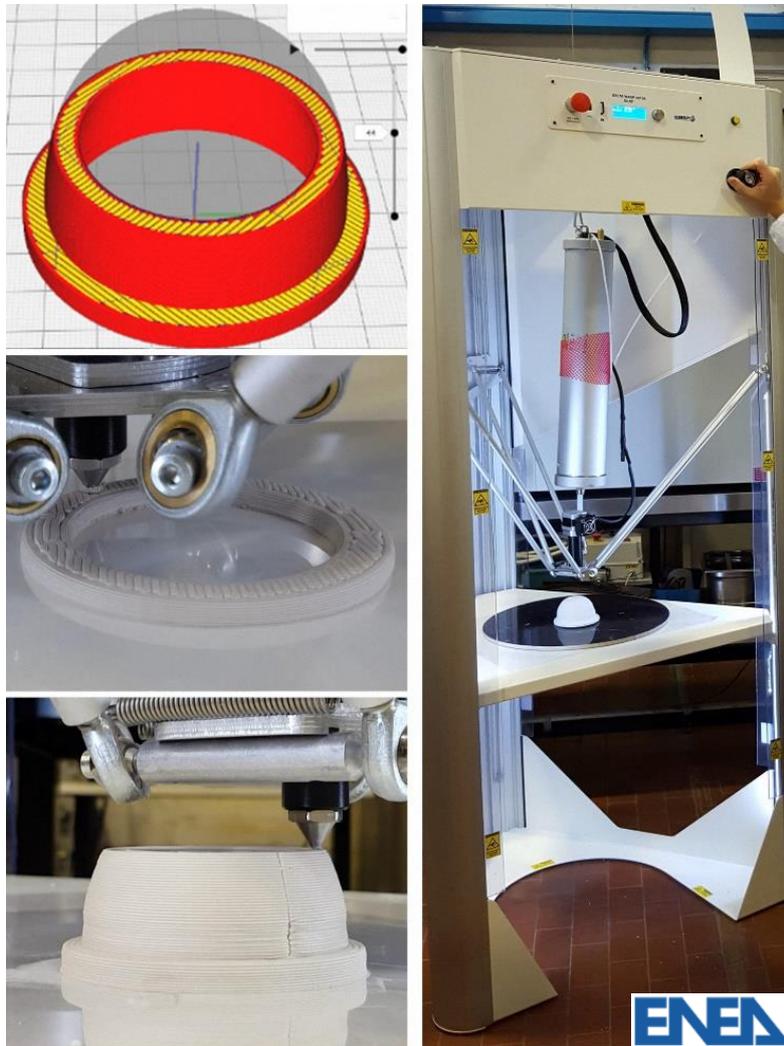


Figura 3. Stampante 3D per ceramici Delta WASP 40100 Clay installata presso il Laboratorio Tecnologie dei Materiali Faenza TEMAF dell'ENEA ed esempio di stampa in verde LDM da file STL

2.2 Materie prime per la stampa 3D LDM

Le materie prime per le stampa 3D di ceramici avanzati variano a seconda della tecnica; in generale prevedono l'impiego di polveri ceramiche submicroniche che possono essere impiegate tal quali oppure in forma di paste e sospensioni. In Tabella 2 sono riportate le caratteristiche fisiche, reologiche e composizionali, tipiche delle materie prime ceramiche per le varie tipologie di tecniche di AM individuate da Zocca et al [9].

Nel caso della tecnica ad estrusione di materiale LDM, la stampante Delta WASP 40100 Clay viene commercialmente prodotta dalla WASP per la stampa 3D di ceramici tradizionali, quali argille e porcellane, le cui caratteristiche reologiche rappresentano quindi un riferimento per le proprietà che le paste in ceramici avanzati devono possedere per essere stampate. In generale, le paste adatte alla tecnica di LDM devono rispondere a requisiti di *stampabilità* e di *edificabilità*. Per stampabilità si intende la facilità di estrusione in modo affidabile, con la formazione di un filo continuo, senza bolle di aria, che non dia luogo all'intasamento dell'estrusore o alla richiesta di pressioni troppo elevate per l'estrusione, fattori che possono significativamente inficiare la qualità della stampa. L'edificabilità invece viene intesa come la capacità del materiale di sostenere il carico dei successivi strati depositati, finalizzato all'evitare schiacciamenti dell'oggetto in fase di stampa e la deformazione dei componenti.^[19]

Tabella 2. Caratteristiche delle materie prime per l'additive manufacturing ceramico^[9]

Tecnologia	Materia prima	Proprietà fisiche e reologiche	Processabilità
P-3DP	Polvere e leganti, a base organica o inorganica	Solido	Scorrevolezza scarsa
P-SLS		Solido	Buona scorrevolezza
P-SLM		Solido	Scorrevolezza eccellente; elevata densità di impaccamento della polvere
DIW/Robocasting	Pasta ceramica estrusa in filamento con diametro: 50-100um Contenuto solido ceramico 35-55%; uso di flocculanti e leganti polimerici	Pasta ceramica Viscosità 10-100 Pa·s @ 100 s ⁻¹ G' = 10 ⁵ -10 ⁶ Pa Yield stress 10 ² -10 ³ Pa	Plastico
FDM	Filamento di pasta estrusa con diametro: 100-1000um Compound ceramico/polimero con rapporto in volume 60/40		Plastico
SL	Sospensione per strati spessi 10-50um Composizione tipica: monomero, fotoiniziatore e disperdente con contenuto solido 40-60 vol%	Viscosità 100 mPa·s - 110 Pa·s @ 100 s ⁻¹	Pseudoplastico
DIP	Sospensione per strati spessi 10-50um Contenuto solido 2-30 vol%	Viscosità 5-15 mPa·s @ 100 s ⁻¹ Energia superficiale: 20-70 mN/m	Pseudoplastico
S-3DP S-SLS	Sospensione per strati spessi 50-200um Sospensione ceramica in acqua contenuto solido 30-50 vol%	Viscosità 1 mPa·s – 1 Pa·s @ 100 s ⁻¹	Pseudoplastico

*acronimi definiti nel testo

Lo stato dell'arte, per la preparazione di una nuova pasta ceramica idonea alla stampa 3D con tecnologia LDM, vede come indicatori quantitativi per l'attività svolta nell'ambito del WP3 e relativa alla realizzazione mediante LDM di un reattore refrattario per impianti di produzione di energia elettrica da biomasse, i seguenti parametri:

- Viscosità η
- Modulo elastico $G'(eq)$
- Yield stress τ_0
- Contenuto solido
- Velocità di stampa

La pasta ceramica per essere stampabile deve quindi idealmente presentare un comportamento reologico complesso: deve presentare una viscosità sufficientemente bassa da consentirne l'estrusione in un ugello

fine a pressioni relativamente basse (comportamento pseudoplastico), ma immediatamente dopo la stampa, in assenza di sollecitazioni esterne, deve deformarsi il meno possibile, e quindi avere un adeguato limite di scorrimento (sforzo di taglio minimo o *yield stress*, τ_0 [Pa]). Questo tipo di comportamento reologico, è detto comportamento plastico. Al di sotto del limite di scorrimento, il fluido si comporta come un solido, mentre, applicando uno sforzo di taglio superiore a τ_0 , di norma, la viscosità diminuisce al crescere della velocità di deformazione, come nel caso del comportamento pseudoplastico. In figura 4 sono riportate le curve di flusso tipiche dello sforzo di taglio (*shear stress*, τ [Pa]) in funzione del gradiente di velocità (*shear rate*, $\dot{\gamma}$ [s^{-1}]).^[20, 21] Una pasta ceramica è una sospensione ceramica colloidale (particelle comprese tra 1 nm e 1 μm) ad elevata concentrazione di solido e il suo comportamento reologico e la sua stabilità dipendono da svariati componenti che possono essere raggruppati in:

- **polvere ceramica**, natura chimica superficiale, distribuzione granulometrica e morfologia della polvere;
- **mezzo disperdente**, acqua o liquido organico polare o non polare;
- **additivi**, che vengono scelti in base ai primi due fattori, in funzione del comportamento reologico voluto.

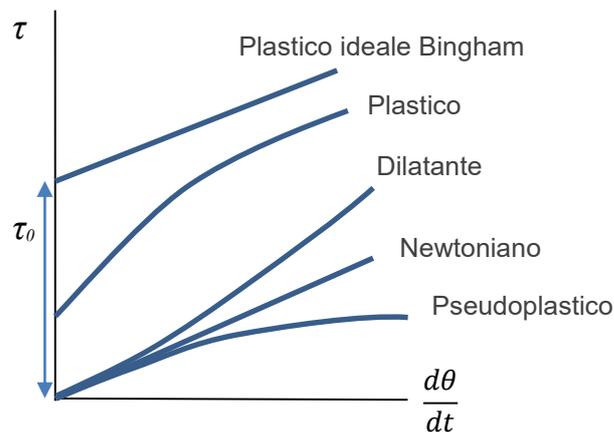


Figura 4. Curve di flusso per comportamenti reologici caratteristici

Gli additivi possono essere classificati in base alla loro azione principale che esplicano sul sistema ceramico colloidale:

- deflocculanti e fluidificanti, sono disperdenti che hanno lo scopo di sfavorire l'agglomerazione tra le particelle e quindi rendere meno viscosi i sistemi. La loro azione è quella di generare forze repulsive in grado di opporsi alle forze agglomeranti (forze di Van Der Waals), cercando di aumentare la distanza tra le particelle inducendo. Si distinguono in base al tipo di stabilizzazione che può essere:
 - stabilizzazione elettrostatica, aumentando la repulsione elettrostatica tra le particelle;
 - stabilizzazione sterica, adsorbendo sulla superficie delle particelle ceramiche molecole di grandi dimensioni, si ha un allontanamento fisico tra di esse; tipicamente sono usati i poliettiliti, polimeri a lunga catena ionizzabili, che spesso danno complessivamente una stabilizzazione elettrosterica;
- leganti o flocculanti, creano un reticolo tra le particelle in modo da conferire una sorta di reticolazione del sistema; questa strutturazione, che può considerarsi come una sorta di flocculazione tra le particelle, può essere finalizzato a vari obiettivi: aumentare la viscosità (ispessitori), aumentare la consistenza e la plasticità. I più utilizzati sono i leganti polimerici che in solvente acquoso (polare) sono vinilici, cellulósici, glicolici, cere e gomme naturali, mentre in liquidi non polari si utilizzano altri leganti polimerici vinilici o cellulósici;

- tensioattivi, sono introdotti per diminuire la tensione superficiale del sistema: aumentano la bagnabilità delle superfici solide con cui vengono a contatto e/o abbassano la tensione all'interfaccia tra la particella di polvere e il mezzo disperdente, in modo da favorire il processo di dispersione;
- plastificanti, modificano le proprietà viscoelastiche;
- schiumogeni o antischiumogeni, per favorire/sfavorire la formazione di schiuma nel sistema;
- lubrificanti, tensioattivi che diminuiscono l'attrito con le pareti solide e le particelle (normalmente si utilizzano insieme ai leganti per modulare il comportamento reologico).

La preparazione di una pasta ceramica è quindi una preparazione complessa che prevede la formulazione di più sostanze, aggiunte per il raggiungimento di diversi obiettivi ma che spesso interagiscono tra loro. Il controllo dei diversi aspetti è necessario per il raggiungimento di una formulazione adatta allo scopo e stabile nel tempo.

2.2.1 Strumenti per lo sviluppo delle materie prime per la stampa 3D LDM

La messa punto della formulazione verrà effettuata su una sospensione ceramica colloidale in ambiente acquoso in cui, definita la polvere da utilizzare, si procederà all'individuazione degli additivi cruciali per raggiungere il comportamento reologico ideale per la stampa LDM. La scelta di operare in ambiente acquoso è fatta sia per una logica di sostenibilità ambientale ma anche economica, che consideri costi di approvvigionamento e di gestione dell'intero processo. Per la sperimentazione iniziale in laboratorio, verranno utilizzati varie tipologie di additivi, avvalendosi anche delle scorte già disponibili a magazzino. Per le polveri verranno individuate tra quelle già disponibili o reperibili in commercio, polveri submicroniche di materiali a base di alluminio titanato e carburo di silicio, così come individuato dall'analisi e progettazione del componente riportato al Rapporto tecnico della linea di attività LA4.4.



(a)



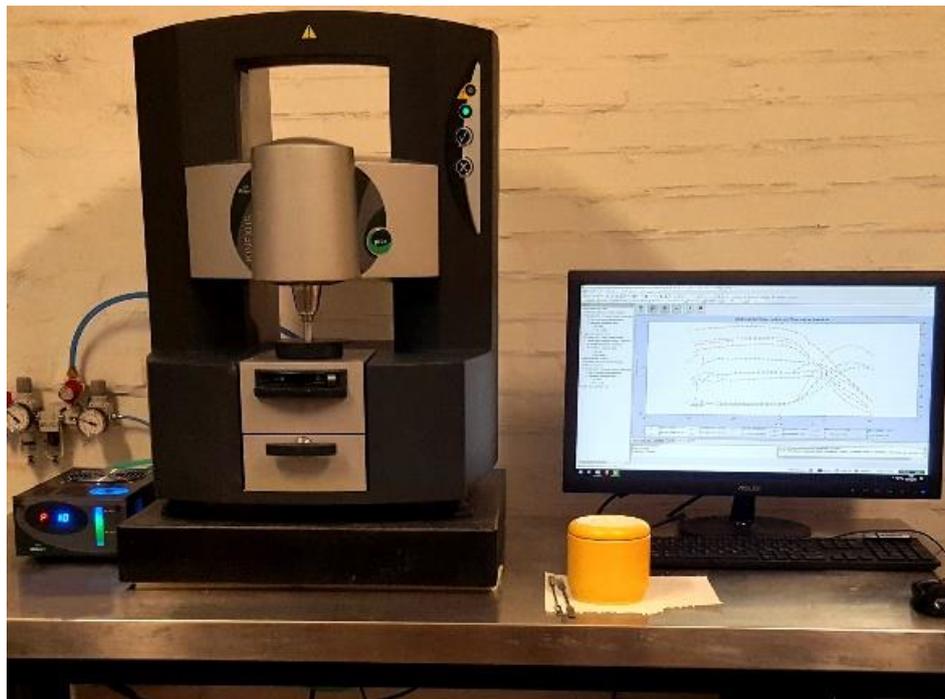
(b)

Figura 5. Sistemi di miscelazione presso il Laboratorio Tecnologie dei Materiali Faenza TEMAF dell'ENEA: Turbula mixer (a) e planetary ball milling (b)

La strumentazione disponibile per la preparazione della pasta ceramica comprende un miscelatore *Turbula* e un *planetary ball milling* presenti presso il Laboratorio Tecnologie dei Materiali Faenza TEMAF dell'ENEA (Figura 5). In particolare, il miscelatore *Turbula* effettua una interazione armonica tra i movimenti di rotazione, traslazione e inversione. Il contenitore effettua un moto tridimensionale, mentre il contenuto è soggetto a un movimento continuo e ritmico. Solitamente vengono impiegati contenitori in plastica con all'interno la sospensione e dei corpi sferici ceramici, che effettuano sia una azione di miscelazione che di

macinazione della polvere. Il *planetary ball milling* è un sistema che prevede la miscelazione/macinazione planetaria della pasta all'interno di una giara (in allumina o in zirconia) in cui sono contenute delle sfere macinanti (in allumina o zirconia). È un sistema di miscelazione particolarmente efficiente per paste e fluidi ad elevata viscosità, che in presenza di polveri, effettua anche una macinazione.

Al fine di ottimizzare la formulazione è necessaria la caratterizzazione reologica della pasta ceramica, che potrà essere condotta tramite il reometro rotazionale Kinexus Pro+ (Malvern) (Figura 6.a) installato presso il Laboratorio Tecnologie dei Materiali Faenza TEMAF dell'ENEA.



(a)



(b)



(c)

Figura 6. Reometro rotazionale KINEXUS PRO + (Malvern) (a); geometria piatto 20mm per analisi di paste ceramiche (b) e sonda per misura del pH a viscosità elevate con relativi standard (c) presso il Laboratorio Tecnologie dei Materiali Faenza TEMAF dell'ENEA

2.2.2 Caratterizzazione reologica di impasti tradizionali per la stampa 3D LDM

L'individuazione delle caratteristiche reologiche di riferimento per la stampa LDM è un aspetto cruciale per la preparazione di una pasta ceramica stampabile. Si è quindi proceduto alla caratterizzazione reologica delle materie prime commerciali tradizionali, argilla rossa (AR 7.001, C&C Srl) e porcellana (PT 010 B) che già intrinsecamente possiedono i requisiti per "estrudibilità" ed "edificabilità" così come dimostrato dall'azienda Wasp, produttrice della stampante LDM. Prima della caratterizzazione reologica, alle materie prime tradizionali viene aggiunto il 5%wt di acqua, così come viene preparata prima della 3D. Le misure sono effettuate in regime oscillatorio con la geometria piatto-piatto da 20 mm.

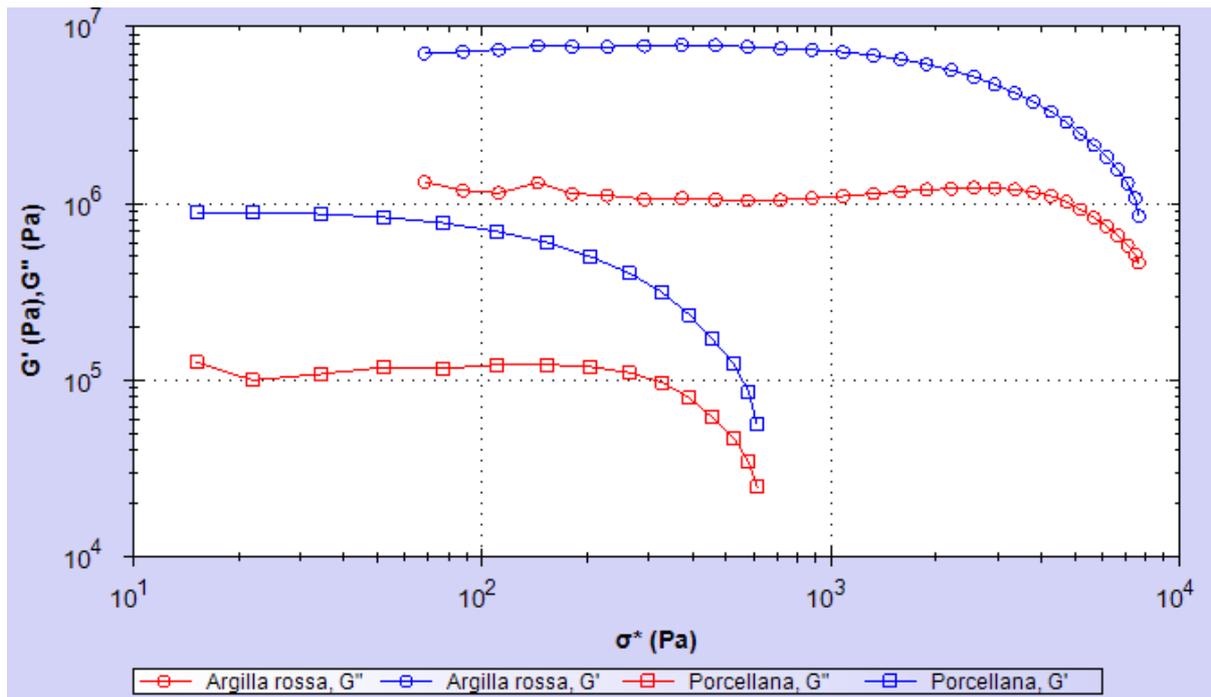


Figura 7. Modulo elastico (G'), modulo viscoso (G'') in funzione dello shear strain (σ*) per gli impasti di ceramica tradizionale

Come si può notare per entrambi gli impasti (Figura 7), il valore del modulo elastico G' è molto elevato: la regione viscoelastica lineare (LVER, *Linear Viscoelastic Region*) è circa 9×10^5 Pa per la porcellana e circa 8×10^6 Pa per l'argilla rossa. È evidente il comportamento viscoelastico degli impasti in cui a basse sollecitazioni si comportano come solidi elastici mentre, oltre la regione di linearità di G' , cominciano a subire una deformazione irreversibile e quindi a scorrere; questo limite (tra la zona lineare e quella discendente) può essere considerato come *yield stress*. Il comportamento complessivo, da un punto di vista reologico è quindi di tipo plastico (pseudoplastico con limite di scorrimento) in cui:

- limite di scorrimento (*yield stress*, τ_0): le materie prime iniziano a scorrere quando è applicato uno stress e a seguito della stampa con deposizione del filamento, riassumono un comportamento "solido".
- comportamento pseudoplastico: la diminuzione della viscosità all'aumentare dello stress applicato favorisce la scorrevolezza durante l'estrusione del filamento.

2.3 Sperimentazione preliminare dei parametri di stampa LDM

L'impasto di porcellana è stato utilizzato per una valutazione preliminare dei parametri della stampante e del software di *slicing* che crea il cosiddetto *job* di stampa, file STL in G-code.

In particolare sono stati mantenuti costanti sulla stampante Delta WASP 40100 Clay i seguenti parametri:

- diametro ugello: 1,2 mm
- controllo percentuale delle velocità di movimentazione del robot Delta rispetto alla nominale del *job*: 70%
- pressione di erogazione: 3,5 bar

Come software di *slicing* per la preparazione del *job* di stampa sono state considerate due versioni gratuite di Cura Ultimaker^[22], la versione 15.04.2, consigliata come versione consolidata dalla ditta produttrice della stampante, e l'ultima versione disponibile 4.6 (Figura 8). L'ultima versione permette l'impostazione di un maggior numero di parametri tra cui si citano le maggiori funzioni relative alle tipologie di riempimento disponibili, una maggior flessibilità nelle opzioni anche relative agli strati del top, agli strati del bottom e al guscio (esterno ed interno).

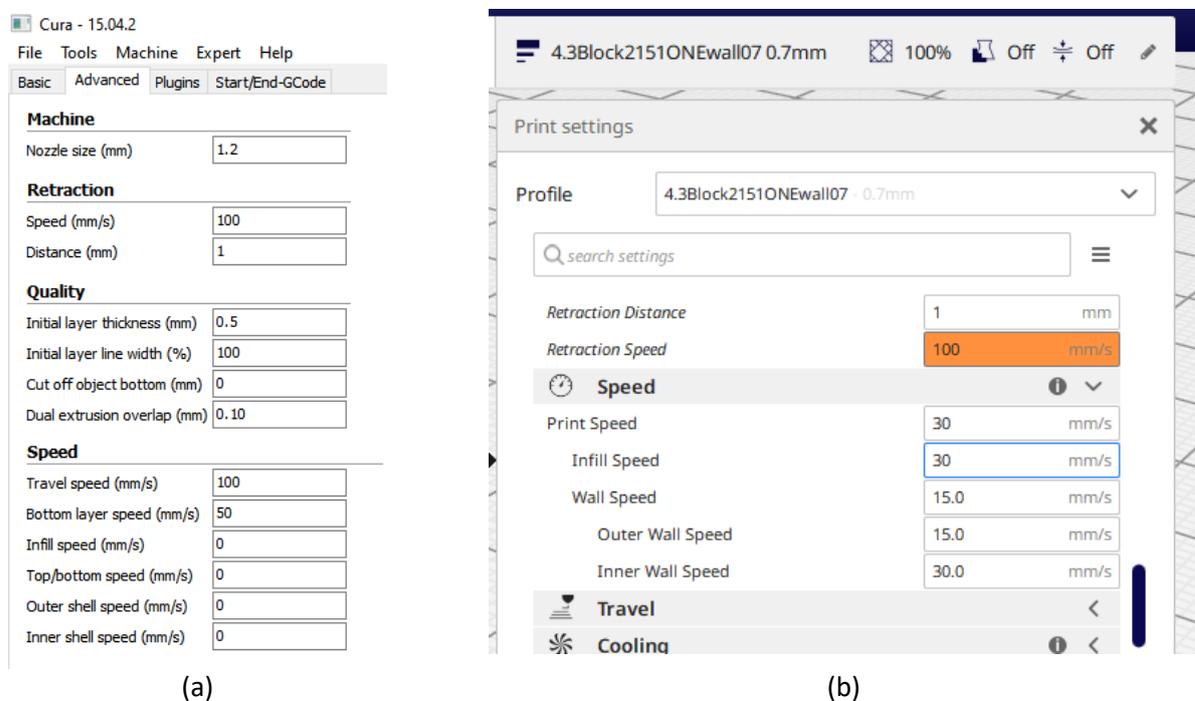


Figura 8. Interfaccia di Cura Ultimaker versione 15.04.2 (a) e versione 4.3 (b) e relativi parametri di *slicing* applicati

Nelle tabelle 3.a-b sono riportati i parametri di prova testati nello *slicing* effettuato con le due versioni dello slicer Cura Ultimaker (Figura 8) e modificando alcune variabili principali, al fine di individuare quali condizioni possono comportare difetti rilevabili con una ispezione visiva. Le condizioni più promettenti al raggiungimento di una stampa LDM il più possibile omogenea e regolare, senza la formazione di vuoti o macro porosità che evidenziano fin da subito l'impossibilità di raggiungere la massima densità in verde.

Per il sistema considerato, le soluzioni più promettenti sono rappresentate dalla Prova 4 e dalla Prova 6 (Tabella 3.b) che essenzialmente si differenziano per il rapporto tra altezza dell'oggetto e altezza dello stato. Quando come parametro di *slicing* l'altezza impostata dello strato è un multiplo esatto dell'altezza dell'oggetto, lo scostamento tra l'altezza del disegno di lavoro e l'altezza finale in verde appare minore, probabilmente riconducibile al ritiro in essiccamento.

Tabella 3 a. Stampe LDM di porcellana per prove sui parametri principali dello slicer Cura

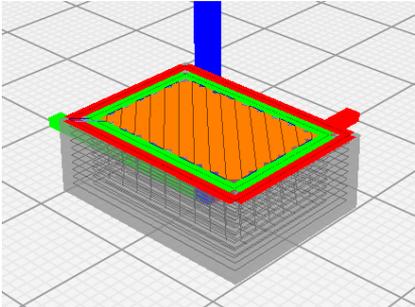
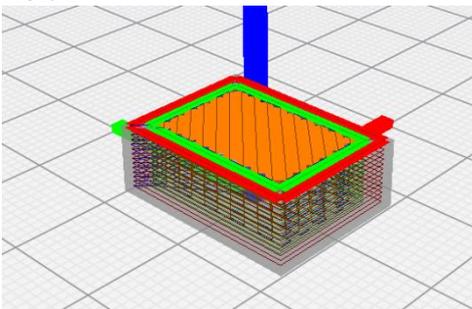
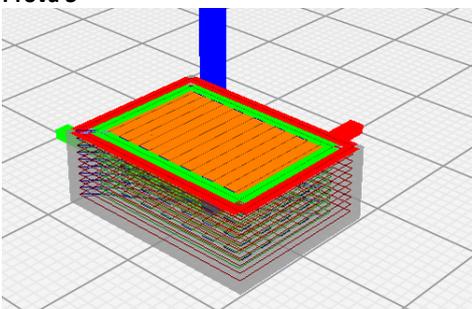
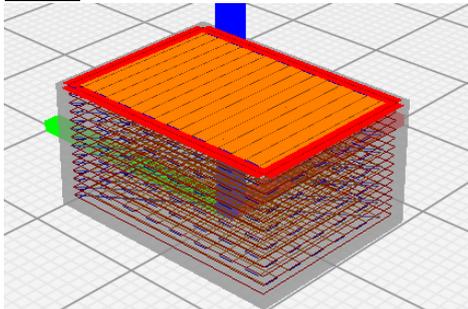
<p>Prova 1</p> 		
<p><i>Variabili principali:</i> Altezza dello strato 0,7 mm; Riempimento [45°;-45°]; 2 linee di perimetro; stampa del perimetro prima del riempimento. Slicer: Cura Ultimaker versione 15.04.2. <i>Dimensione del parallelepipedo:</i> di 20x15x10mm. <i>Analisi visiva sulla stampa 3D in verde:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - in prossimità degli spigoli, tra le due pareti la sovrapposizione non è completa comportando evidenti macro porosità, come si osserva sulla superficie parallela alla superficie di stampa; - osservando in direzione perpendicolare alla superficie di stampa, si osserva che i layer appaiono in maniera alternata rientranti e sporgenti creando un effetto gradino che inficia ulteriormente la finitura superficiale laterale 		
<p>Prova 2</p> 		
<p><i>Variabili principali:</i> Altezza dello strato 0,5 mm (diminuita rispetto a Prova 1); Riempimento [45°;-45°]; 2 linee di perimetro; stampa del perimetro prima del riempimento. Slicer: Cura Ultimaker versione 15.04.2. <i>Dimensione del parallelepipedo:</i> di 20x15x10mm <i>Analisi visiva sulla stampa 3D in verde:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - in prossimità degli spigoli, tra le due pareti la sovrapposizione è completa, mentre non è completa la chiusura del riempimento sulla parete interna, comportando anche in questo caso evidenti macro porosità, come si osserva sulla superficie parallela alla superficie di stampa; - osservando in direzione perpendicolare alla superficie di stampa, si osserva che la superficie laterale è più omogenea rispetto alla Prova 1. 		
<p>Prova 3</p> 		
<p><i>Variabili principali:</i> Altezza dello strato 0,7 mm (uguale rispetto a Prova 1); Riempimento [0°;90°] (diverso rispetto a Prova 1); 2 linee di perimetro; stampa del perimetro prima del riempimento. Slicer: Cura Ultimaker versione 4.3. <i>Dimensione del parallelepipedo:</i> di 20x15x10mm <i>Analisi visiva sulla stampa 3D in verde:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - in prossimità degli spigoli, tra le due pareti la sovrapposizione non è completa in un solo punto e il riempimento complessivamente appare più omogeneo; - osservando in direzione perpendicolare alla superficie di stampa, si osserva che la superficie laterale è più omogenea rispetto alla Prova 1, ma meno della Prova 2. 		

Tabella 3 b. Stampe LDM di porcellana per prove sui parametri principali dello slicer Cura

Prova 4



Variabili principali: Altezza dello strato 0,7 mm (uguale rispetto a Prova 1); Riempimento [0°;90°] (diverso rispetto a Prova 1); una linea di perimetro (diverso rispetto a Prova 1); stampa del perimetro prima del riempimento. Slicer: Cura Ultimaker versione 4.3.

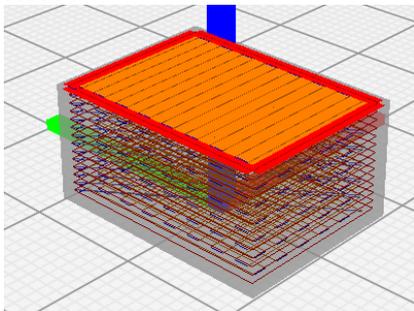
Dimensione del parallelepipedo: di 20x15x10mm

Analisi visiva sulla stampa 3D in verde:

- non si osservano macro porosità o vuoti evidenti e il materiale appare omogeneo.

Altezza in verde finale: 9.6 mm.

Prova 5



Variabili principali: Altezza dello strato 0,7 mm (uguale rispetto a Prova 1); Riempimento [0°;90°] (diverso rispetto a Prova 1); una linea di perimetro (diverso rispetto a Prova 1); stampa del riempimento prima del perimetro (diverso rispetto a Prova 4). Slicer: Cura Ultimaker versione 4.3.

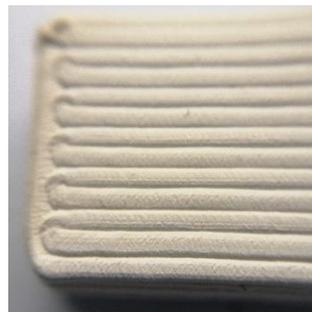
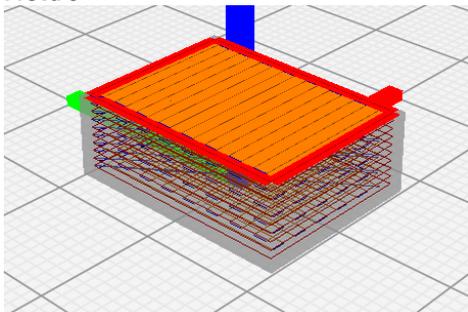
Dimensione del parallelepipedo: di 20x15x10mm

Analisi visiva sulla stampa 3D in verde:

- in corrispondenza di tutti i punti di sovrapposizione tra riempimento e perimetro si ha la formazione di evidenti macro porosità.

Dimensione in verde finale: 9.7 mm.

Prova 6



Variabili principali: Altezza dello strato 0,7 mm (uguale rispetto a Prova 1); Riempimento [0°;90°] (diverso rispetto a Prova 1); una linea di perimetro (diverso rispetto a Prova 1); stampa del perimetro prima del riempimento. Slicer: Cura Ultimaker versione 4.3.

Dimensione del parallelepipedo: di 20x15x7mm (altezza pari ad un multiplo dell'altezza dello strato, a differenza di tutte le altre prove)

Analisi visiva sulla stampa 3D in verde:

- non si osservano macro porosità o vuoti evidenti e il materiale appare omogeneo.

Dimensione in verde finale: 6,9 mm.

2.4 Sviluppo sperimentale della pasta stampabile per ceramiche avanzate

Individuate e definite le caratteristiche reologiche di riferimento, a partire dall'analisi della bibliografia, poi confermata dai risultati sperimentali delle materie prime tradizionali, si è proceduto all'individuazione della formulazione e della metodologia di preparazione della pasta ceramica a base di tialite.

Anzitutto è stata caratterizzata la polvere di tialite tal quale (Titanato di alluminio, Al_2O_3 58%, TiO_2 38%, SiO_2 3%; Thermograde Process Technology Limited). La diffrattometria a raggi X (Philips PW 1710, geometria Bragg-Brentano, $\text{CuK}\alpha$ 40 kV e 30 mA, step 0.02° , tempo 2 s) della polvere di Tialite ha confermato le due fasi cristalline principali, Allumina e Titania, e la presenza di Silice (Figura 10).

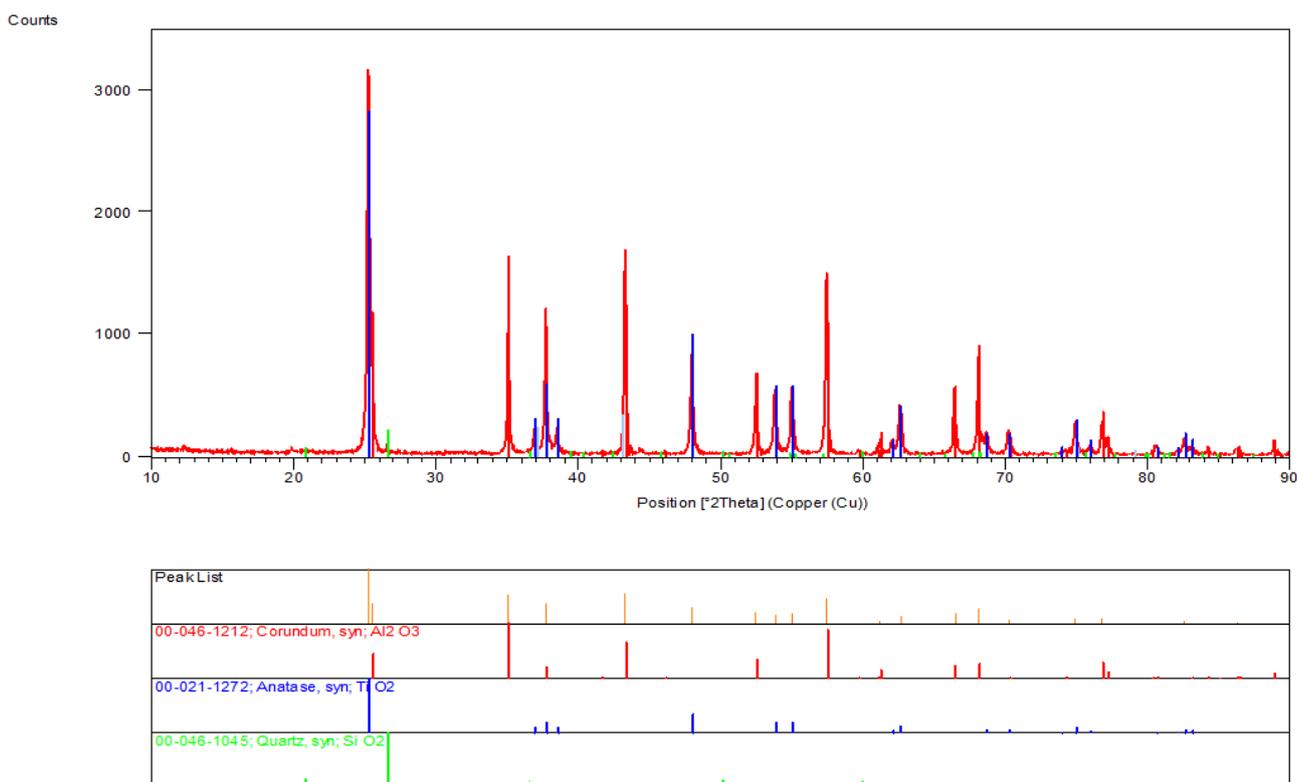


Figura 9. Diffrattogramma della polvere di tialite tal quale

La presenza di ossidi quali ossido di Alluminio (allumina) e di Titanio (titania), implica la ricerca di un idoneo disperdente, adatto alla corretta dispersione per entrambi gli ossidi.^[23-25]

Come mezzo disperdente è stata scelta l'acqua distillata, al fine di garantire una miglior sostenibilità del processo ed evitare problemi di sicurezza di gestione di solventi, e favorire quindi lo sviluppo di un processo idoneo ad un trasferimento tecnologico.

L'effetto del sistema di miscelazione dello *slurry*, stato di sospensione viscosa che precede la formulazione della pasta, è stato verificato determinando le curve di viscosità (viscosità vs *shear rate*) (Figura 10). Le misure sono effettuate in regime rotazionale con la geometria piatto-cono da 40 mm.

Solitamente la preparazione dello *slurry* avviene in Turbula mixer per circa 4 ore (Figura 5). il limite dell'impiego della Turbula riguarda però la preparazione della pasta in quanto il sistema risulta essere efficace solo per soluzioni sufficientemente fluide, oltre a rendere difficoltosa la separazione della pasta dai numerosi corpi macinanti. È stato quindi condotto uno studio mirato ad individuare il tempo necessario a raggiungere gli stessi valori di viscosità impiegando il *planetary milling*, evidenziando che dopo 200 secondi si ottengono risultati analoghi ai 240 secondi del Turbula mixer. Si preferirà quindi utilizzare il *planetary*

milling per l'intera preparativa della pasta, sia per ridurre i tempi di preparazione, sia per la maggior semplicità di recupero della pasta ceramica.

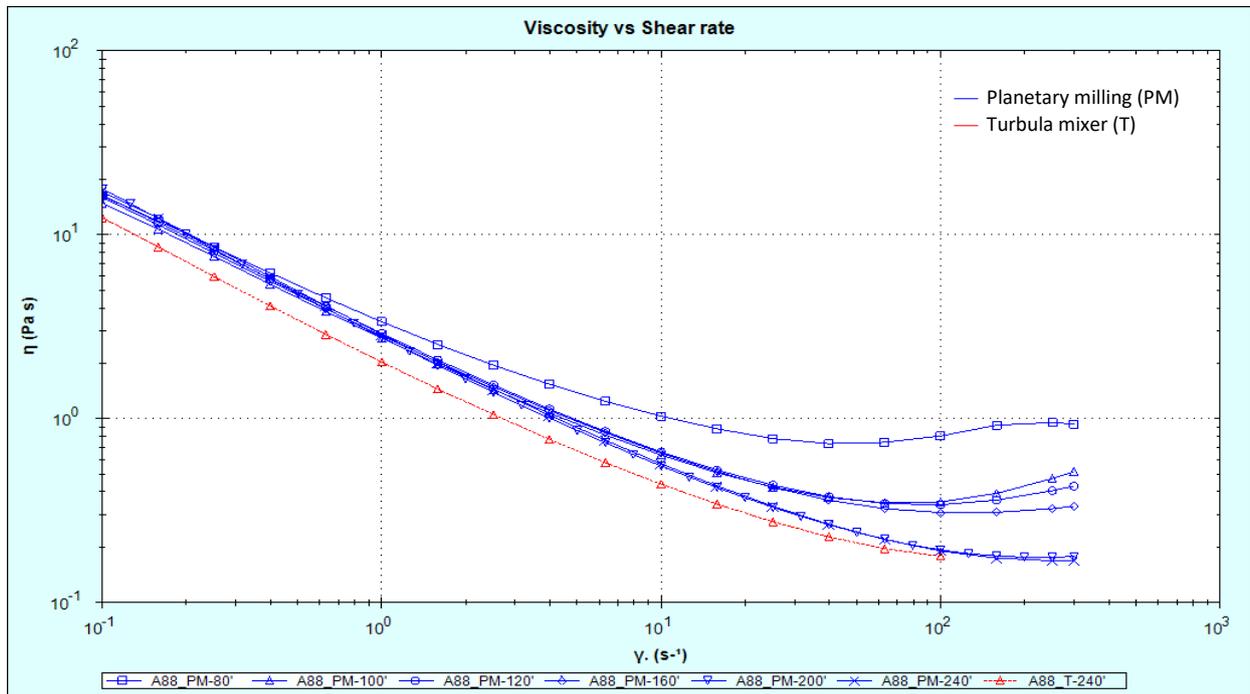


Figura 10. Curva di viscosità in funzione del sistema e del tempo di miscelazione

Il primo passaggio della messa a punto della pasta è la preparazione dello *slurry*. Questa fase è necessaria a macinare e disgregare la polvere granulata (atomizzata mediante spray dry) e omogenizzare la miscela di ossidi. È quindi importante ottenere una sospensione ad elevata fluidità per facilitare questa operazione, ma allo stesso tempo ottimizzarne il contenuto solido in prospettiva di limitare ritiri e deformazioni nelle fasi successive alla stampa dei componenti.

Un aspetto chiave riguarda la scelta del disperdente, o deflocculante, che in questo caso, deve essere contemporaneamente efficace per la miscela di ossidi allumina, titania e silice. A tal fine è stata effettuata una attività sperimentale mirata ad individuare il disperdente, più idoneo al sistema degli ossidi presenti, testando molecole basate su diverse funzionalità:

- Dolapix CE64 (Zschimmer & Schwarz, Lahnstein, Germany), polielettrolita a base di acido carbossilico, disperdente anionico;
- Dolapix A88 (Zschimmer & Schwarz, Lahnstein, Germany), ammino alcol, disperdente cationico;
- Hypermer KD6 (Croda Iberica SA), disperdente neutro con effetto sterico.

Al fine di individuare la condizione di minor viscosità per una sospensione, ancora in forma di *slurry* fluido, con una concentrazione costante di polvere di tialite al 45%, con il reometro Kinexus Pro+ (piatto/cono 40mm) sono state acquisite le curve di flusso, viscosità (η) in funzione dello *shear rate* ($\dot{\gamma}$), riportate in Figura 11.

Le curve di flusso evidenziano come il disperdente Dolapix CE64 comporta, a parità di concentrazione di polvere, una viscosità minore, indice di un miglior effetto disperdente nel range di *shear rate* di analisi. Il Dolapix A88 conferisce bassi valori di viscosità, analoghi al Dolapix CE64, solo a valori di *shear rate* inferiori a 15 s^{-1} ; a valori elevati di *shear rate* si evidenzia una viscosità più elevata sia per il Dolapix A88 che per l'Hypermer KD6.

Le analisi di confronto dei risultati ottenuti su disperdenti con diverse caratteristiche di stabilizzazione di carica e/o sterica, hanno evidenziato che il Dolapix CE64 è il disperdente più efficace tra quelli considerati. Infine, verificando l'effetto del contenuto di disperdente, si individua una concentrazione ottimale di Dolapix CE64 pari allo 0,7 %wt, calcolata come quantità della fase attiva rispetto al peso della polvere.

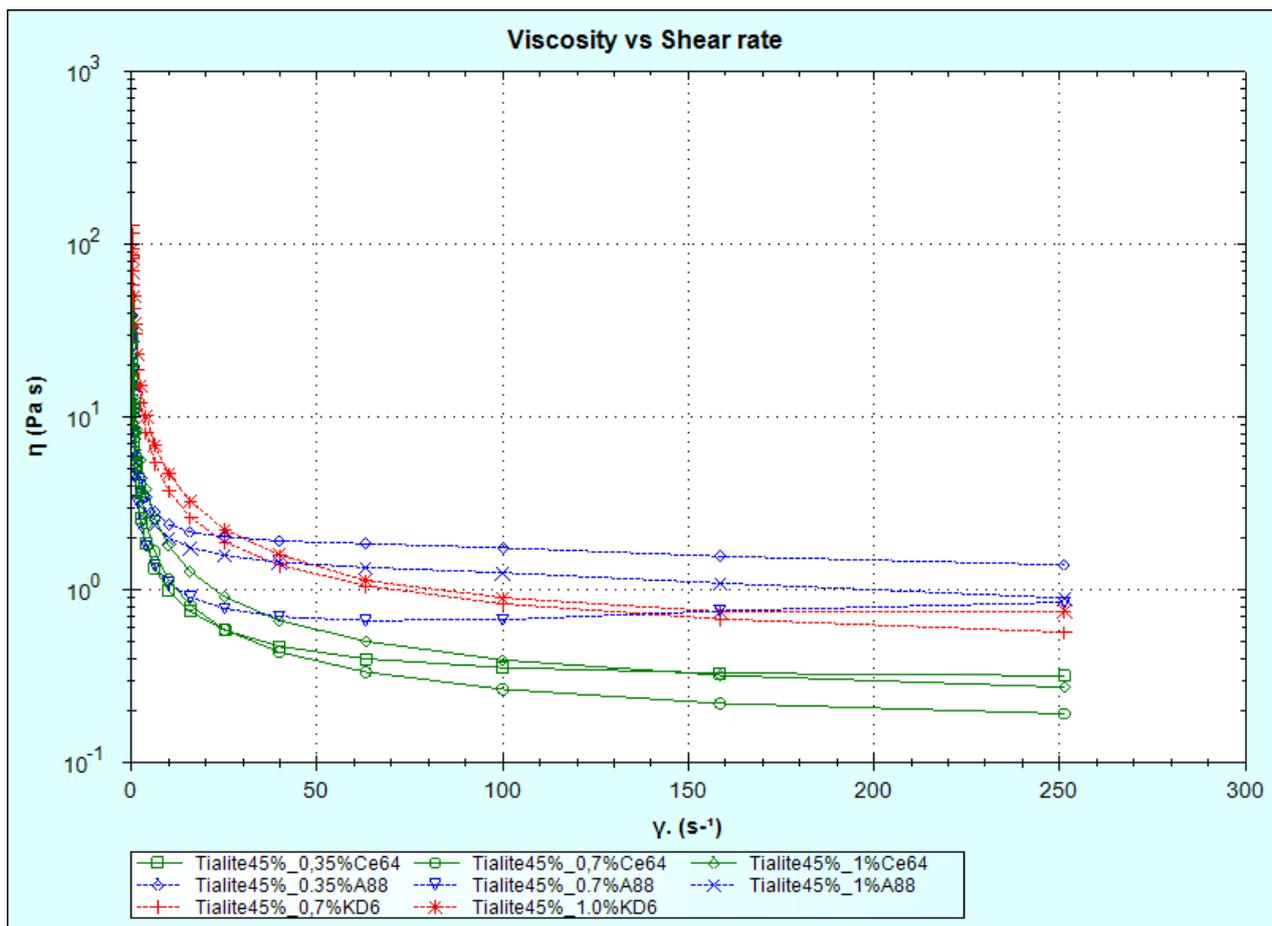


Figura 11. Curva di viscosità al variare della tipologia e della concentrazione di diversi disperdenti

Individuato la tipologia e la concentrazione del disperdente, si è proceduto ad individuare il massimo contenuto solido. Il massimo contenuto solido è un aspetto particolarmente importante in quanto, ha lo scopo di favorire il raggiungimento della massima densità possibile dopo la stampa. Una elevata densità in verde consente di raggiungere la miglior densità nel prodotto finito, di minimizzare il ritiro durante l'essiccazione e la sinterizzazione e quindi riduce la possibilità di creazione di difetti come fratture e disomogeneità.

A fine di individuare il contenuto solido idoneo di polvere ceramica, che deve garantire una miscelazione/macinazione efficace, ma anche avvicinarsi il più possibile al massimo contenuto solido, sono state preparate sospensioni a concentrazione di polvere crescente, determinandone le curve di flusso (Figura 12). È stato ritenuto idoneo un contenuto solido del 50%v/v. Quando il contenuto solido è molto elevato, come in questo caso, è molto difficile mantenere uno *slurry* stabile in quanto, anche piccole variazioni potrebbero comportare un indurimento eccessivo e irreversibile.^[26] Sarà oggetto di studi futuri l'individuazione di procedure mirate al superamento della soglia del 50%.

Una volta ottimizzata la formulazione dello *slurry* e identificato il contenuto solido idoneo, si è proceduto ad ottenere le proprietà reologiche tipiche di una pasta ceramica stampabile, mediante l'introduzione e ottimizzazione di ulteriori additivi. In particolare sono stati introdotti e testati una particolare tipologia di additivi *leganti*, detti *ispessitori*, al fine di incrementare la viscosità e raggiungere il comportamento plastico (pseudoplastico con limite di scorrimento) necessario ad ottenere delle paste ceramiche stampabili.

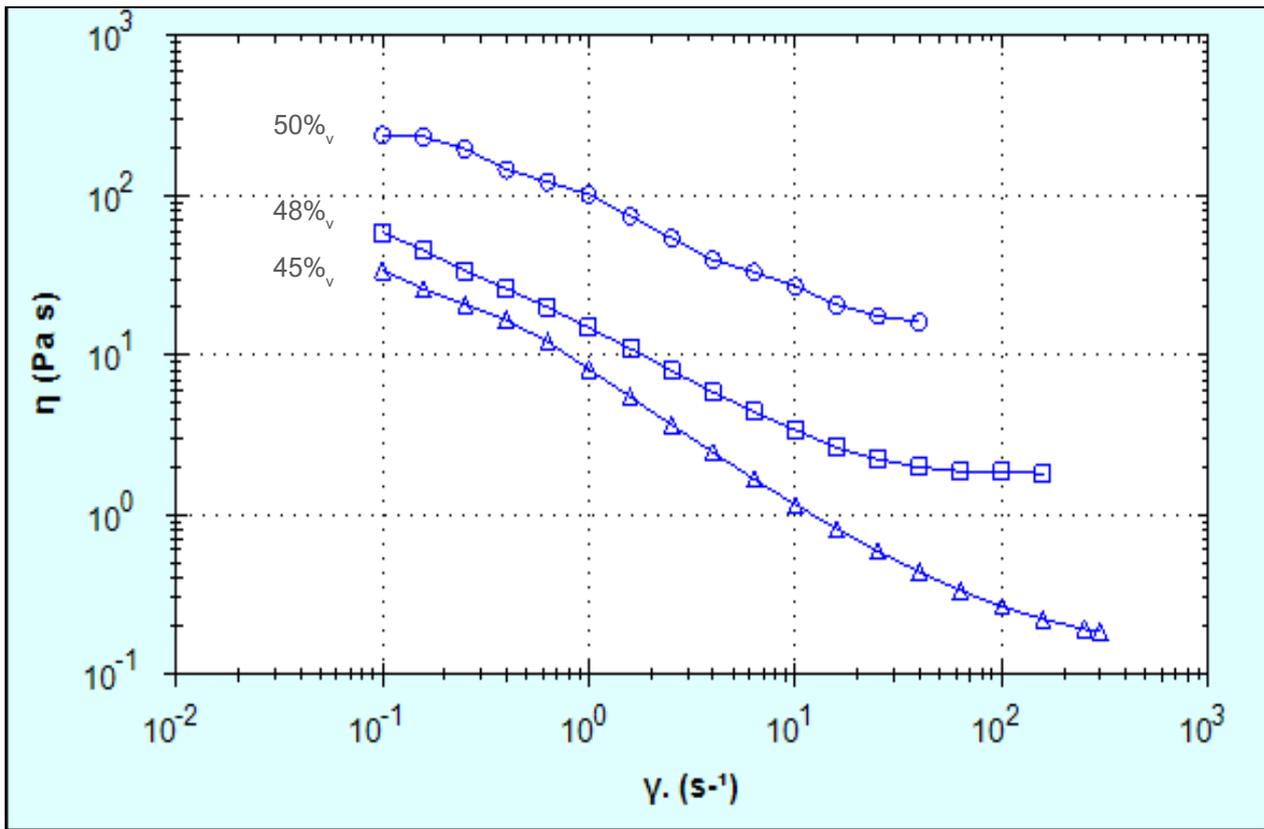


Figura 12. Determinazione del massimo contenuto solido

In particolare, come ispessitore è stato individuato un derivato della cellulosa, il Methocel™ A4C, metilcellulosa (DuPont), tra gli additivi reologici leganti più impiegati per l'incremento della viscosità in soluzione acquosa, a pH sia acidi che basici (Figura 13).

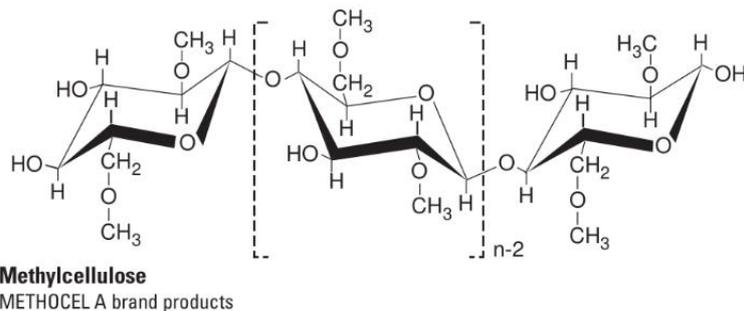


Figura 13. Struttura chimica del Methocel A prodotto da DuPont

In Figura 14 sono riportate le analisi reologiche effettuate in regime oscillatorio per le paste preparate. In presenza del Methocel al 2% si ha un modulo elastico (G') molto prossimo a 10^5 Pa e di non molto inferiore alla formulazione tradizionale di porcellana (Figura 7).

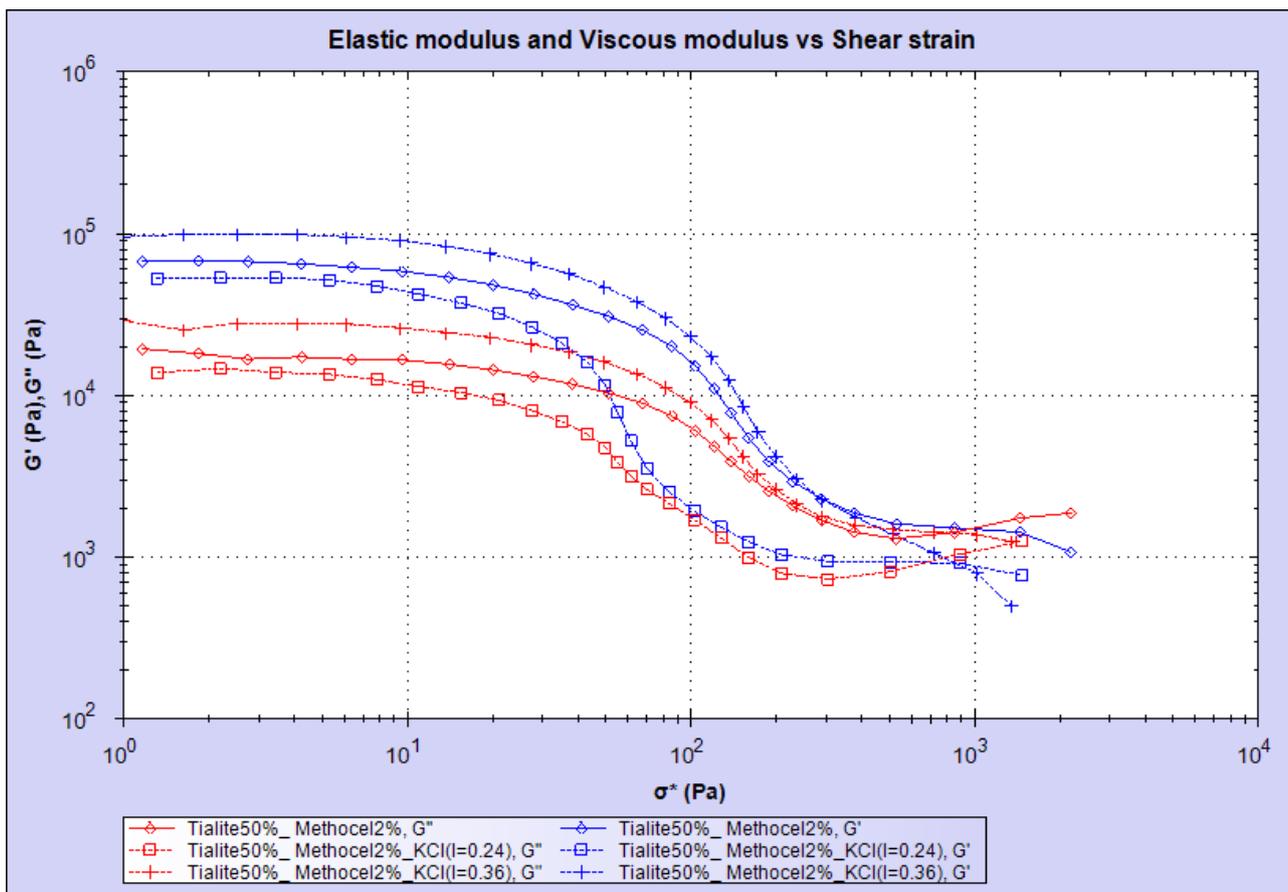


Figura 14. Modulo elastico (G'), modulo viscoso (G'') in funzione dello shear strain (σ*) per paste con Methocel a diverso contenuto di sale KCl

Inoltre si osserva che variando la concentrazione di sale, qui espressa come forza ionica (I), è possibile variare il modulo elastico.^[24] In particolare, si osserva che per I=0,24 si ha una lieve riduzione di G', mentre con una forza ionica dello 0,36, si passa da 4·10⁴ Pa, a 10⁵ Pa.

Infine si sono quindi confrontati diversi sali a parità di forza ionica (Figura 15), verificando in parallelo il pH di un campione di pasta diluito ca. 1:1. Sono state preparate tre diverse paste a forza ionica costante (I=0.24) con i seguenti sali: Cloruro di Potassio, KCl (pH = 8.4), Cloruro d'Ammonio, NH₄Cl (pH = 7.9) e Nitrato di Alluminio, Al(NO₃)₃·9H₂O (pH = 6.8). Se da un lato i sali costituiti da una coppia acido/base forti danno luogo ad un comportamento analogo e a valori di G' più elevati, il sale d'ammonio mantiene comunque valori di pH superiori a 7 ed è preferibile in quanto la sua decomposizione durante i trattamenti termici non comporta la formazione di prodotti secondari nel materiale.

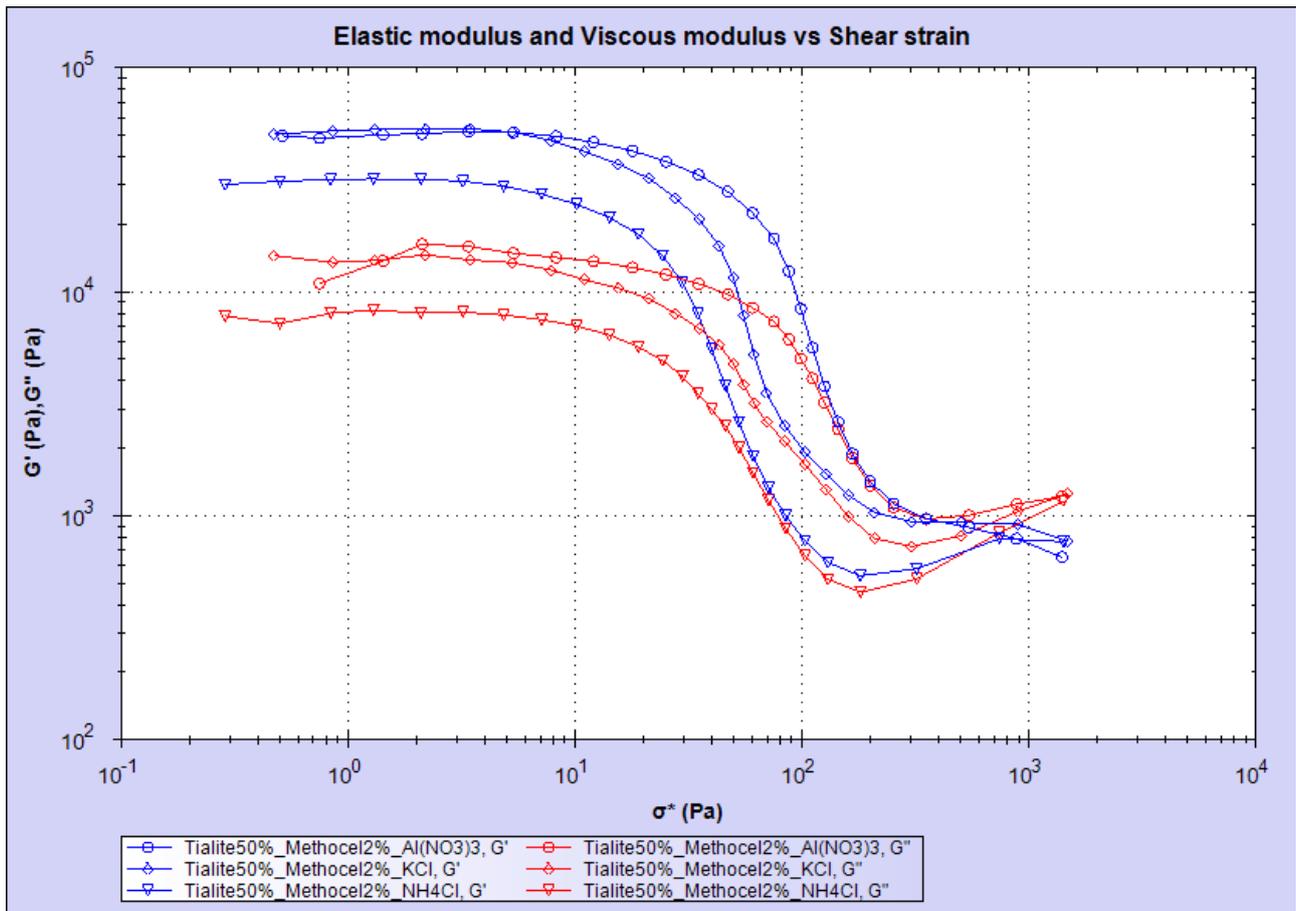


Figura 15. Modulo elastico (G'), modulo viscoso (G'') in funzione dello *shear strain* (σ^*) al variare del sale a parità di forza ionica ($I=0.24$)

Durante questo primo anno è stata quindi individuata come promettente la formulazione riportata in Tabella 4.

Tabella 4. Formulazione della pasta di tialite stampabile

Sostanza		Produttore	Concentrazione
			%v
Polvere ceramica	Tialite	Thermograde	50
Sostanza		Produttore	Concentrazione
			%wt
Deflocculante	Dolapix CE64	Zschimmer & Schwarz	0.9
Legante	Methocel A4C	DuPont	0.4
Flocculante	Alluminio nitrato nonoidrato	ACS, Carlo Erba	0.3
Mezzo disperdente	Acqua distillata	Carlo Erba	17.9
Correttore di PH	Ammoniaca in sz 50%	Sigma Aldrich	1.2

Si valuterà nel primo semestre del secondo anno alla LA3.2 una ulteriore ottimizzazione della formulazione finalizzata ad incrementare il contenuto solido del 50%.

Sulla base della metodica ottimizzata verranno preparati i quantitativi necessari per le prove di stampa destinate a preparare con la tecnica LDM i seguenti campioni ceramici di tialite:

- campioni di dimensioni ridotte (20x15x10mm) per la determinazione dei ritiri durante i necessari trattamenti termici successivi;
- piastra di dimensioni (50x60x15mm) sufficiente a realizzare i provini per la caratterizzazione termomeccanica del materiale sinterizzato

Inoltre, la metodica sviluppata in questo primo anno di lavoro sarà funzionale alla messa a punto anche di nuove paste ceramiche a base di materiali ceramici avanzati diversi dalla tialite.

3 Conclusioni

I materiali ceramici avanzati sono caratterizzati da elevate prestazioni termomeccaniche, resistenza alla corrosione, bassa densità e resistenza all'usura, rendendoli unici negli impieghi in condizioni estreme. Negli impianti di produzione di energia, sia da fonti fossili che rinnovabili, dove siano impiegate temperature di lavoro superiori ai 900°C, i ceramici sono i candidati ideali per le elevate temperature di lavoro, il miglioramento dell'efficienza energetica dei processi, di abbattimento delle emissioni, di allungamento del tempo di vita dei componenti, con ricadute positive sui costi complessivi di produzione di energia.

Al fine di individuare una proposta al loro limite di impegno, principalmente riconducibili agli costi elevati di produzione e all'impossibilità di ottenere geometrie complesse, è stata proposta una tecnologia di formatura basata sull'*additive manufacturing*. Le tecniche di formatura normalmente utilizzate per i ceramici avanzati comportano tempi lunghi e costi elevati di lavorazione, mentre le tecnologie additive offrono la possibilità di realizzare componenti complessi e ridurre i costi di lavorazione meccanica. L'AM rappresenta una evidente opportunità di inserimento dei ceramici tecnici a sostituzione di prodotti di fonderia negli impianti di produzione e di recupero di energia elettrica, siano essi da fonti fossili che rinnovabili, per l'incremento della loro efficienza e sostenibilità.

In particolare, è stata individuata la tecnica di stampa LDM (*Liquid Deposition Modelling*) tra i cui vantaggi rispetto ad altre tecniche di AM è caratterizzata da i costi di investimento limitati e la possibilità di produrre componenti di dimensioni elevate in tempi ridotti. Vantaggi che la rendono quindi attraente anche alla luce di una valutazione di trasferimento tecnologico.

Attualmente la tecnica LDM viene proposta per la stampa di materiali ceramici tradizionali e non vi sono disponibili in commercio materie prime per la stampa di materiali ceramici avanzati.

Nel presente rapporto tecnico è quindi riportata l'attività preliminare relativa all'individuazione dei materiali e alle metodologie di loro preparazione delle materie prime per la LDM di ceramici avanzati. Sono state caratterizzati e verificati i parametri di *slicing* su impasti ceramici tradizionali, al fine di ottenere le indicazioni utili alla preparazione di una pasta ceramica avanzata stampabile e i parametri di *slicing* che favoriscono la preparazione di un *job* di stampa utile a stampare con la Delta WASP 40100 Clay installata presso il Laboratorio Tecnologie dei Materiali Faenza TEMAF dell'ENEA.

È stata quindi sviluppata la metodologia e la formulazione di una pasta ceramica stampabile, per il caso specifico per la stampa di tialite, materiale promettente per l'applicazione negli impianti di produzione di energia da biomasse.

L'attività sperimentale ha quindi definito gli strumenti necessari e i requisiti reologici della pasta per essere stampabile da LDM, indirizzando l'attività di sviluppo sperimentale. Utilizzando come mezzo disperdente l'acqua, sono stati studiati e definiti:

- il sistema di miscelazione/macinazione;
- la tipologia e il contenuto di disperdente;
- il massimo contenuto solido;
- la tipologia e il contenuto degli additivi reologici finalizzati ad ottenere una pasta ceramica stampabile per LDM.

Sulla base della metodica sviluppata verranno preparati nel successivo anno di lavoro i quantitativi di pasta necessari alle prove di stampa destinate a preparare con la tecnologia LDM i seguenti campioni ceramici di tialite, così come da piano di lavoro definito alla LA 4 del WP4:

- campioni di dimensioni ridotte (20x15x10mm) per la determinazione dei ritiri durante i necessari trattamenti termici successivi;
- piastra di dimensioni (50x60x15mm) sufficiente a realizzare i provini per la caratterizzazione termomeccanica della tialite sinterizzata, prodotta.

Inoltre, la metodica sviluppata in questo primo anno di lavoro sarà funzionale alla messa a punto anche di nuove paste ceramiche a base di materiali ceramici avanzati, anche diversi dalla tialite.

4 Riferimenti bibliografici

1. M.F. Ashby, "CES 2009 EduPack – 2. Material and Process Selection Charts", Granta Design Limited, Cambridge (2009)
2. "ASM Handbook, Volume 2 Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials" (1990)
3. M. Bengisu, "Engineering ceramics" (2001), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin
4. www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=machining_of_ceramics
5. I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, "Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing", (2014) Springer, New York
6. L. Yang, H. Miyajima, "Ceramic additive manufacturing: a review of current status and challenges", Solid Freeform Fabrication: Proceedings of the 28th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference, 7-9 Agosto 2017, Austin, Texas, USA, The University of Texas at Austin, pp. 652-679
7. <https://www.3dnatives.com/en/ceramic-3d-printing-170420194/>
8. S.A.M. Tofail, E.P. Koumoulos, A. Bandyopadhyay, S. Bose, L. O'Donoghue, C. Charitidis, "Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities", Materials Today, 21 (2018), pp. 22-37
9. A. Zocca, P. Colombo, C.M. Gomes, J. Gunster, "Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities" Journal of American Ceramic Society, 98 (2015), pp. 1983–2001
10. J. Deckers, J. Vleugels, J.P. Kruth, "Additive Manufacturing of Ceramics: A Review", Journal of Ceramic Science and Technology, 5 (2014), pp. 245-260
11. N. Travitzky, A. Bonet, B. Dermeik, T. Fey, I. Filbert-Demut, L. Schlier, T. Schlordt, P. Greil, "Additive Manufacturing of Ceramic-Based Materials" Advanced Engineering Materials, 6 (2014), pp. 729-754
12. E. Castro e Costa, J. P. Duarte, P. Bártolo, "A review of additive manufacturing for ceramic production" Rapid Prototyping Journal, 23 (2017), pp. 954-963
13. J.A. Lewis, J.E. Smay, J. Stuecker, J. Cesarano III, "Direct Ink Writing of Three-Dimensional Ceramic Structures" Journal of the American Ceramic Society, 89 (2006), pp. 3599–3609
14. Jing Zhang, Yeon-Gil Jung, "Additive Manufacturing" Butterworth-Heinemann, (2018)
15. Z. Chen, Z. Li, J. Li, C. Liu, C. Lao, Y. Fu, C. Liu, Y. Li, P. Wang, Y. He, "3D printing of ceramics: a review" European Ceramic Society, 39 (2019), pp. 661-687
16. S. Ford, M. Despeisse Additive manufacturing and sustainability: an exploratory study of the advantages and challenges, Journal of Cleaner Production 137 (2016), pp. 1573-1587

17. J. Cesarano, "Robocasting: Direct fabrication of ceramics from colloidal suspensions", Proceedings of Solid Freeform Fabrication Symposium, 13 (1997), pp.25–36
18. M.L. Miotti, "Ceramica digitale: progettare per la stampa 3D in materiale ceramico" Tesi di Laurea Scuola del Design CdLM Design & Engineering AA 2015/2016 Politecnico di Milano
19. E. Agnoli, R. Ciapponi, M. Levi, S. Turri, "Additive Manufacturing of Geopolymers Modified with Microalgal Biomass Biofiller from Wastewater Treatment Plants", Materials, 12 (2019) pp. 1004-1018
20. Società Ceramica Italiana "Reologia applicata alla ceramica (teoria e pratica)", (2006) S.A.L.A., Modena
21. J.A. Lewis, "Colloidal Processing of Ceramics" Journal of the America Ceramic Society, 83 (2000), pp. 2341-2359
22. <https://ultimaker.com/>
23. M. Cerbelaud, A. Videcoq, F. Rossignol, M.A. Piechowiak, D. Bochicchio, R. Ferrando "Heteroaggregation of ceramic colloids in suspensions" Advances in Physics: X, 2 (2017), pp. 35–53
24. X. Wang, H. Zhang, L. Guo "Effect of Ionic Strength on the Stability of Binary Ceramic Suspensions" Journal of the America Ceramic Society, 90 (2007), pp. 3435–3440
25. G.R. Wlese, T.W. Healy "Heterocoagulation in Mixed $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Dispersions" Journal of Colloid and Interface Science, 52 (1975), pp. 458-467
26. J. Powell, S. Assabumrungrat, S. Blackburn "Design of ceramic paste formulations for co-extrusion" Powder Technology, 245 (2013), pp. 21–27

5 Abbreviazioni e acronimi

AM, Additive Manufacturing

DIP, Direct Inkjet Printing

DIW, Direct Ink Writing

FDM, Fused Deposition Modeling

LDM, Liquid Deposition Modeling

LOM, Laminated Object Manufacturing

P-3DP, Powder-Based 3D Printing

P-SLM, Powder Selective laser melting

P-SLS, Powder-Based Selective Laser sintering

S-3DP, Slurry-Based 3D Printing

SL, Stereolithography

S-SLS, Slurry-Based Selective Laser sintering