

Ricerca di Sistema elettrico



Feedstock ceramiche e metodologie per lo sviluppo di
ceramici avanzati mediante stampa 3D (LA 4.2)

F. Mazzanti, T. Delise, P. Fabbri, S. Grilli, E. Leoni,
G. Magnani, E. Salernitano, M. Scafè, A. Strafella

FEEDSTOCK CERAMICHE E METODOLOGIE PER LO SVILUPPO DI CERAMICI AVANZATI
MEDIANTE STAMPA 3D (LA 4.2)

F. Mazzanti, T. Delise, P. Fabbri, S. Grilli, E. Leoni, G. Magnani, E. Salernitano, M. Scafè,
A. Strafella

ENEA SSPT-TIMAS-MCC, Via Ravegnana 186 – 48018 Faenza (RA)

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA Piano
Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: *1.4 Materiali di frontiera per usi energetici*

Linea di attività: LA 4.2

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia

Responsabile del Work Package: Francesca Mazzanti

Mese inizio previsto: Gennaio 2023

Mese inizio effettivo: Gennaio 2023

Mese fine previsto: Dicembre 2024

Mese fine effettivo: Dicembre 2024

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di
collaborazione: Si ringrazia per la collaborazione alle attività svolte

Indice

1	Risultati attesi	7
1.1	Sviluppo e ottimizzazione dello slurry ceramico fotosensibile e sua caratterizzazione;	7
1.2	Definizione dei parametri del processo produttivo mediante formatura AM innovativa del materiale;	7
1.3	Realizzazione di provini per le caratterizzazioni del materiale ceramico stampato mediante DLP;	7
1.4	Caratterizzazione e individuazione delle proprietà chimico-fisico, microstrutturali e meccaniche del ceramico avanzato ottenuto da stampa DLP, e confronto con le proprietà del materiale di riferimento realizzato con metodo convenzionale;	7
1.5	Sviluppo di un batch dimostrativo di slurry ceramico fotosensibile, stampabile tramite tecnica DLP;	7
1.6	Realizzazione di un componente ceramico da AM a dimostrazione della stampabilità degli slurry ceramici fotosensibili di nuova formulazione per la realizzazione di componenti in ambito di produzione di energia (prototipo, LA 4.2).	7
2	Risultati ottenuti	7
2.1	Sviluppo e ottimizzazione dello slurry ceramico fotosensibile e sua caratterizzazione	7
2.2	Definizione dei parametri del processo produttivo mediante formatura AM innovativa del materiale	9
2.3	Realizzazione di provini per le caratterizzazioni del materiale ceramico stampato mediante DLP	10
2.4	Caratterizzazione e individuazione delle proprietà chimico-fisico, microstrutturali e meccaniche del ceramico avanzato ottenuto da stampa DLP, e confronto con le proprietà del materiale di riferimento realizzato con metodo convenzionale	11
2.5	Sviluppo di un batch dimostrativo di slurry ceramico fotosensibile, stampabile tramite tecnica DLP	13
2.6	Realizzazione di un componente ceramico da AM a dimostrazione della stampabilità degli <i>slurry</i> ceramici fotosensibili di nuova formulazione per la realizzazione di componenti in ambito di produzione di energia (prototipo, LA 4.2)	13
3	Prodotti attesi	13
3.1	Rapporto tecnico relativo allo sviluppo e ottimizzazione delle feedstock per la stampa 3D e implementazione delle metodologie necessarie alla messa a punto di ceramici avanzati	14
3.2	Batch dello slurry ceramico fotosensibile ottimizzato	14
3.3	Proprietà del Batch dello slurry ceramico fotosensibile ottimizzato	14
3.4	Provinci sinterizzati per la caratterizzazione del materiale ceramico ottenuto con AM	14
3.5	Proprietà dei provini sinterizzati del materiale ceramico ottenuto con AM	14

3.6	File STL dei provini e del dimostratore	14
3.7	Dimostratore stampato tramite DLP.....	14
3.8	Caratteristiche del dimostratore stampato tramite DLP.....	14
3.9	Documentazione relativa all'attività di diffusione	14
4	Prodotti sviluppati	14
4.1	Rapporto tecnico relativo allo sviluppo e ottimizzazione delle feedstock per la stampa 3D e implementazione delle metodologie necessarie alla messa a punto di ceramici avanzati 14	
4.2	Batch dello slurry ceramico fotosensibile ottimizzato	15
4.3	Proprietà del batch dello slurry ceramico fotosensibile ottimizzato.....	15
4.4	Provini sinterizzati per la caratterizzazione del materiale ceramico ottenuto con AM 15	
4.5	Proprietà dei provini sinterizzati del materiale ceramico ottenuto con AM.....	16
	La campagna di caratterizzazione del materiale messo a punto nel corso della LA 4.2 ha previsto la determinazione dei seguenti parametri (Tab. 3):	16
4.6	File STL dei provini e del dimostratore	17
4.7	Dimostratore stampato tramite DLP.....	17
4.8	Caratteristiche del dimostratore stampato tramite DLP.....	17
4.9	Documentazione relativa all'attività di diffusione	17
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	17
6	Sintesi delle attività svolte.....	18
7	Dettaglio delle attività svolte	18
7.1	Sviluppo della miscela ceramica SIN-AM per la preparazione della feedstock per AM 18	
7.1.1	Preparazione della miscela SIN-AM	18
7.1.2	Messa a punto del ciclo di fabbricazione convenzionale per la nuova miscela per AM 19	
7.2	Sviluppo e ottimizzazione della feedstock ceramica per AM (slurry fotosensibile)..	21
7.2.1	Processo di Miscelazione	21
7.2.2	Caratterizzazione reologica e fotoreologica delle feedstock ceramiche per AM 21	
7.2.3	Valutazione della profondità di fotoreticolazione (<i>curing depth</i>).....	25
7.3	Stampa AM di provini mediante tecnica DLP	26
7.4	Messa a punto di opportuni cicli di post processing (degasaggio e sinterizzazione) mediante TGA	27
7.4.1	<i>Debinding</i>	27
7.4.2	Sinterizzazione.....	28

7.5	Caratterizzazione dei provini di SIN-AM.....	29
7.5.1	Densità geometrica e ritiro	29
7.5.2	Analisi morfologica al SEM.....	29
7.5.3	Analisi strutturale XRD	30
7.5.4	Determinazione di durezza e tenacità (Hv e KIC).....	33
7.5.5	Caratterizzazione termomeccanica	34
7.6	Ossidazione.....	39
7.6.1	Ossidazione campioni SIN-MC	40
7.6.2	Ossidazione campioni SIN-AM	41
7.7	Realizzazione dei file STL per i provini e il dimostratore	42
7.8	Dimostratori stampati con DLP.....	43
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte	44
9	Pubblicazioni scientifiche.....	44
10	Eventi di disseminazione	45

Indice delle figure

Figura 1 – Fasi preparative della polvere ceramica: macinazione ed essiccamento.....	19
Figura 2 – Schema del <i>Planetary centrifugal mixer</i> (a) e immagine del <i>mixer</i> (b)	21
Figura 3 – Curve di flusso di sospensioni al 30 vol% di SIN-AM.....	22
Figura 4 – Curve di flusso al 30-45 vol% di SIN-AM	23
Figura 5 – Curve di flusso di sospensioni al 45 vol% di SIN-AM.....	23
Figura 6 – <i>Shear elastic modulus</i> vs tempo, durante la fotopolimerizzazione, accensione lampada in giallo	24
Figura 7 – Batch dello slurry ottimizzato “SLURRY-SIN-AM”	25
Figura 8 – Stampante DLP presso ENEA Faenza (a) e dettaglio della vaschette di stampa (b)	25
Figura 9 – Curing depth vs Exposure Energy in formato lineare (a), e vs tempo di esposizione, in formato logaritmico (b), per SLURRY-SIN-AM.....	26
Figura 10 – Provini stampati per la caratterizzazione chimico-fisica (a) e prove preliminari di stampa (b).....	26
Figura 11 – Immagine della STA Netzsch, $T_{max} = 1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a); crogiolo con campione ceramico dopo TGA (b)	27
Figura 12- TGA di un campione di polveri di SIN-AM. In linea continua è riportata la perdita di peso percentuale, mentre in linea tratteggiata (tratto punto) la derivata prima della stessa, infine in linea puntinata il ciclo termico	27
Figura 13- TGA di un campione stampato a partire da SLURRY-SIN-AM. In linea continua è riportata la perdita di peso percentuale, mentre in linea tratteggiata (tratto punto) la derivata prima della stessa, infine in linea puntinata il ciclo termico.....	28
Figura 14 – Esempio di provino di SIN-AM sinterizzato, ottenuto da stampa 3D.....	28
Figura 15 – Esempi di provini di SIN-AM sinterizzati, ottenuti con metodo convenzionale.	29
Figura 16 – Micrografia di insieme (a) e di dettaglio (b) della superficie di un campione ottenuto da processo convenzionale	30
Figura 17 – Micrografie della superficie laterale di un campione ottenuto da AM prima (a) e dopo (b) sinterizzazione	30
Figura 18- Diffrattometro <i>Empyrean</i> (a) e dettaglio del goniometro (b).....	31
Figura 19- Diffrattogramma del sinterizzato SIN-AM	31
Figura 20 – Campione polvere <i>Hoganas B7</i>	32
Figura 21 – Campione polvere <i>Stark M11</i>	32
Figura 22 – Campione sinterizzato SIN-AM.....	33
Figura 23 – Microdurometro HX-1000 Remet.....	33
Figura 24- Sistema di prova per la flessione a 4 punti	34
Figura 25 – Flessione a 4 punti: schema della configurazione di prova.....	34

Figura 26 - Curve sperimentali stress – strain a T ambiente	36
Figura 27 - Curve sperimentali stress – strain a T = 700 °C.....	37
Figura 28 - Curve sperimentali stress – strain a T = 800 °C	37
Figura 29- Curve sperimentali stress – strain a T = 1000 °C.....	37
Figura 30- Curve sperimentali stress – strain a T = 1050 °C.....	38
Figura 31- Curve sperimentali stress – strain a T = 1100 °C	38
Figura 32 - Analisi frattografica: esempi delle rotture tipiche riscontrate	38
Figura 33- Grindo-Sonic	39
Figura 34 - Provini utilizzati per prove di ossidazione.....	39
Figura 35 -Provini all’interno del forno per prove di ossidazione	40
Figura 36 - Materiale SIN-MC: Andamento della massa specifica vs tempo	41
Figura 37 - Materiale SIN-AM: Andamento della massa specifica vs tempo	42
Figura 38 - Esempio di provino cilindrico da file STL.....	42
Figura 39 - Esempio di dimostratore di forma ellittica da file STL	43
Figura 40 - Esempio di dimostratore a forma di girante da file STL	43
Figura 41 -Dimostratori di forma ellittica stampati da file STL	44
Figura 42 -Dimostratore a forma di girante stampato da file STL.....	44
Figura 43 - Dissemination e networking durante l’inaugurazione della infrastruttura MAIA...	45
Figura 44 - Dissemination e networking durante la Notte europea dei ricercatori	46
Figura 45 - Presentazione dei poster al congresso Shaping IX	47
Figura 46 - Momenti di networking e istruzione al workshop AM CERAMICS	47
Figura 47 - Pen-drive divulgative distribuite in occasione del Technopole Study Visits	48
Figura 48 - Dissemination in occasione del Technopole Study Visits.....	49

Indice delle tabelle

Tabella 1 - Confronto fra le proprietà dello slurry ceramico messo a punto e quelle previste da progetto	15
Tabella 2 - Confronto fra il numero di provini sinterizzati con il materiale messo a punto e quelli previsti da progetto	15
Tabella 3 - Confronto fra le proprietà del materiale messo a punto e quelle previste da progetto	16
Tabella 4 - Confronto fra le caratteristiche del dimostratore realizzato e quelle previste da progetto	17
Tabella 5 - Caratteristiche dei campioni sinterizzati	20
Tabella 6 - Caratteristiche chimico-fisiche dei monomeri selezionati	21

Tabella 7 - Caratteristiche chimico-fisiche dei disperdenti selezionati	22
Tabella 8 - Miscele sviluppate per la stampa di SIN-AM	24
Tabella 9 - Densità e ritiro dei provini ottenuti	29
Tabella 10 - Fasi cristalline delle polveri <i>Stark M11</i> e <i>Hoganas B7</i> tal quali e del materiale sinterizzato SIN-AM	32
Tabella 11 - Durezza e tenacità	33
Tabella 12 - Risultati della caratterizzazione termomeccanica a flessione (parte 1).	35
Tabella 13- Risultati della caratterizzazione termomeccanica a flessione (parte 2).	36
Tabella 14 - Modulo di Young (E) da Impulse Excitation Method.....	39
Tabella 15 - Variazione della massa dei provini SIN-MC	40
Tabella 16 - Variazione della massa dei provini SIN-AM	41

1 Risultati attesi

I principali risultati attesi della LA 4.2, così come da capitolato vigente previsto per il WP4 "Additive manufacturing di materiali ceramici avanzati per incrementare l'efficienza di sistemi di produzione di energia", sono i seguenti:

- 1.1 Sviluppo e ottimizzazione dello slurry ceramico fotosensibile e sua caratterizzazione;
- 1.2 Definizione dei parametri del processo produttivo mediante formatura AM innovativa del materiale;
- 1.3 Realizzazione di provini per le caratterizzazioni del materiale ceramico stampato mediante DLP;
- 1.4 Caratterizzazione e individuazione delle proprietà chimico-fisico, microstrutturali e meccaniche del ceramico avanzato ottenuto da stampa DLP, e confronto con le proprietà del materiale di riferimento realizzato con metodo convenzionale;
- 1.5 Sviluppo di un batch dimostrativo di slurry ceramico fotosensibile, stampabile tramite tecnica DLP;
- 1.6 Realizzazione di un componente ceramico da AM a dimostrazione della stampabilità degli slurry ceramici fotosensibili di nuova formulazione per la realizzazione di componenti in ambito di produzione di energia (prototipo, LA 4.2).

2 Risultati ottenuti

I principali risultati ottenuti della LA 4.2 sono riportati di seguito.

2.1 Sviluppo e ottimizzazione dello slurry ceramico fotosensibile e sua caratterizzazione

Lo sviluppo dello slurry ceramico fotosensibile a base del materiale ceramico scelto (nitruro di silicio) ha richiesto la preliminare ottimizzazione della polvere ceramica (paragrafo 7.1.1). È stata pertanto testata una miscela di due diverse polveri di nitruro di silicio, con caratteristiche tali da poter essere dispersa in una resina fotosensibile. La miscela di polveri è stata ottimizzata in funzione della possibilità di ottenere in sinterizzato una densità relativa maggiore del 90 %, come richiesto da capitolato.

Per la preparazione dello *slurry* ceramico fotosensibile (paragrafo 7.2.1) si è utilizzato un sistema *Planetary centrifugal mixer* (THINKY MIXER, modello ARE-500) per la preparazione della sospensione ceramica in pochi minuti, a partire da polveri e componenti liquidi. Tale sistema di miscelazione adotta una configurazione in cui la giara (in HDPE) è inclinata di 45° rispetto all'asse di rivoluzione, ed è soggetta anche ad una rotazione. L'apparato possiede 2 impostazioni, una adeguata alla miscelazione che adotta elevate velocità di rotazione, ed una specifica per la rimozione di bolle e gas, in cui è maggiore la velocità di rivoluzione.

Miscelazione: velocità di rivoluzione variabile, 400-1000 rpm; velocità di rotazione fissa, 980 rpm. Defoaming: velocità di rivoluzione variabile, 400-2000 rpm; velocità di rotazione fissa, 63 rpm. L'elevata velocità di rotazione e rivoluzione (rispettivamente fino a 980 e 2000 rpm) adottata dal *Thinky mixer*, consentono di omogeneizzare senza l'ausilio di corpi macinanti in tempi molto inferiori, permettendo inoltre la deaerazione della sospensione.

Gli slurry sono basati sulla polvere SIN-AM sviluppata in questa LA, avente la seguente composizione in peso:

- nitruro di silicio B7: 60,9%
- nitruro di silicio M11: 26,1%
- ittria: 8%
- allumina: 5%.

Sulla base di studi precedenti, per la preparazione della resina sono stati selezionati tre monomeri, le cui caratteristiche sono riassunte in Tab. 6. I monomeri acrilici 1,6-Hexanediol diacrylate (HDDA) e Tripropylene glycol diacrylate (TPGDA) sono bifunzionali, ovvero dotati di due funzionalità reattive, mentre il 2-(Butylamino)carbonyloxyethyl acrylate (BACOE) è dotato di una sola funzionalità reattiva. La miscela di questi tre monomeri presenta una ridotta viscosità, favorendo il raggiungimento di un elevato contenuto solido, e reagisce rapidamente in presenza di Diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide (TPO) e luce, producendo un polimero termoindurente caratterizzato da buona resistenza meccanica e ridotta fragilità.

Il TPO è il fotoiniziatore commerciale scelto per la reticolazione in stampa della resina ceramica. Tale composto decompone formando radicali reattivi quando irraggiato con luce UV-blu, con un massimo di assorbimento a 405 nm.

La scelta del tipo di disperdente e della sua quantità, l'ottimizzazione del contenuto solido e del contenuto di fotoiniziatore sono stati possibili grazie alla caratterizzazione fotoreologica degli slurry preparati (paragrafo 7.2.2), che ha consentito di individuare quello maggiormente promettente per essere utilizzato come feedstock per la stampante *Digital Light Processing* (DLP) disponibile presso i laboratori ENEA di Faenza.

Le resine ceramiche fotopolimerizzabili sono state caratterizzate con un reometro *Malvern Kinexus Pro+ Rheometer* (Netzsch) con configurazione piatto-cono e geometria CP4/40 (\varnothing 40mm; angolo 4°), per la determinazione della viscosità degli *slurry*. Per lo studio della reattività fotochimica, il reometro è stato equipaggiato con una geometria a piatti paralleli (piatto superiore diametro 12 mm, piatto inferiore in quarzo, gap 50 μ m) ed una sorgente luminosa UV/VIS spot curing, modello *Omniscure S2000 UV* (Excelitas Technologies Corp., Mississauga, ON, Canada; 320-500 nm; irradianza impostata: 100mW/cm²). Le cinetiche di fotopolimerizzazione sono state analizzate applicando uno sforzo di taglio oscillatorio. In particolare, l'analisi è stata termostata a 25°C, e l'ampiezza dell'oscillazione è pari allo 0.01% della deformazione, con una frequenza di 1Hz. All'apertura dello shutter della lampada il campione viene irraggiato tramite una fibra ottica che collega la lampada al reometro, attraverso il quarzo che funge da geometria inferiore. Durante l'irraggiamento viene registrata la variazione del modulo elastico G' (Pa), fino a completamento della fotopolimerizzazione.

Il presente risultato è stato raggiunto completamente.

2.2 Definizione dei parametri del processo produttivo mediante formatura AM innovativa del materiale

Per la definizione dei parametri di stampa con tecnica DLP è stata effettuata una procedura per la valutazione della profondità di reticolazione (*curing depth*) dello *slurry* contenente polveri di Si_3N_4 , in funzione del tempo di esposizione, che prevede la stampa di geometrie a spessori sottili, facilmente stampabili, al fine di identificare i parametri di stampa ottimali, quali le condizioni di esposizione alla radiazione UV e lo spessore dello strato (paragrafo 7.2.3).

Il modello matematico impiegato segue quanto riportato in letteraturaⁱ, in cui si trova il seguente modello matematico per la determinazione della profondità di fotoreticolazione detta anche *curing depth* (D_c):

$$D_c = \frac{2\langle d \rangle}{3\tilde{Q}} \frac{1}{\Phi} \frac{n_0^2}{\Delta n^2} \ln\left(\frac{E_0}{E_{crit}}\right)$$

dove $\langle d \rangle$ è la dimensione media delle particelle, Δn^2 è il quadrato della differenza degli indici di rifrazione del ceramico e del mezzo (liquido), n_0 l'indice di rifrazione del mezzo, \tilde{Q} corrisponde all'efficienza di scattering, Φ rappresenta la frazione in volume delle particelle (solido), E_{crit} è la densità di energia minima per attivare la fotopolimerizzazione, ed E_0 è la densità di energia incidente sul campione.

In seguito alla fase di formatura mediante stampa DLP (paragrafo 7.3), sono stati effettuati dei trattamenti termici post-processing di degassaggio (*debinding*), per la rimozione della componente organica costituita dalla resina fotosensibile, e sinterizzazione ad alta temperatura, per il consolidamento della polvere ceramica. I parametri dei cicli termici sono stati impostati utilizzando le indicazioni fornite dall'analisi termogravimetrica (TG) effettuata sulla resina.

Il *debinding* (paragrafo 7.4.1) consiste nella rimozione delle componenti organiche, che costituiscono circa il 60 vol% dei campioni ottenuti tramite stampa 3D. Su materiali non ossidici come il nitruro di silicio, per la definizione del *debinding* è necessario escludere preventivamente la possibilità di fenomeni ossidativi in aria. Sono pertanto state effettuate delle analisi termo-gravimetriche (TGA) tramite lo strumento STA 409 *Simultaneous Analyser* (Netzsch) polveri ceramiche senza nessun additivo organico. L'impiego di un gas inerte (Argon) nella prima fase del ciclo termico consente la rimozione delle componenti volatili e la degradazione di gran parte del polimero, rallentando il processo di sviluppo di gas rispetto all'impiego di aria, questo contribuisce sia alla riduzione della difettologia tipica della stampa 3D (delaminazione) ed evita processi di ossidazione della polvere ceramica. Per consentire la totale rimozione dei residui carboniosi è comunque necessario un breve passaggio conclusivo in aria, come suggerito in letteraturaⁱⁱ. L'analisi è stata pertanto svolta in argon, con rampa 5 °C/min fino a 500 °C, seguita da due isoterme di 20 min, una in argon ed una in aria.

L'analisi dei dati della TGA ha consentito di mettere a punto il seguente ciclo termico di *debinding*:

- 10 °C/h fino a 300 °C

ⁱGriffith, Michelle L., and John W. Halloran. "Scattering of ultraviolet radiation in turbid suspensions." *Journal of applied physics* 81.6 (1997): 2538-2546.

ⁱⁱZhou, Shixiang, et al. "Thermal debinding for stereolithography additive manufacturing of advanced ceramic parts: a comprehensive review." *Materials & Design* 238 (2024): 112632

- Isoterma 300 °C per 1 ora in azoto
- 10 °C/h fino a 360 °C
- Isoterma 360 °C per 1 ora in azoto
- 10 °C/h fino a 400 °C
- Isoterma 400 °C per 1 ora in azoto
- 10 °C/h fino a 500 °C
- Isoterma 500 °C per 2 ore in azoto
- Isoterma 500 °C per 2 ore in aria.

Il trattamento termico è stato svolto all'interno del forno tubolare *Carbolite Gero TF1-16/100/450*. L'azoto rispetto al nitruro di silicio, alle temperature in oggetto presenta la stessa inerzia chimica dell'argon, pertanto è stato scelto in quanto economicamente più sostenibile.

Per la sinterizzazione (paragrafo 7.4.2) dei provini verdi, ottenuti sia dal processo di formatura convenzionale che da stampa 3D, si è effettuato un trattamento termico ad elevata temperatura, condotto in assenza di pressione (*pressureless*) nel forno *ASTRO (Thermal Technology LLC - Model 1000-4560-FP20)*, in atmosfera di azoto.

Il ciclo termico di sinterizzazione messo a punto per il materiale SIN-AM sviluppato nella LA 4.2 è il seguente:

- 22 °C/min fino a 1750 °C
- 1 h di stasi a 1750 °C
- 22 °C/min fino a 25 °C.

Il presente risultato è stato raggiunto completamente.

2.3 Realizzazione di provini per le caratterizzazioni del materiale ceramico stampato mediante DLP

Per la stampa DLP dei provini sono stati predisposti file STL (paragrafo 7.7). I parametri di stampa (paragrafo 7.3) e i cicli termici di degasaggio e sinterizzazione descritti nel precedente paragrafo 2.2 sono stati utilizzati per la stampa di provini (fig. 10 a) a geometria semplice (cilindrica), destinati alla caratterizzazione chimico-fisica, microstrutturale e termomeccanica.

È stata utilizzata la stampante 3DLPrinter-HD 2.0+ di *Robotfactory*, avente un volume utile di stampa pari a L 100 x W 56 x H 150 mm, dotata di una sorgente luminosa consistente in una lampada a vapori di mercurio ad alta pressione da 250 W e 3000 lm di flusso luminoso. L'irradianza sulla base di costruzione, dove avviene la polimerizzazione, è stata calibrata a 100 mW/cm² nell'intervallo 320-500 nm. Lo spessore di stampa (*layer height*) è stato impostato a spessori inferiori a 20 µm, mentre i tempi di esposizione di ciascuno strato sono circa 20 s sia per la base di costruzione che per l'oggetto. La stampante è stata modificata in modo da poter riscaldare la camera tramite una sorgente di aria calda, questo consente di incrementare la temperatura della resina ceramica fino a circa 60 °C, aumentandone la fluidità.

Il presente risultato è stato raggiunto completamente.

2.4 Caratterizzazione e individuazione delle proprietà chimico-fisico, microstrutturali e meccaniche del ceramico avanzato ottenuto da stampa DLP, e confronto con le proprietà del materiale di riferimento realizzato con metodo convenzionale

È stata effettuata la caratterizzazione chimico-fisica, che comprende la misurazione della densità e del ritiro dei provini, misure diffrattometriche a raggi X pre e post-sinterizzazione, per la verifica delle fasi cristalline presenti e della loro evoluzione, e l'analisi morfologica e microstrutturale al SEM.

- Densità geometrica

La densità geometrica del SIN-AM è stata determinata sia per i campioni stampati cilindrici che per quelli realizzati con metodo convenzionale. In tabella 9 sono riportati i valori anche per il materiale SIN-MC sviluppato nella LA 4.1.

Viene espressa come densità relativa percentuale (DR%), cioè come rapporto tra la densità del campione in esame e quella teorica del Si_3N_4 in assenza di porosità e considerati i *sintering aid* presenti. La densità dei campioni è stata stimata come rapporto tra la massa, misurata attraverso una bilancia analitica (± 0.1 mg), e il volume, calcolato dalle dimensioni lineari (diametro e spessore), misurate utilizzando comparatori ($\pm 0,01$ mm).

$$\text{DR (\%)} = \frac{D}{D_T} \times 100$$

dove D è il valore della densità del provino e D_T quella teorica.

Una sintesi dei valori ottenuti è riportata nella tabella 9 nel paragrafo 7.5.1.

- Ritiro lineare (RL)

Viene espresso come media aritmetica tra la riduzione percentuale del diametro e dell'altezza del verde associato al processo di sinterizzazione, calcolati in accordo con le formule:

$$\text{RD (\%)} = \frac{D_V - D_S}{D_V} \times 100$$

$$\text{RH (\%)} = \frac{H_V - H_S}{H_V} \times 100$$

dove D_V è il valore del diametro del provino verde e D_S quello del sinterizzato, H_V è lo spessore del provino verde e H_S quello del sinterizzato.

Una sintesi dei valori ottenuti è riportata nella tabella 9 nel paragrafo 7.5.1.

- Caratterizzazione morfologica (paragrafo 7.5.2)

L'analisi morfologica viene effettuata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM), utilizzando il microscopio ZEISS EVO 10, installato presso il laboratorio ENEA di Faenza.

I campioni sono stati osservati tal quali, in vuoto parziale, con il rivelatore degli elettroni retrodiffusi ed è stato utilizzato il software "SmartSEM" per la gestione dello strumento e l'acquisizione delle immagini.

- Caratterizzazione strutturale (paragrafo 7.5.3)

È stata effettuata mediante diffrazione a raggi X (XRD) utilizzando il diffrattometro *Empyrean* della *Malvern Panalytical*. I diffrattogrammi sono stati acquisiti nelle seguenti condizioni:

- Geometria: Bragg-Brentano
- Anodo: Cu, tipologia LFF (Long Fine Focus)
- Intervallo 2θ : $10-80^\circ$
- Incremento 2θ : $0,02^\circ$
- Velocità scansione: 1s
- Tensione generatore: 40kV
- Corrente generatore: 40mA

È stato utilizzato il software "Sw Data Collector" per la gestione dello strumento e l'acquisizione del diffrattogramma. L'analisi dello spettro e l'elenco dei picchi è stato invece effettuato avvalendosi del software *X'Pert HighScore* software Version 2.2.1 (*PANalytical B.V., Almelo, The Netherlands*).

- Caratterizzazione termomeccanica (paragrafo 7.5.5)

Sono state, inoltre, effettuate le prove di caratterizzazione meccanica, in particolare sono stati determinati i valori di resistenza a flessione (MOR) e del modulo di Young (E), sia a temperatura ambiente che ad alta temperatura, mediante test di flessione a quattro punti, in accordo con gli standard normativi *UNI-EN* di comune utilizzoⁱⁱⁱ ^{iv}. Tutte le prove sono state eseguite in controllo di spostamento, utilizzando una macchina servo-idraulica *MTS* da 50 kN^v, attrezzata con un forno *Instron* ed un sistema di prova con componentistica in carburo di silicio ed allumina per prove ad alta temperatura (fino a 1500°C) in aria^{vi}.

La configurazione di prova utilizzata è così configurata:

- Support span $L = 20$ mm
- Inner span = 10 mm
- Dimensioni nominali dei campioni: 2 mm x 2,5 mm x 25 mm.

Oltre ai test previsti da capitolato, ne sono stati eseguiti altri, in particolare sfruttando la metodologia non distruttiva *Grindosonic* per la verifica di E (paragrafo 7.5.5).

- Determinazione durezza e tenacità (paragrafo 7.5.4)

Fuori capitolato si sono determinati anche i valori di durezza (Hv) e tenacità (K_{IC}). La durezza del materiale SIN-AM è stata determinata con *Microdurometro Vickers (HX-1000 Remet)*, con indentatore diamantato piramidale a base quadrata e applicando un carico di 9,8 N per 10

ⁱⁱⁱ *UNI EN 843-1 - Advanced technical ceramics - Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature - Part 1: Determination of flexural strength.*

^{iv} *UNI EN 843-2 - Advanced technical ceramics - Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature - Part 2: Determination of Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio.*

^v *La macchina di prova MTS viene periodicamente tarata da un organismo terzo; ciò consente di ottenere la certificazione ACCREDIA della strumentazione di misura: certificato di taratura n. LAT 052 2417527FSE (cella di carico); certificato di taratura n. LAT 052 2417722FSE (sistema di misura dello spostamento LVDT).*

^{vi} *Equipaggiamento per prove di flessioni a 4 punti: cella di carico MTS da 5 kN; sistema di misura dello spostamento; elettronica di controllo RT3 della Trio Sistemi e Misure; forno Instron in aria fino a 1500°C ; attrezzatura in SiC flessione a 4 punti fino a 1500°C ; aste di carico in Al2O3.*

secondi. Per ogni provino sono state eseguite 5 indentazioni. La tenacità a frattura, KIC, è stata ricavata applicando la metodologia *Palmqvist-Niihara*^{vii}.

Sono stati eseguiti, anche se non previsti da capitolato, test di ossidazione ad alta temperatura, per verificare il comportamento del materiale in condizioni simulanti l'esercizio (paragrafo 7.6).

Il presente risultato è stato raggiunto completamente.

2.5 Sviluppo di un batch dimostrativo di slurry ceramico fotosensibile, stampabile tramite tecnica DLP

È stato preparato un batch dimostrativo di slurry ceramico fotosensibile a base di nitrato di silicio (Paragrafo 7.2.2, Fig. 7), adatto per la stampante DLP presente nei laboratori ENEA di Faenza.

Il presente risultato è stato raggiunto completamente.

2.6 Realizzazione di un componente ceramico da AM a dimostrazione della stampabilità degli *slurry* ceramici fotosensibili di nuova formulazione per la realizzazione di componenti in ambito di produzione di energia (prototipo, LA 4.2)

La stampabilità della feedstock ceramica fotosensibile a base di nitrato di silicio è stata verificata mediante la fabbricazione di dimostratori ceramici di diversa geometria, a partire da file STL predisposti ad hoc (paragrafo 7.7).

Sono state stampate due tipologie di dimostratori (paragrafo 7.8): uno di forma geometrica semplice (cilindro a base ellittica) e con le dimensioni stabilite da capitolato, e un altro con la forma di micro-girante di turbina.

Il presente risultato è stato raggiunto completamente.

3 Prodotti attesi

I principali prodotti attesi della LA 4.2 come da capitolato sono i seguenti:

^{vii} K. Niihara A fracture mechanism analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2 (5) (1983), 221-223 (DOI:<https://doi.org/10.1007/BF00725625>)

- 3.1 Rapporto tecnico relativo allo sviluppo e ottimizzazione delle feedstock per la stampa 3D e implementazione delle metodologie necessarie alla messa a punto di ceramici avanzati
- 3.2 Batch dello slurry ceramico fotosensibile ottimizzato
- 3.3 Proprietà del Batch dello slurry ceramico fotosensibile ottimizzato
- 3.4 Provini sinterizzati per la caratterizzazione del materiale ceramico ottenuto con AM
- 3.5 Proprietà dei provini sinterizzati del materiale ceramico ottenuto con AM
- 3.6 File STL dei provini e del dimostratore
- 3.7 Dimostratore stampato tramite DLP
- 3.8 Caratteristiche del dimostratore stampato tramite DLP
- 3.9 Documentazione relativa all'attività di diffusione

4 Prodotti sviluppati

Di seguito sono riportati i principali prodotti ottenuti dalla LA 4.2 corrispondenti ai prodotti attesi da capitolato e in alcuni casi con risultati superiori a quanto previsto.

4.1 Rapporto tecnico relativo allo sviluppo e ottimizzazione delle feedstock per la stampa 3D e implementazione delle metodologie necessarie alla messa a punto di ceramici avanzati

A conclusione della LA 4.2 è stato redatto il rapporto tecnico-scientifico inerente alle attività e ai risultati relativi allo sviluppo di uno *slurry* ceramico ottimizzato per la stampa DLP, alla caratterizzazione del materiale ceramico ottenuto per AM e alle procedure per la realizzazione di un dimostratore ceramico mediante la tecnica DLP. Sono stati preparati numerosi *slurry* fotosensibili con diverso contenuto solido di polvere ceramica, diverse tipologie e quantità di disperdenti e fotoiniziatori. Mediante analisi fotoreologiche è stato possibile definire la composizione ottimale di uno *slurry* ceramico fotosensibile a base di nitruro di silicio, adatto per essere stampato con la stampante DLP presente presso i laboratori ENEA di Faenza.

Con tale *slurry* sono stati stampati i provini necessari alla caratterizzazione chimico-fisica, microstrutturale e termomeccanica del materiale. Sono stati definiti i cicli termici di degassaggio e sinterizzazione, in funzione dei valori di densità richiesti da capitolato.

È stato pertanto messo a punto una metodica di produzione di nitruro di silicio mediante stampa 3D con tecnica DLP, a partire dall'ottimizzazione della feedstock ceramica e successivo consolidamento termico.

Con tale materiale è stato possibile ottenere dei dimostratori di fattibilità di dimensioni compatibili con la stampante attualmente a disposizione presso il laboratorio ENEA di Faenza.

4.2 Batch dello slurry ceramico fotosensibile ottimizzato

Tra gli obiettivi principali del WP4 vi è la messa a punto di una feedstock ceramica adatta per la stampa DLP di componenti applicabili in ambito energetico. Come prodotto della LA 4.2, pertanto, è stato considerato un batch dello slurry fotosensibile ottimizzato (Paragrafo 7.2.2, Fig. 7), contenente nitrato di silicio, materiale scelto come potenzialmente promettente per applicazioni nelle micro turbine a gas per la produzione distribuita di energia elettrica. Le caratteristiche della feedstock messa a punto sono riportate nel dettaglio al paragrafo successivo.

4.3 Proprietà del batch dello slurry ceramico fotosensibile ottimizzato

Tra le principali proprietà della feedstock ceramica fotosensibile, ottimizzata per la stampante DLP a disposizione presso i laboratori ENEA di Faenza, si evidenziano il valore di contenuto solido (polvere ceramica) e la viscosità della sospensione, parametri funzionali alla messa a punto ed ottimizzazione dello slurry. In Tab. 1 sono riportati i valori di capitolato e quelli misurati per lo slurry ottimizzato descritto in dettaglio al paragrafo 7.2.2. Il contenuto solido è nettamente maggiore di quello previsto e la viscosità leggermente inferiore: caratteristiche favorevoli alla stampabilità dello slurry.

Indicatore di verifica	Valori attesi	Valori determinati
Contenuto solido [wt%]	≥ 28	72*
Viscosità a 10 s ⁻¹ [Pa*s]	Ca. 5	4,7

*Corrispondente al 45 vol%

Tabella 1 - Confronto fra le proprietà dello slurry ceramico messo a punto e quelle previste da progetto

4.4 Provini sinterizzati per la caratterizzazione del materiale ceramico ottenuto con AM

Nell'ambito della LA 4.2, per la caratterizzazione chimico-fisica sono stati realizzati un totale di 10 campioni cilindrici (Fig. 10 e 14) prodotti mediante stampa DLP di diametro 12 mm e altezza 3 mm, poi sinterizzati. Per la caratterizzazione meccanica è stata effettuata la lavorazione meccanica di 9 campioni cilindrici (Fig. 15) di diametro in sinterizzato 35 mm e altezza 3,5 mm, ottenendo complessivamente 45 provini (2x2,5x25 mm) di dimensioni conformi alla normativa UNI di riferimento. Complessivamente si è quindi raggiunto e superato l'indicatore di verifica relativo al numero di provini previsto (Tab. 2).

Indicatore di verifica	Provini attesi	Provini sviluppati
N° provini	≥ 10	55

Tabella 2 - Confronto fra il numero di provini sinterizzati con il materiale messo a punto e quelli previsti da progetto

4.5 Proprietà dei provini sinterizzati del materiale ceramico ottenuto con AM

La campagna di caratterizzazione del materiale messo a punto nel corso della LA 4.2 ha previsto la determinazione dei seguenti parametri (Tab. 3):

- densità relativa in sinterizzato: in fase di programmazione delle attività, come indicatore di verifica, si è posto un valore maggiore del 90% rispetto alla densità teorica. Tale obiettivo è stato raggiunto e superato, ottenendo un valore di densità relativa pari a circa il 91%;
- MOR a temperatura ambiente: indicatore di verifica ≥ 600 MPa. Tale obiettivo è stato raggiunto, e superato, avendo come valore medio circa 720 MPa;
- MOR ad alta temperatura ($T \geq 1000$ °C): indicatore di verifica ≥ 400 MPa. Tale obiettivo è stato raggiunto e superato, avendo a $T=1000$ °C come valore medio circa 680 MPa;
- modulo di Young a temperatura ambiente: indicatore di verifica > 150 GPa. Tale obiettivo è stato raggiunto e superato, avendo come valore medio circa 260 GPa.

Attività aggiuntive, non previste da capitolato

Sono state inoltre determinate le seguenti grandezze, inizialmente non previste da capitolato, ma utili per un approfondimento delle proprietà del materiale:

- modulo di Young ad alta temperatura ($T \geq 1000$ °C): circa 220 GPa a 1000 °C;
- tenacità alla frattura a temperatura ambiente (K_{IC}): circa 5 MPa m^{1/2};
- durezza Vickers a temperatura ambiente: circa 15,5 GPa, con carico di 9,8 N;
- modulo di Young a T ambiente, misurato mediante *Impulse Excitation Method (Grindosonic)*: circa 300 GPa.

Inoltre, oltre ai test di capitolato, sono state eseguite prove di ossidazione ad alta temperatura, per verificare il comportamento del materiale in condizioni simulanti l'esercizio (paragrafo 7.6).

In Tab. 3 sono riassunti i valori attesi e determinati relativi alle principali proprietà del materiale messo a punto per il processo di AM.

Indicatore di verifica	Valori attesi	Valori determinati
Densità relativa [%]	≥ 90	91 ± 1
MOR a T ambiente [MPa]	≥ 500	720 ± 60
MOR a T ≥ 1000 °C [MPa]	≥ 400	680 ± 20 (T = 1000 °C)
Modulo di Young a T ambiente [GPa]	≥ 150	262 ± 6
Modulo di Young a T ambiente [GPa] (<i>Impulse Excitation Method</i>)	Attività aggiuntiva	298 ± 2
Modulo di Young a T ≥ 1000 °C [GPa]	Attività aggiuntiva	218 ± 9 (T = 1000 °C)
Tenacità [MPa m ^{1/2}]	Attività aggiuntiva	3,8 ± 0,3
Durezza [GPa]	Attività aggiuntiva	13,8 ± 0,3

Tabella 3 - Confronto fra le proprietà del materiale messo a punto e quelle previste da progetto

4.6 File STL dei provini e del dimostratore

Per la fabbricazione dei provini cilindrici per la caratterizzazione e per il dimostratore finale è stato necessario elaborare dei file STL ad hoc tramite un software CAD (Fig. 38, 39 e 40). Sono quindi stati predisposti i seguenti file STL:

- campione cilindrico di dimensioni 12 mm di diametro e 3 mm di altezza;
- campione cilindrico con base ellittica di lunghezza massima di 25 mm (dimostratore);
- campione a forma di girante con diametro di 15 mm e altezza di 4 mm (dimostratore).
-

4.7 Dimostratore stampato tramite DLP

Sono state stampate due tipologie di dimostratori: uno di forma geometrica semplice (cilindro a base ellittica) e con le dimensioni stabilite da capitolato, e un altro con la forma di girante di turbina, di dimensioni inferiori rispetto al capitolato (Fig. 41 e 42).

Quest'ultimo componente prototipale funge da dimostratore dell'effettiva possibilità di utilizzare la feedstock ceramica messa a punto all'interno del progetto per la realizzazione di componenti di un impianto MTG per la produzione di energia elettrica.

4.8 Caratteristiche del dimostratore stampato tramite DLP

La stampabilità della feedstock è stata verificata mediante la produzione di dimostratori che presentano caratteristiche dimensionali e di ritiro che soddisfano a quanto previsto da capitolato.

Indicatore di verifica	Valori attesi	Valori determinati
Dimensione (mm)	≥ 20	25
Ritiro lineare (%)	≥ 10	28 (altezza) 19 (diametro)

Tabella 4 - Confronto fra le caratteristiche del dimostratore realizzato e quelle previste da progetto

4.9 Documentazione relativa all'attività di diffusione

L'attività di diffusione dei risultati di progetto è stata svolta principalmente attraverso la partecipazione a congressi e workshop internazionali, nonché mediante la partecipazione ad eventi locali o anche tramite la spiegazione delle attività conseguite nel corso della ricerca in visite di studenti presso i Laboratori di Ricerca ENEA di Faenza. Si veda più nel dettaglio il paragrafo 10.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Nella LA 4.2 non si sono evidenziati scostamenti rispetto a quanto preventivato e non sono state riscontrate criticità in riferimento al piano dei rischi presentato. La realizzazione di un maggior numero di provini rispetto a quanto previsto (Tab. 2), l'ampliamento del set delle grandezze misurate per la caratterizzazione del materiale ottimizzato da additive manufacturing (Tab. 3) e la realizzazione di prove di ossidazione ad alta temperatura hanno impattato con uno scostamento trascurabile rispetto a quanto preventivato, a fronte di un

vantaggio in termini di completezza nella determinazione delle caratteristiche del materiale anche in condizioni simulanti l'esercizio.

6 Sintesi delle attività svolte

Nel corso della LA 4.2 è stato sviluppato uno *slurry* fotosensibile a base di nitruro di silicio, ottimizzato per la stampante DLP a disposizione, anche grazie ad analisi fotoreologiche; sono stati messi a punti i cicli termici di degasaggio e sinterizzazione in funzione dei valori di densità richiesti da capitolato; sono stati realizzati i provini per la caratterizzazione chimico-fisica, microstrutturale e termomeccanica. Sono stati effettuati inoltre test di ossidazione non previsti da capitolato. I risultati ottenuti sono in linea con quelli attesi.

In sintesi, è stata messa a punto una metodica di produzione di nitruro di silicio mediante stampa 3D con tecnica DLP, a partire dall'ottimizzazione della feedstock ceramica e successivo consolidamento termico.

Con tale materiale è stato possibile ottenere dei dimostratori di fattibilità di dimensioni compatibili con la stampante attualmente a disposizione presso il laboratorio ENEA di Faenza.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Sviluppo della miscela ceramica SIN-AM per la preparazione della feedstock per AM

7.1.1 Preparazione della miscela SIN-AM

Il materiale SIN-MC sviluppato e descritto nel report della LA 4.1 è stato ottenuto da polveri di nitruro di silicio (Si_3N_4) con elevata area superficiale, adatte per la pressatura ma difficilmente disperdibili all'interno di *slurry* polimerici. Per la formulazione della feedstock per stampa DLP è stata individuata la polvere B7 (*Hoganas*), caratterizzata da bassa superficie specifica ($4 \text{ m}^2/\text{g}$).

Per verificare la densificazione della polvere B7 si è proceduto alla preparazione della polvere (Fig. 1) adatta alla pressatura e successiva sinterizzazione:

- additivi di sinterizzazione: Ittria (Y_2O_3 - Grade C - H.C. *Starck*) e allumina (Al_2O_3 - SM8 - *Baikowski*)^{viii,ix} nella stessa percentuale utilizzata per il materiale SIN-MC;
- macinazione/miscelazione ad umido, in *Turbula*® e giragiare;
- essiccazione in *Rotavapor* (*Rll Buchi*) e in stufa a $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

^{viii} Leon-Geronimo, Q. Miranda-Hernandez, I. Figueroa-Vargas, J. Lemus-Ruiz, *Effect of the additive content on the sintering of pre-sintered Si3N4 composite*, *MRS Advances* 5 (59-60) (2020) 3103-3111 (DOI:10.1557/adv.2020.427)

^{ix} S. Hampshire, M.J. Pomeroy, *Grain boundary glasses in silicon nitride: A review of chemistry, properties and crystallization*, *Journal of the European Ceramic Society*, 32 (2012) 1925-1932 (DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.12.023)



Figura 1 - Fasi preparative della polvere ceramica: macinazione ed essiccamento

Con tale miscela sono stati preparati dei provini mediante pressatura uniaassiale a 100 MPa e successiva sinterizzazione *pressureless* (paragrafo 2.2). La densità dei provini è di circa 90% alle diverse temperature di prova (miscela Alfa 5 in Tab. 5).

Si è pertanto deciso di considerare miscele di Si_3N_4 a quantità decrescente di B7 e crescente di M11, allo scopo di incrementare la densità in sinterizzato, mantenendo invariata la quantità di additivi di sinterizzazione. Sono state testate quattro miscele (Alfa 6, 7, 8, 9) con rapporto in peso B7:M11 rispettivamente 90:10, 80:20, 75:25, 70:30. I provini preparati per pressatura sono stati sinterizzati a diverse temperature e i valori di densità e ritiro sono riportati in Tab. 5.

7.1.2 Messa a punto del ciclo di fabbricazione convenzionale per la nuova miscela per AM

Il materiale ottimizzato per stampa 3D (maggiore densità relativa), risulta essere costituito da una miscela 70:30 delle polveri *Hoganas:Stark*, con il 13 wt% di additivi di sinterizzazione, e processato come da paragrafo 2.7. Tale materiale viene denominato "SIN-AM".

Miscela	Composizione Polveri Si ₃ N ₄ Hoganas:Stark	Tmax (°C)	Stasi (h)	Densità (g/cm ³)	Densità relativa (%)	Perdita peso (%)	Ritiro medio (%)
Alfa 5 (13 wt% FL*)	100:0	1725	1	2,93	88,4	6,7	16,1
		1750	1	2,99	90,4	—	21,2
		1775	1	3,12	94,3	—	23,3
Alfa 6 (13 wt% FL*)	90:10	1700	5	2,87	86,8	5,5	15,1
		1725	1	2,91	87,8	8,0	15,7
		1725	3	2,96	89,4	14,3	16,7
		1750	1	3,04	91,9	—	19,7
		1775	0	2,79	84,3	4,0	15,4
		1800	0	2,79	84,1	6,1	16,0
Alfa 7 (13 wt% FL*)	80:20	1700	5	3,05	92,0	8,0	17,0
		1725	1	3,00	90,7	5,8	16,8
		1750	1	3,11	93,9	3,5	17,4
		1775	1	3,10	93,6	9,0	18,0
		1725	1	3,10	93,7	3,3	17,5
Alfa 8 (13 wt% FL*)	75:25	1750	1	3,14	94,9	6,0	18,3
		1700	1	3,16	95,5	3,2	17,9
Alfa 9 (13 wt% FL*)	70:30	1725	1	3,16	95,6	3,4	18,2
		1750	1	3,16	95,6	3,4	18,2
SIN-AM**		1750	1	3,22	97,3	3,7	18,5
		1775	1	3,22	97,3	6,9	19,4
SIN-MC***	0:100	1700	1	3,26	98,5	4,5	20,6

* FL: Fase liquida

** Materiale ottimizzato per stampa AM

*** Materiale di riferimento con il metodo convenzionale (LA 4.1)

Tabella 5 - Caratteristiche dei campioni sinterizzati

7.2 Sviluppo e ottimizzazione della feedstock ceramica per AM (slurry fotosensibile)

7.2.1 Processo di Miscelazione

La miscelazione dei diversi componenti avviene in un miscelatore planetario (Fig. 2 a, b) e descritto al paragrafo 2.1.

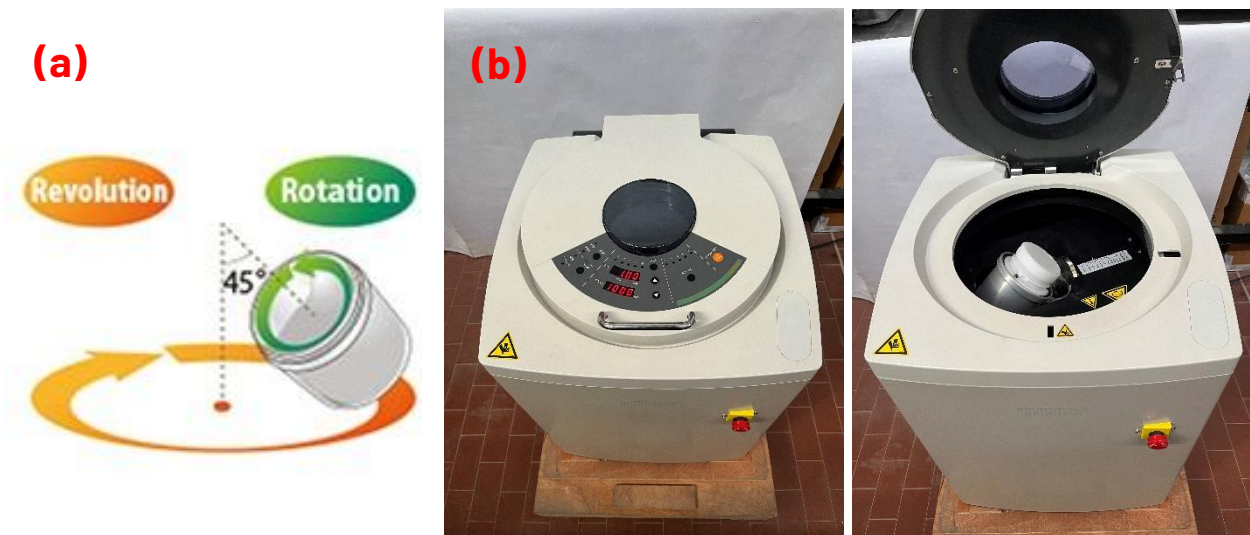


Figura 2 - Schema del *Planetary centrifugal mixer* (a) e immagine del mixer (b)

Lo slurry fotosensibile è preparato miscelando le polveri ceramiche alla resina costituita dai monomeri riportati in Tab. 6.

Monomeri	BACOEА	HDDA	TPGDA
Mw (g/mol)	215	226	300
n. Funzionalità (met)acrilate	1	2	2
Viscosità, 25°C (mPa s)	20-50	5-8	10-15
Densità (g/cm³)	1.07	1.02	1.03
Indice di rifrazione, 25°C	1.460	1.455	1.449
Tensione superf., 20°C (dyn/cm)	33	39	33
T_g (°C)	- 3	48	80
Tensile Strength (MPa)	--	35	38
Young's Module (MPa)	--	1700	1550
Allungamento a rottura %	> 100	2	5

Tabella 6 - Caratteristiche chimico-fisiche dei monomeri selezionati

7.2.2 Caratterizzazione reologica e fotoreologica delle feedstock ceramiche per AM

Per la preparazione dello slurry fotoreticolabile è stato testato l'effetto di 9 disperdenti su 2 sospensioni di SIN-AM contenenti il 25 ed il 30 vol% di polvere ceramica. I disperdenti (Tab. 7) sono stati aggiunti in quantità pari al 2, 3,5 e 5 wt% rispetto al solido.

Disperdenti	Tipologia	Stato Fisico	Carica	ρ [g/cm ³]	Am.value [mgKOH/g]	Ac.value [mgKOH/g]	pH
B-108	Hydroxy-functional carboxylic acid ester	L	–	0,94	71	–	–
B-111	Phosphoric acid ester	L	anion.	1,16	–	129	<<7
B-145	Phosphoric ester salt of a high molecular weight copolymer	L	anion.	1,07	71	76	<7
KD-2	Alkylene oxide copolymer	L	cation.	1,02	–	19-31	9-11
KD-4	Polyhydroxystearic acid stearate	L	anion.	0,90	–	32	–
KD-7	Propylene glycol	L	N-l.	1,0	–	5	–
KD-23	Polyoxyethylene ether phosphate	L	anion.	–	–	130-160	<<7
G-1252	Acrylic ester copolymer	L	anion.	1,07	–	–	3-4
G-1757	Phosphoric acid ester	L	anion.	1,06	–	–	1-3

Tabella 7 - Caratteristiche chimico-fisiche dei disperdenti selezionati

Le curve di flusso sono riportate in Fig. 3: i migliori risultati nell'intervallo 1-10 s⁻¹ di *shear rate*, sono ottenuti con i disperdenti KD-2, B-111 e B-145, pertanto il loro effetto è stato valutato anche a contenuti solidi maggiori.

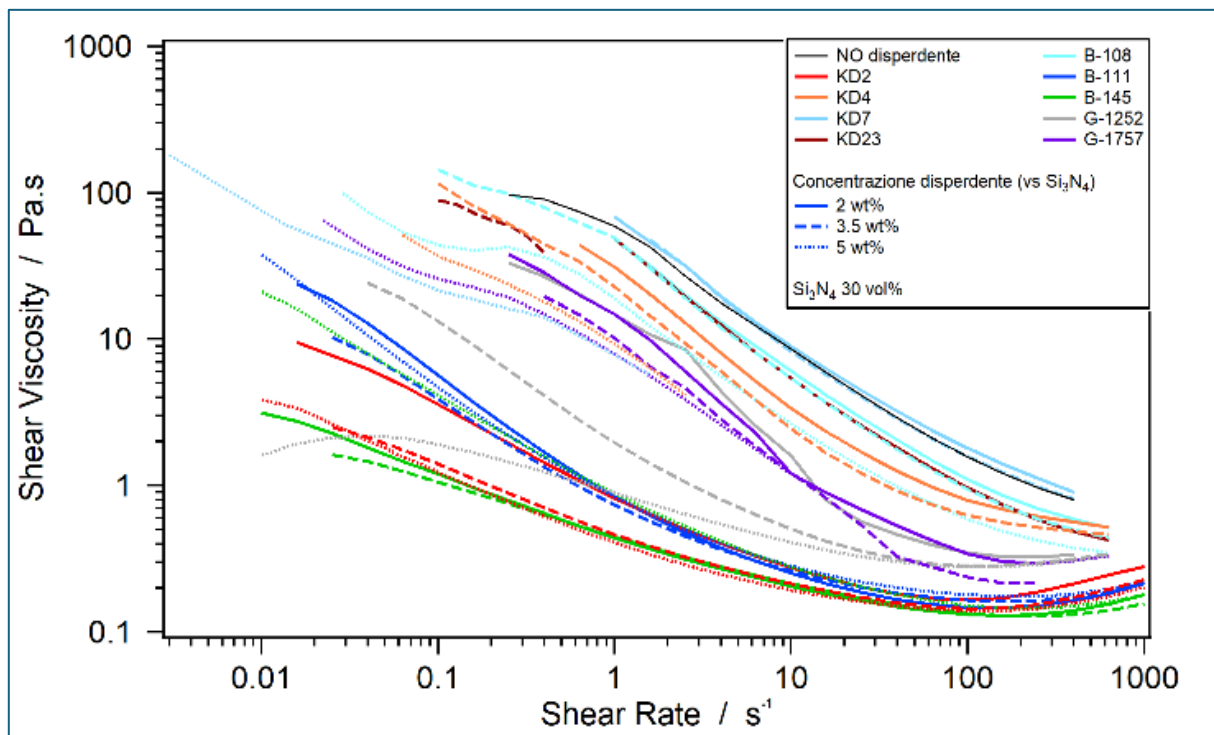


Figura 3 - Curve di flusso di sospensioni al 30 vol% di SIN-AM

Sono state quindi preparate sospensioni a contenuto solido crescente, nell'intervallo 30 - 45 vol%, basate sulla formulazione sinora sviluppata ed i 3 migliori disperdenti (Fig. 4).

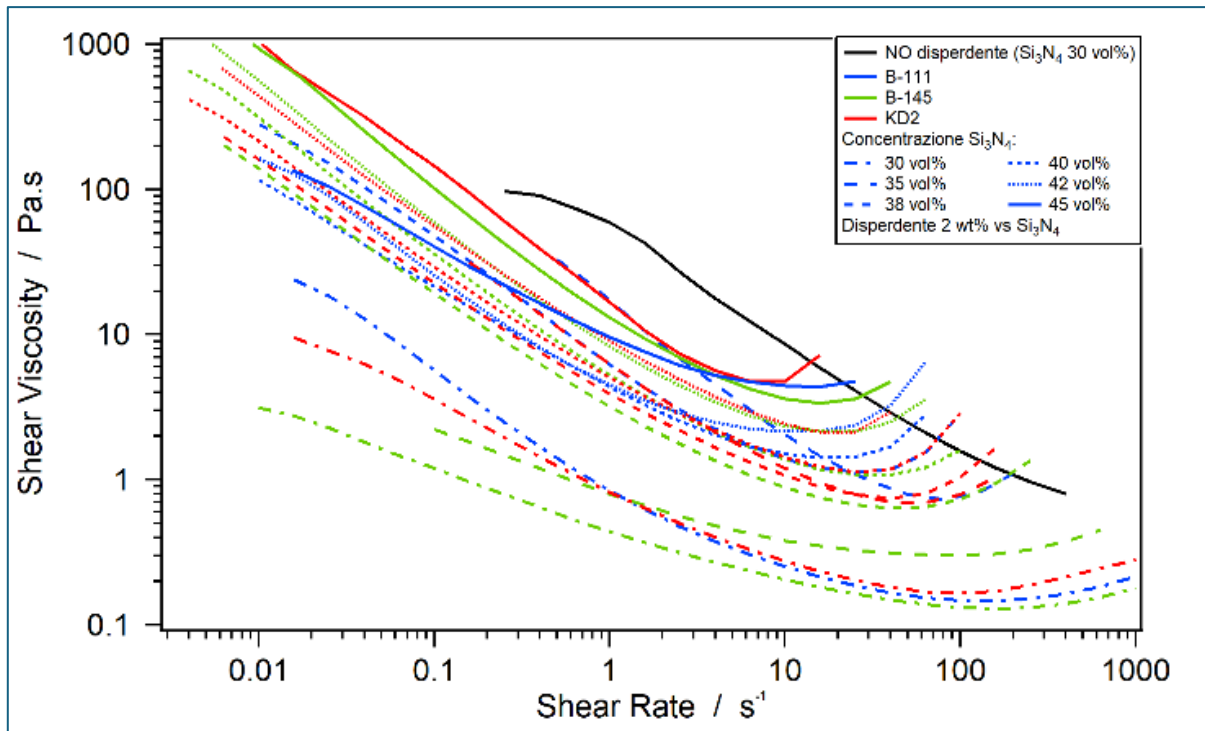


Figura 4 - Curve di flusso al 30-45 vol% di SIN-AM

La viscosità delle sospensioni ad elevato contenuto solido (~ 45 vol%) presenta valori superiori a 5 Pa.s a 10 s⁻¹ di *shear rate*: si è pertanto ottimizzato il contenuto di disperdente, per aumentare la fluidità del sistema. I disperdenti che presentano un miglior effetto a 10 s⁻¹, sono B-111 e B-145, con concentrazione pari al 2,5 - 3 wt % (Fig. 5).

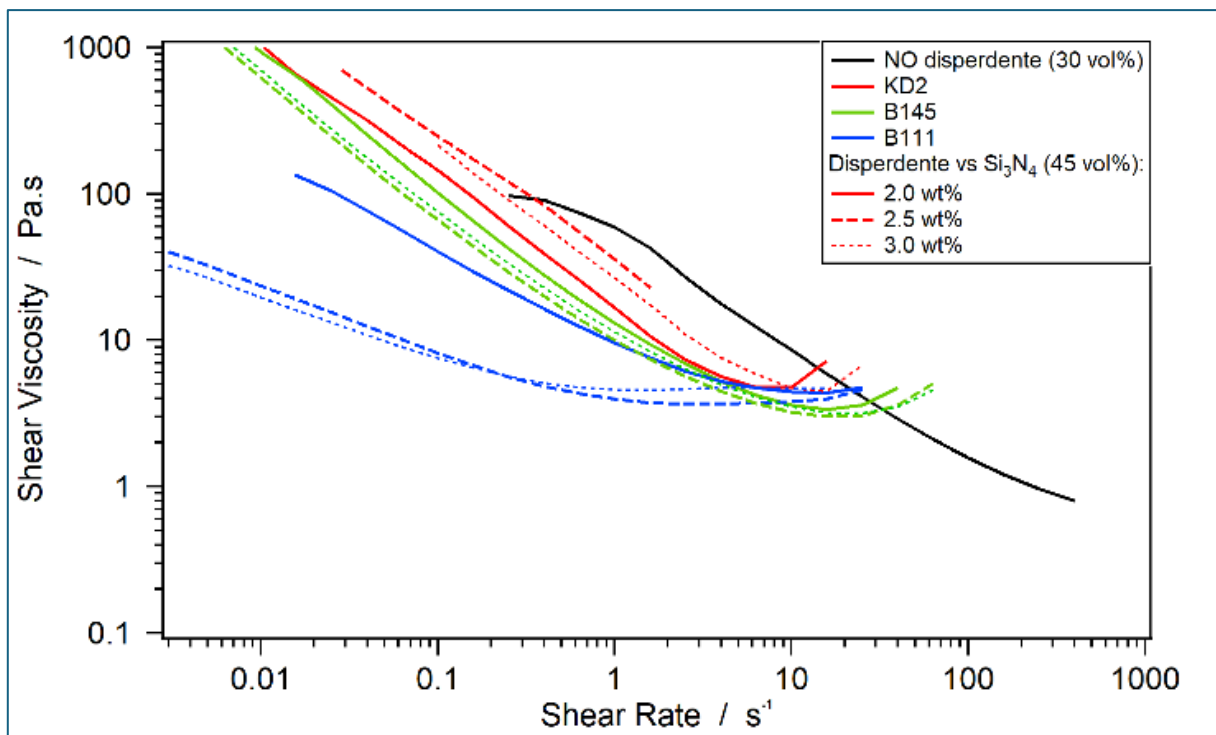


Figura 5 - Curve di flusso di sospensioni al 45 vol% di SIN-AM

La sospensione messa a punto, contenente il 45 vol% di solido ed il 3 wt% di disperdente, è stata addizionata del fotoiniziatore e testata tramite analisi foto-reologiche con quantità differenti di TPO. I risultati di alcune delle analisi svolte sono riportati in Fig. 6.

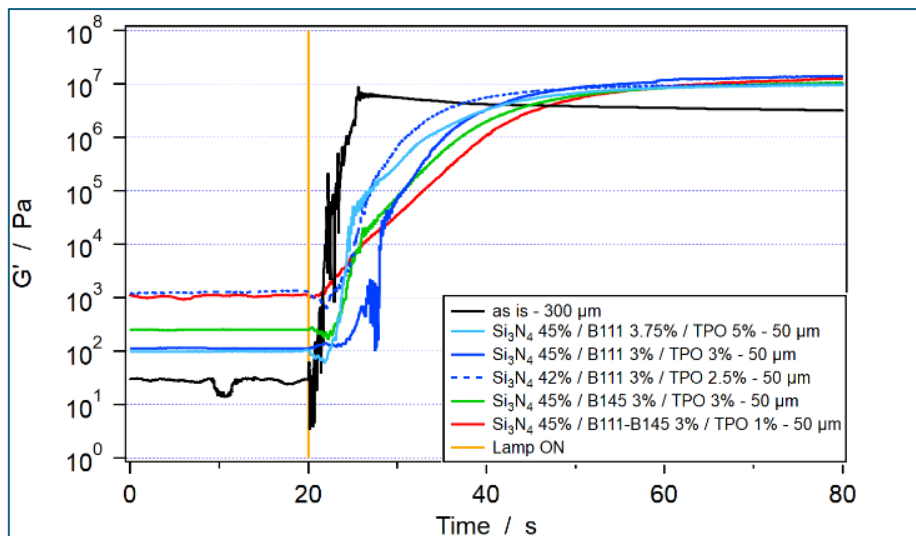


Figura 6 - Shear elastic modulus vs tempo, durante la fotopolimerizzazione, accensione lampada in giallo

La reattività migliore, ovvero un aumento più repentino del modulo G' , si ha con minori contenuti solidi (42 vol%). Un effetto simile è stato osservato incrementando il fotoiniziatore (TPO = 5% rispetto ai monomeri). In stampa sono state testate sia miscele con B-111 e 5% di TPO, che con B-145 3% di TPO, riportate in Tab. 8.

	Preparativa B-111 (vol%)	Preparativa B-145 (vol%)
HDDA	16,0	16,9
TPGDA	15,5	16,4
BACOEAE	15,1	16,0
TPO	2,3	1,4
SIN-AM	45,6	45,0
Disperdente	5,5	4,3

Tabella 8 - Miscele sviluppate per la stampa di SIN-AM

La miscela ottimizzata B-145 viene denominata SLURRY-SIN-AM ed utilizzata per la realizzazione dei provini e dei dimostratori. Un batch di tale miscela è rappresentato in Fig. 7.



Figura 7 - Batch dello slurry ottimizzato "SLURRY-SIN-AM"

7.2.3 Valutazione della profondità di fotoreticolazione (*curing depth*)

Le prove di stampa sono state svolte con la stampante DLP disponibile presso i laboratori ENEA di Faenza (Fig. 8 a,b) e descritta al paragrafo 2.2.

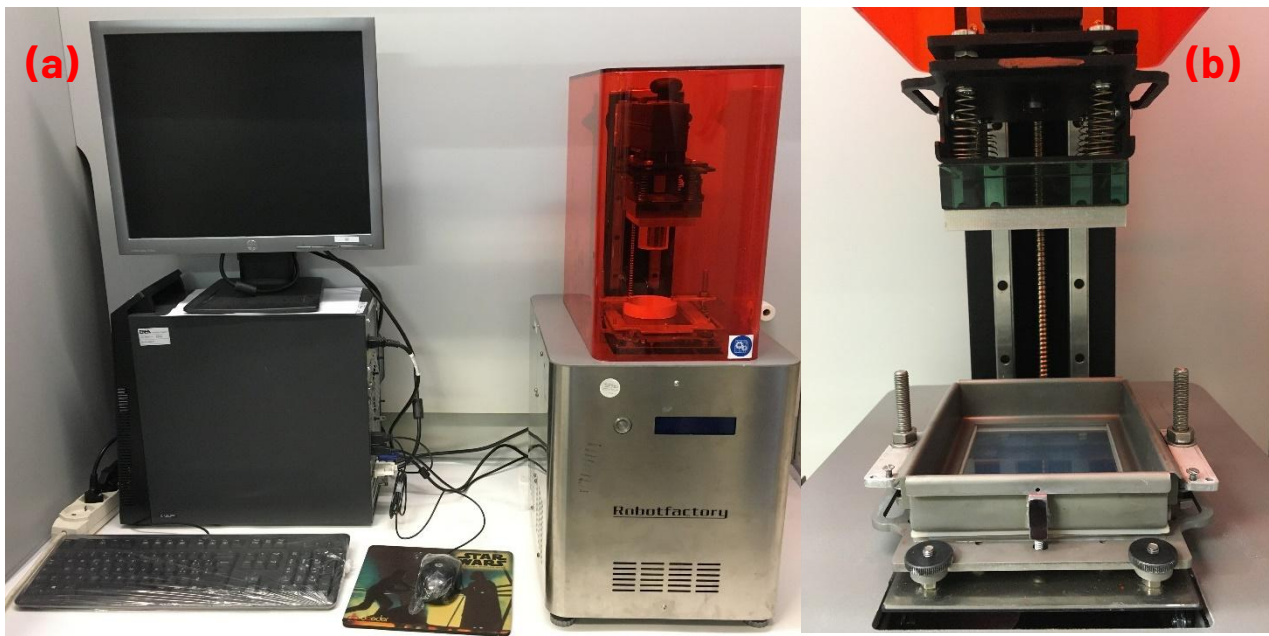


Figura 8 - Stampante DLP presso ENEA Faenza (a) e dettaglio della vaschette di stampa (b)

Irraggiando la resina per vari tempi noti e convertendo i tempi in quantità di energia assorbita dalla resina (*exposure energy*), si ottiene lo spessore di fotopolimero. I dati riportati in Fig. 9, con il fitting relativo al modello descritto sopra, sono impiegati nello slicing per determinare lo spessore del layer.

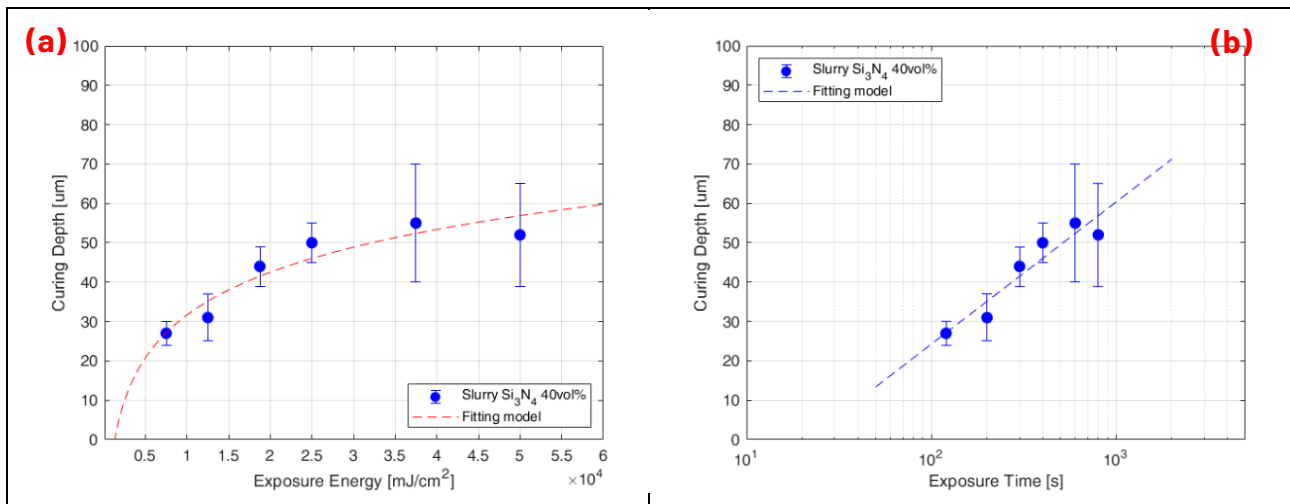


Figura 9 - Curing depth vs Exposure Energy in formato lineare (a), e vs tempo di esposizione, in formato logaritmico (b), per SLURRY-SIN-AM

La curva di fitting evidenzia bassi spessori anche a tempi di esposizioni lunghi (>120 s) e la *curing depth* ottenuta è inferiore ai 70 μm. Il fitting consente di prevedere che entro i 20 s (tempo massimo di esposizione della stampante) gli spessori ottenuti saranno inferiori ai 25 μm.

7.3 Stampa AM di provini mediante tecnica DLP

Gli elevati indici di rifrazione e assorbanza nell'UV-Vis del Si_3N_4 limitano la stampabilità dello *slurry* nonostante l'elevato contenuto di fotoiniziatore (1,4 vol%). I tempi di esposizione sono pertanto stati impostati al valore massimo (20 s), ottimizzando lo spessore dello strato di stampa.

Sono stati stampati provini di piccole dimensioni (Fig. 10 b) con le seguenti condizioni di stampa ottimali: 16 μm di spessore e 20 s di esposizione sia per la base che per l'oggetto. Tali valori sono in linea con i dati suggeriti dal *fitting* ed hanno permesso di stampare i provini di diametro 12 mm per 3 mm di altezza per la caratterizzazione chimico-fisica (Fig. 10 a).

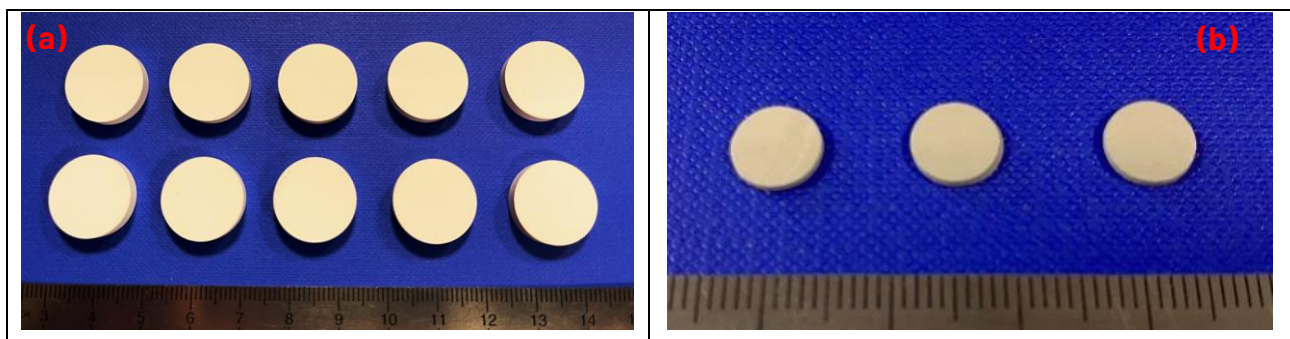


Figura 10 - Provini stampati per la caratterizzazione chimico-fisica (a) e prove preliminari di stampa (b)

7.4 Messa a punto di opportuni cicli di post processing (degasaggio e sinterizzazione) mediante TGA

7.4.1 *Debinding*

Per la definizione del ciclo di *debinding* sono state effettuate analisi termogravimetriche preliminari (paragrafo 2.2) con lo strumento mostrato in Fig. 11.



Figura 11 - Immagine della STA Netzsch, $T_{max} = 1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a); crogiolo con campione ceramico dopo TGA (b)

Trattando termicamente la polvere SiN-AM a 500°C in aria, per circa un'ora, non si rileva la sua ossidazione (Fig. 12).

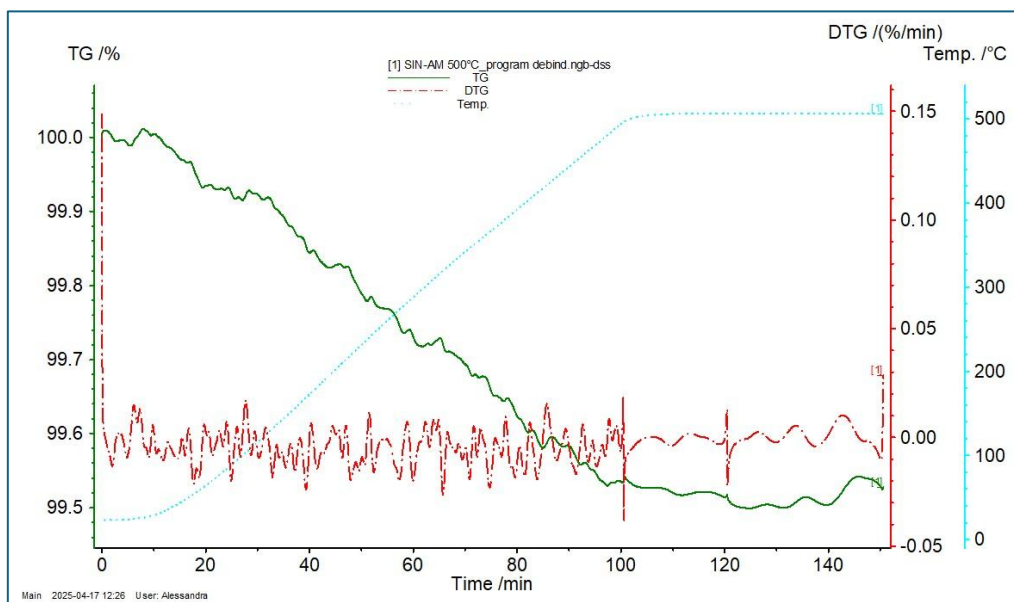


Figura 12- TGA di un campione di polveri di SiN-AM. In linea continua è riportata la perdita di peso percentuale, mentre in linea tratteggiata (tratto punto) la derivata prima della stessa, infine in linea puntinata il ciclo termico

Il medesimo ciclo termico di Fig. 12 è stato applicato anche a provini stampati a partire da SLURRY-SiN-AM (Fig. 13). La componente organica dello slurry pari a 28-29%, viene completamente rimossa, come risulta dalla Fig.13.

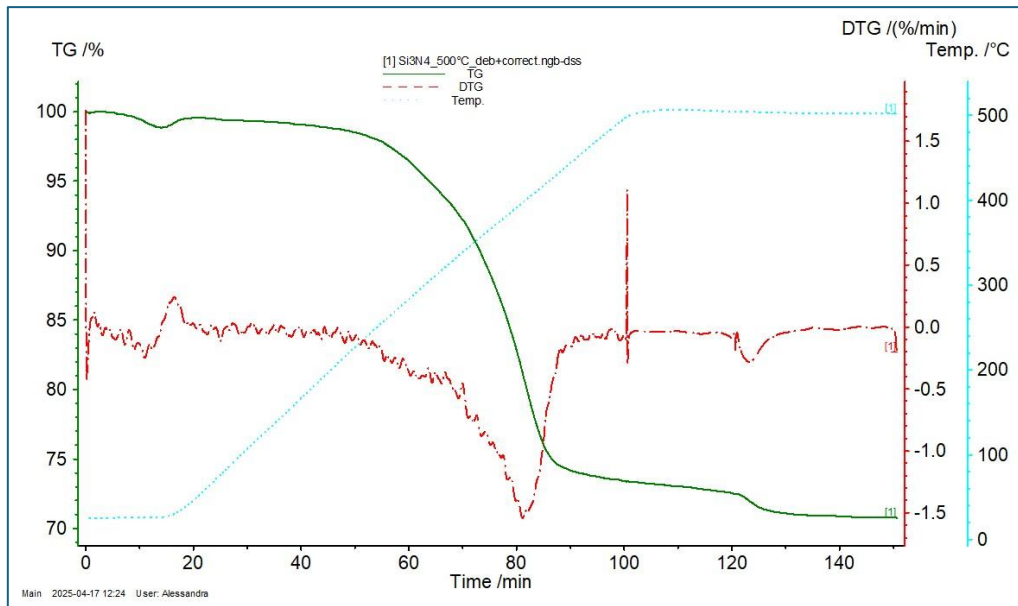


Figura 13- TGA di un campione stampato a partire da SLURRY-SIN-AM. In linea continua è riportata la perdita di peso percentuale, mentre in linea tratteggiata (tratto punto) la derivata prima della stessa, infine in linea puntinata il ciclo termico.

Il ciclo termico di *debinding*, riportato nel paragrafo 2.2, è stato messo a punto in azoto anziché argon per il minor costo e per la sua affinità con la polvere ceramica utilizzata.

7.4.2 Sinterizzazione

A seguito del *debinding*, i campioni sono stati sinterizzati seguendo il ciclo termico riportato nel paragrafo 2.2.

In Fig. 14 e 15 sono riportati esempi di campioni di SIN-AM sinterizzati ottenuti tramite stampa 3D e tramite metodo convenzionale.



Figura 14 - Esempio di provino di SIN-AM sinterizzato, ottenuto da stampa 3D.



Figura 15 – Esempi di provini di SIN-AM sinterizzati, ottenuti con metodo convenzionale.

7.5 Caratterizzazione dei provini di SIN-AM

7.5.1 Densità geometrica e ritiro

La densità geometrica e il ritiro lineare del materiale SIN-AM sono stati determinati per entrambi i processi di formatura descritti nel paragrafo 2.4 (Tab.9). Per confronto sono riportati anche i valori per il materiale SIN-MC (LA 4.1).

Campione	Densità geometrica (g/cm ³)	Densità relativa (%)	Ritiro medio (%)
SIN-AM-stampato	3,02	91,1	28,3 (h) 19,5 (Ø)
SIN-AM-convenzionale	3,22	97,3	18,5
SIN-MC	3,25	98,2	20,6.

Tabella 9 - Densità e ritiro dei provini ottenuti

Il valore più elevato di ritiro nello spessore del provino stampato è dovuto alla tecnica di formatura di AM, anisotropa lungo l'asse verticale.

7.5.2 Analisi morfologica al SEM

È stata effettuata la caratterizzazione morfologica dei campioni prodotti sia mediante processo ceramico convenzionale che per AM (paragrafo 2.4).

Due tipiche micrografie di un campione da processo convenzionale sono riportate in Fig. 16.

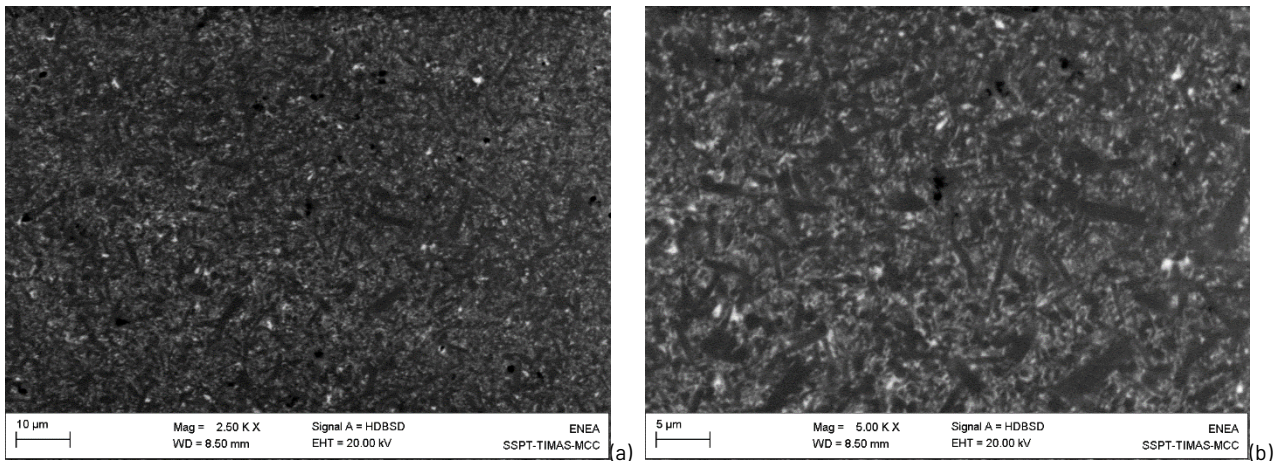


Figura 16 - Micrografia di insieme (a) e di dettaglio (b) della superficie di un campione ottenuto da processo convenzionale

Il campione appare denso e caratterizzato da elevata omogeneità e uniformità, la stessa polvere è stata pertanto utilizzata per la stampa mediante AM. Le micrografie riportate in Fig. 17, di un campione dopo stampa e successiva sinterizzazione, evidenziano chiaramente la regolarità degli strati di deposizione. Il trattamento termico, nonostante l'inevitabile ritiro dimensionale, non introduce macroscopici difetti nel componente.

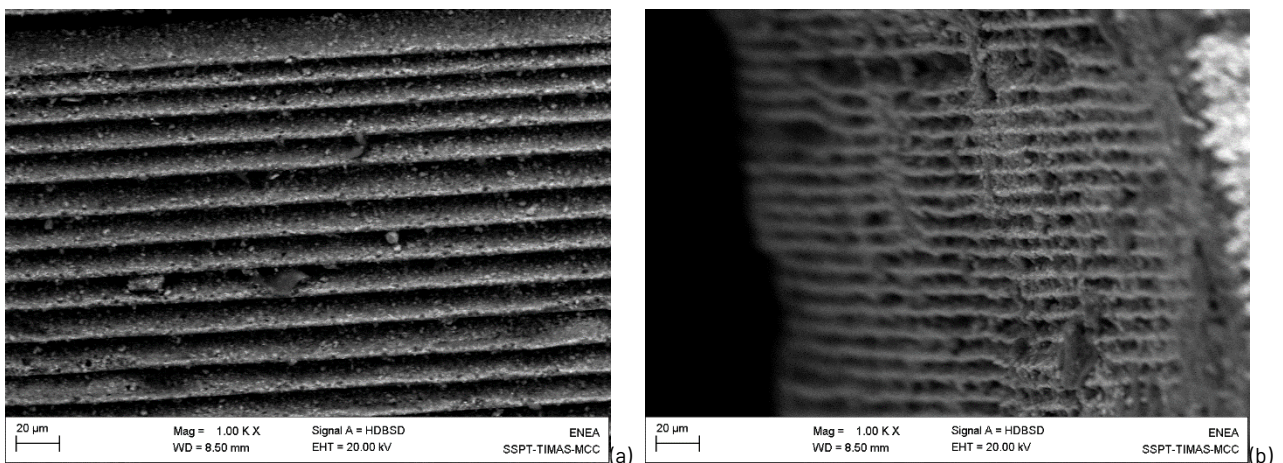


Figura 17 - Micrografie della superficie laterale di un campione ottenuto da AM prima (a) e dopo (b) sinterizzazione

7.5.3 Analisi strutturale XRD

L'analisi è stata effettuata utilizzando il diffrattometro a raggi X (v. paragrafo 2.4), acquistato nell'ambito del progetto (riportato in Fig. 18).

La Fig. 19 si riferisce al campione sinterizzato SIN-AM, che vede come fase principale il Si_3N_4 beta e fasi secondarie costituite da composti misti con gli additivi di sinterizzazione.

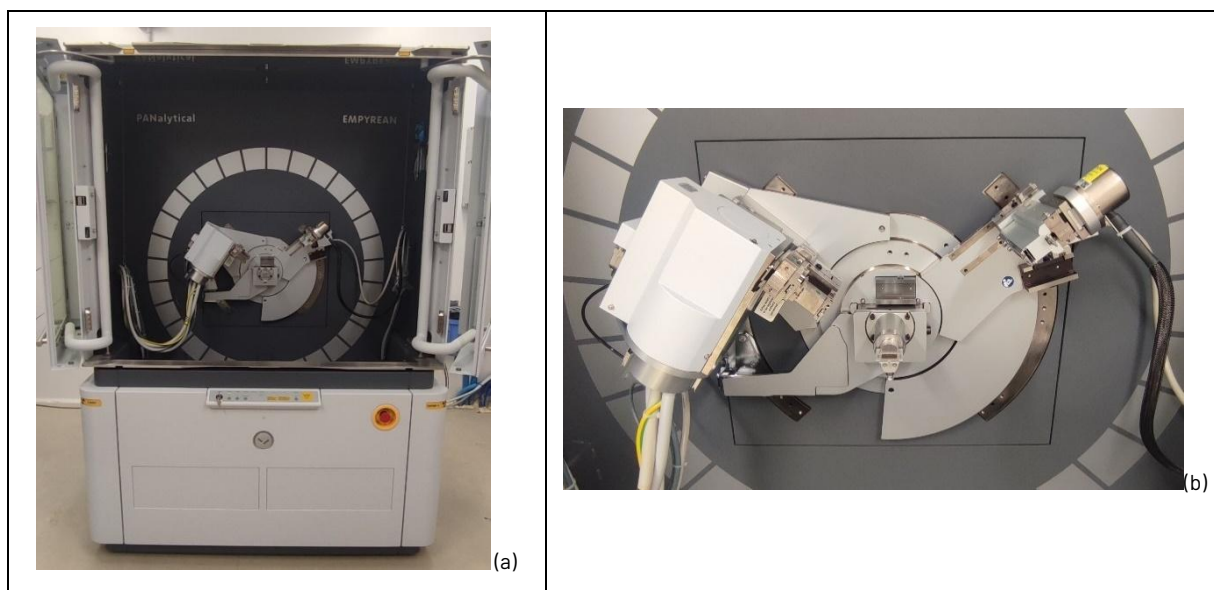


Figura 18- Diffratometro *Empyrean* (a) e dettaglio del goniometro (b)

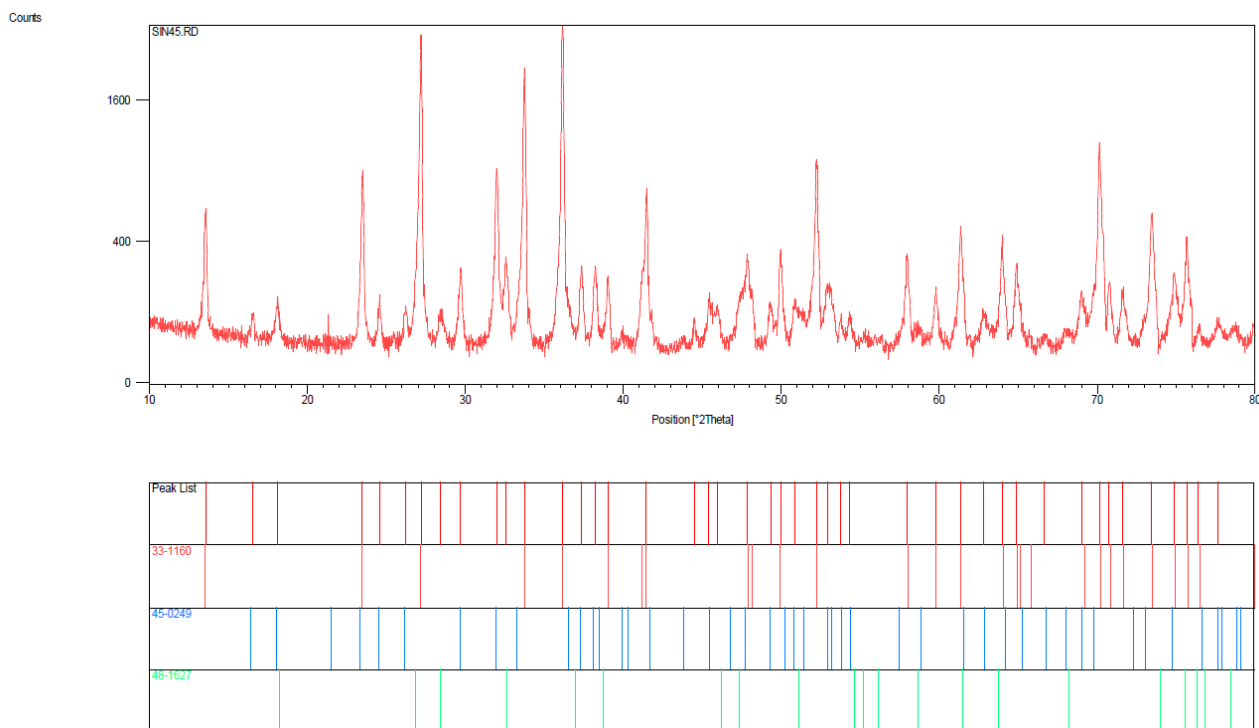


Figura 19- Diffratogramma del sinterizzato SIN-AM

Seguendo lo studio di Devlin et al.^x, sono state quantificate le fasi α e β di Si_3N_4 , impiegando i diffrattogrammi delle Fig. 20, 21 e 22. La fase principale di entrambe le polveri è il Si_3N_4 alfa (ICCD: 74-554) ed è presente la fase beta come secondaria (ICCD: 33-160).

^x J.D. Devlin, K.E. Amin A Method for Quantitative Phase Analysis of Silicon Nitride by X-Ray Diffraction. *Powder Diffraction*, 5 (3), (1990) 121–124 (DOI: 10.1017/S0885715600015530)

I risultati ottenuti (Tab. 10) evidenziano come la fase alfa presente nelle polveri si trasformi quasi completamente in beta durante la sinterizzazione (v. Fig. 22).

Fase cristallina	Polvere Stark M11	Polvere Hoganas B7	SIN-AM
β - Si_3N_4 (wt%)	8,5	11,0	97,5
α - Si_3N_4 (wt%)	91,5	89,0	2,5

Tabella 10 - Fasi cristalline delle polveri Stark M11 e Hoganas B7 tal quali e del materiale sinterizzato SIN-AM

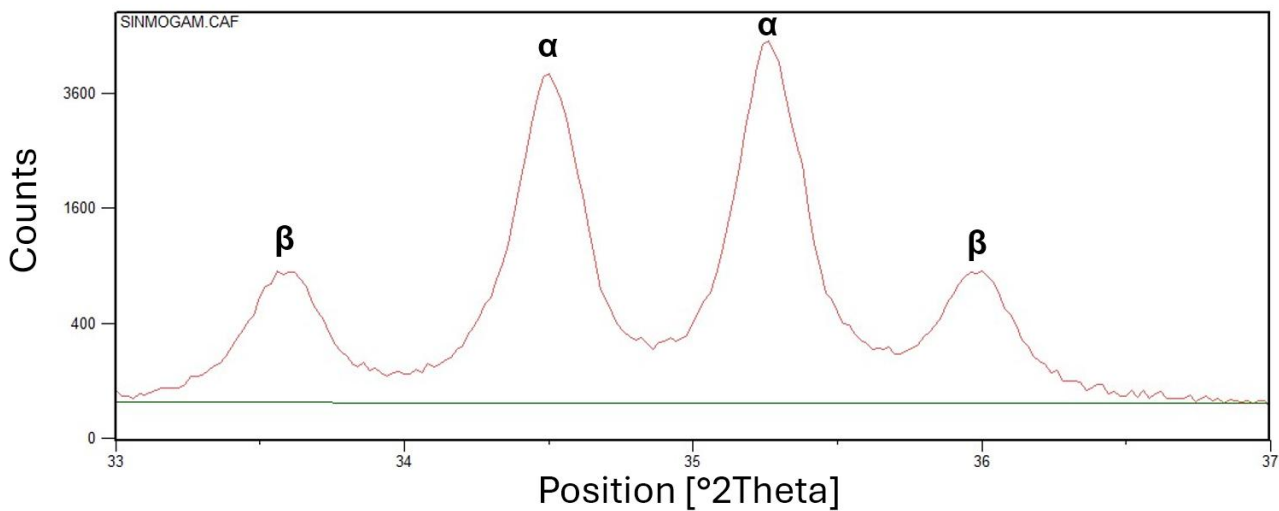


Figura 20 - Campione polvere Hoganas B7

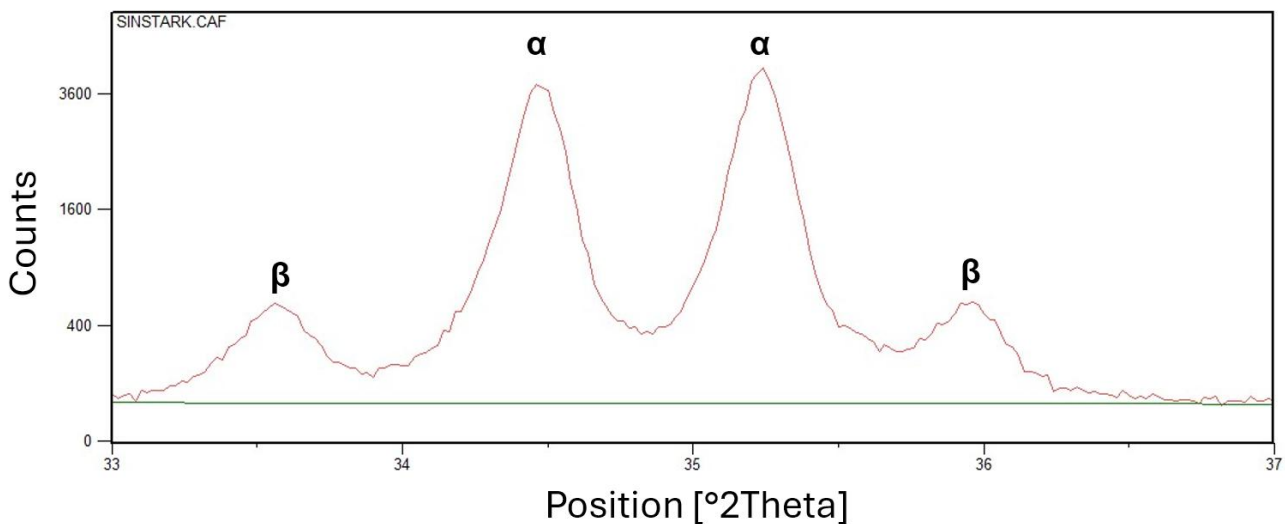


Figura 21 - Campione polvere Stark M11

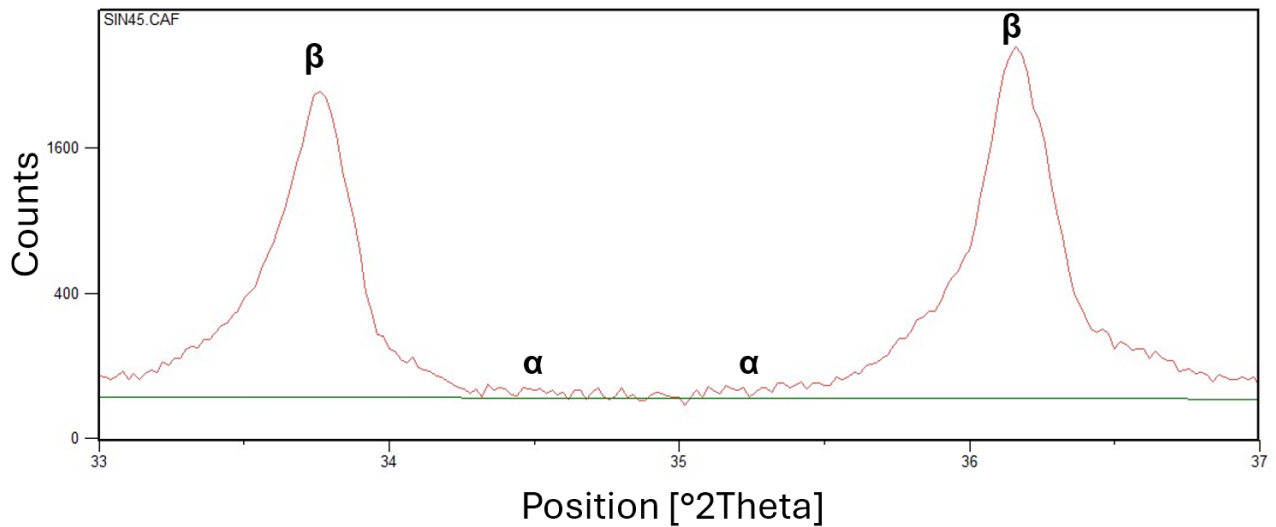


Figura 22 - Campione sinterizzato SIN-AM

7.5.4 Determinazione di durezza e tenacità (Hv e KIC)

Mediante *Microdurometro Vickers* (Fig. 23) sono state eseguite prove di indentazione su provini di SIN-AM, ottenuti sia da stampa 3D che da metodo convenzionale. Dalle dimensioni dell'impronta sono state calcolate sia la durezza che la tenacità (v. paragrafo 2.4).



Figura 23 - Microdurometro HX-1000 Remet

I valori ottenuti sono riportati in Tab. 11: si osserva un decremento delle proprietà dal SIN-MC (relativo alla LA 4.1) al SIN-AM, prevedibile, considerando la differenza di densità.

	SIN-MC	SIN-AM	SIN-AM stampato
Tenacità (MPa m^{1/2})	5,2 ± 0,4	4,3 ± 0,1	3,8 ± 0,3
Durezza (GPa)	15,5 ± 0,4	15,1 ± 0,4	13,8 ± 0,3

Tabella 11 - Durezza e tenacità

7.5.5 Caratterizzazione termomeccanica

La caratterizzazione termomeccanica del SIN-AM (paragrafo 2.4) è stata effettuata eseguendo delle prove di flessione a 4 punti, a temperatura ambiente e ad alta temperatura, utilizzando una macchina servo-idraulica con un sistema di prova in carburo di silicio ed allumina (Fig. 24).



Figura 24- Sistema di prova per la flessione a 4 punti

La configurazione di prova utilizzata è schematizzata in Fig. 25.

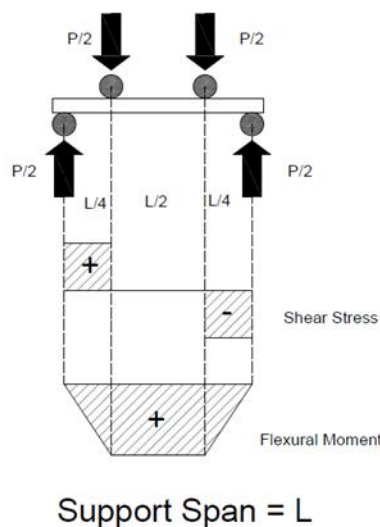


Figura 25 - Flessione a 4 punti: schema della configurazione di prova

I risultati delle prove, espressi in termini di temperatura di prova, resistenza meccanica (MOR) e modulo di elasticità (E), sono riportati nelle Tab. 12 e 13. La resistenza meccanica del materiale si riduce all'aumentare della temperatura. Fino a 1000 °C questa riduzione resta contenuta entro un 10%, mentre dopo i 1000 °C il decremento è più consistente. È evidente inoltre che la resistenza meccanica residua resta ben sopra i 500 MPa fino a 1100 °C. Anche il modulo di elasticità decresce all'aumentare della temperatura.

ID Campione	T di prova [°C]	MOR [MPa]	E [GPa]	Fracture patterns
L1	24	683,1	256	c) Medium- to high-energy failure
L2		789,1	268	c) Medium- to high-energy failure
M1		700,0	261	c) Medium- to high-energy failure
Media		720	262	
Dev. st.		60	6	
P1	700	705,4	229	c) Medium- to high-energy failure
Q2		601,5	240	b) Low energy <u>failure</u>
S3		676,2	233	b) Low energy <u>failure</u>
Media		660	234	
Dev. st.		50	6	
Q1	850	656,5	235	c) Medium- to high-energy failure
S2		666,0	235	b) Low energy <u>failure</u>
U3		636,7	233	c) Medium- to high-energy failure
Media		650	234	
Dev. st.		20	1	

Tabella 12 - Risultati della caratterizzazione termomeccanica a flessione (parte 1).

ID Campione	T di prova [°C]	MOR [MPa]	E [GPa]	Fracture patterns
L3	1000	646,6	229	c) Medium- to high-energy failure
M2		665,9	213	"
M3		715,6	213	"
Media		680	218	
Dev. st.		40	9	
Q3	1050	632,1	215	b) Low energy failure
T2		534,3	221	"
S1		663,6	227	"
Media		610	221	
Dev. st.		70	6	
N1	1100	596,0	210,6	c) Medium- to high-energy failure
N2		566,4	224,2	"
N3		514,8	216,5	"
Media		560	217	
Dev. st.		40	7	

Tabella 13- Risultati della caratterizzazione termomeccanica a flessione (parte 2).

Nelle Fig. da 26 a 31 si riportano le curve sperimentali stress - strain relative alle diverse condizioni di prova, mentre la Fig. 32 riporta a titolo di esempio due rotture tipiche ottenute dall'analisi frattografica (*fracture patterns*).

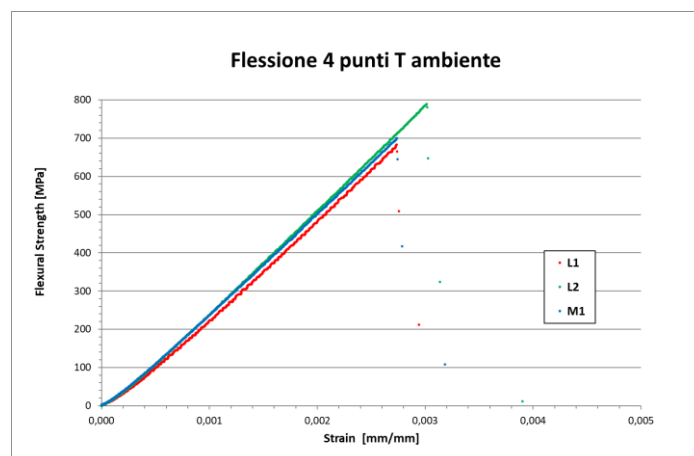


Figura 26 - Curve sperimentali stress - strain a T ambiente

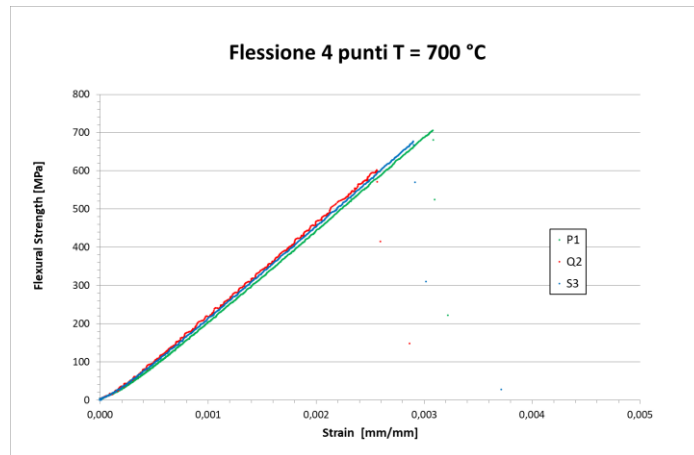


Figura 27 - Curve sperimentali stress - strain a T = 700 °C

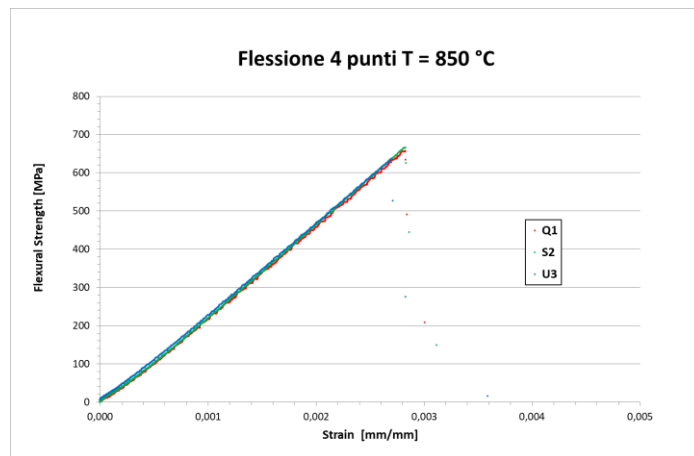


Figura 28 - Curve sperimentali stress - strain a T = 800 °C

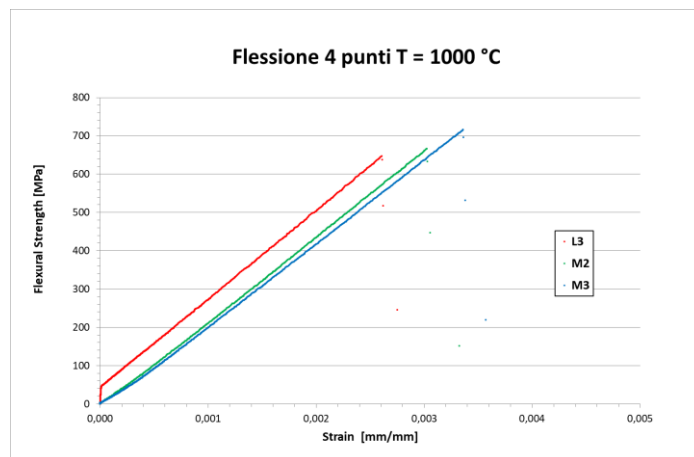


Figura 29- Curve sperimentali stress - strain a T = 1000 °C

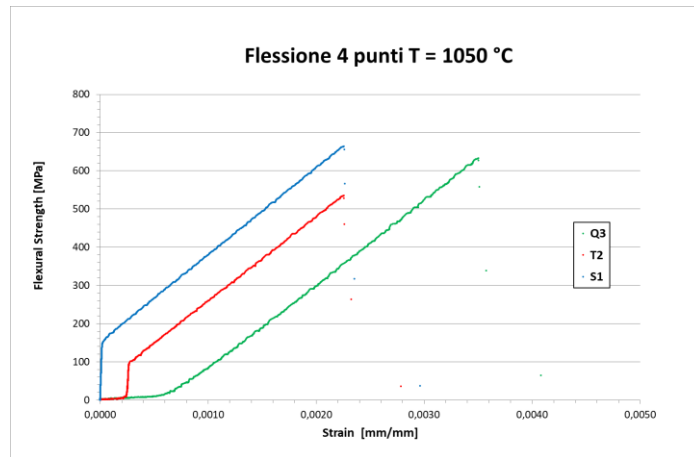


Figura 30- Curve sperimentali stress - strain a T = 1050 °C

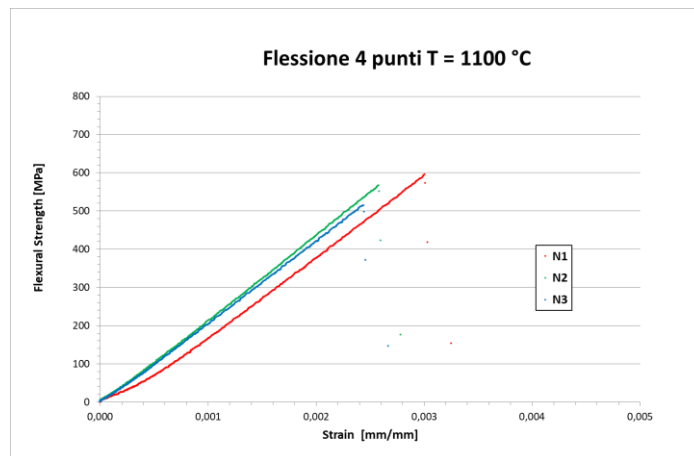


Figura 31- Curve sperimentali stress - strain a T = 1100 °C

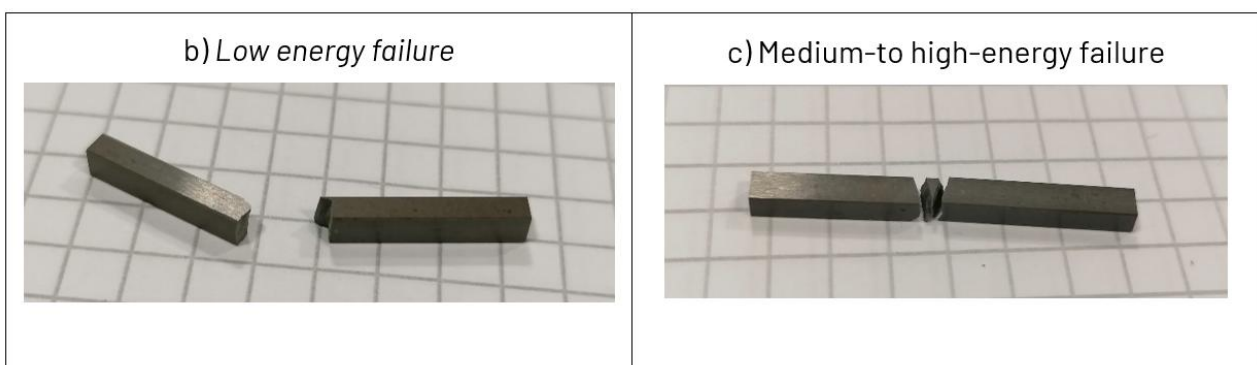


Figura 32 - Analisi frattografica: esempi delle rotture tipiche riscontrate

Come attività aggiuntiva, è stato misurato il modulo di elasticità E a temperatura ambiente sui 6 campioni discoidali mediante *Impulse Excitation Method* - Method D^{xi} con lo strumento *Grindo-Sonic*^{xii} (Fig. 33).



Figura 33- Grindo-Sonic

Il valore medio di E risulta essere 298 ± 2 GPa (Tab. 14)

Campioni	E (GPa)
L	296,9
M	296,9
N	301,5

Tabella 14 - Modulo di Young (E) da Impulse Excitation Method

7.6 Ossidazione

Per valutare l'eventuale ossidazione del materiale ceramico messo a punto, sia SIN-MC che SIN-AM, sono state effettuate delle prove di ossidazione in aria a tre temperature: 900 °C, 1000 °C e 1100 °C.

Sono stati utilizzati i campioni preparati per le prove di flessione, e cioè delle barrette 2x2,5x25 mm (Fig. 34).



Figura 34 - Provini utilizzati per prove di ossidazione

L'ossidazione viene condotta in forno a muffola in aria fluente, posizionando i provini su supporti in modo da lasciare esposta all'aria la maggior parte della superficie esterna (Fig. 35)

^{xi} EN 843-2:2006 "Advanced technical ceramics - Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature - Part 2: Determination of Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio

^{xii} MkV, J.W. Lemmens

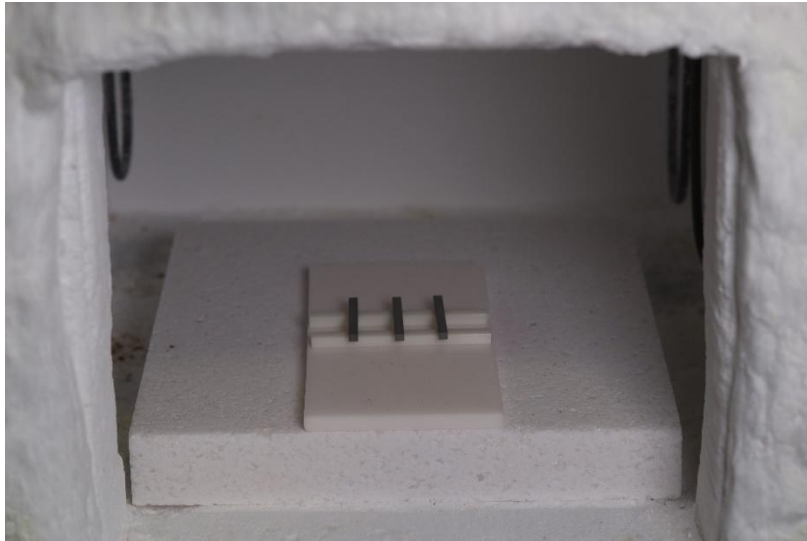


Figura 35 -Provini all'interno del forno per prove di ossidazione

7.6.1 Ossidazione campioni SIN-MC

Sono stati testati 2 provini per 3 diverse temperature (900, 1000 e 1100°C), monitorando la massa nel tempo (range 1-300h)(Tab. 15).

	1100 °C		1000 °C		900 °C	
tempo	massa_E3	massa_F3	massa_D2	massa_F2	massa_D1	massa_E1
[h]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
0	0,40540	0,40610	0,40510	0,40593	0,40460	0,40510
1	0,40550	0,40620	0,40513	0,40594	0,40450	0,40500
10	0,40550	0,40630	0,40516	0,40600	0,40464	0,40515
20	0,40560	0,40630	0,40520	0,40602	0,40464	0,40515
50	0,40560	0,40630	0,40526	0,40604	0,40466	0,40517
100	0,40560	0,40640	0,40530	0,40610	0,40472	0,40522
200	0,40571	0,40637	0,40531	0,40618	0,40475	0,40527
300	0,40573	0,40640	0,40532	0,40620	0,40477	0,40530

Tabella 15 - Variazione della massa dei provini SIN-MC

Si è osservato che la variazione di massa specifica (variazione di massa per unità di superficie esterna rispetto al tempo (Fig. 36) segue una legge di potenza, del tipo:

$$dm/S = k \cdot t^n$$

e che raggiungono il plateau ai tempi più elevati. Si ha il raggiungimento del plateau per tempi lunghi (~100h). La variazione di massa specifica è poco rilevante per tutte le temperature e questo indica una elevata resistenza all'ossidazione, in condizioni simulanti quelle di esercizio.

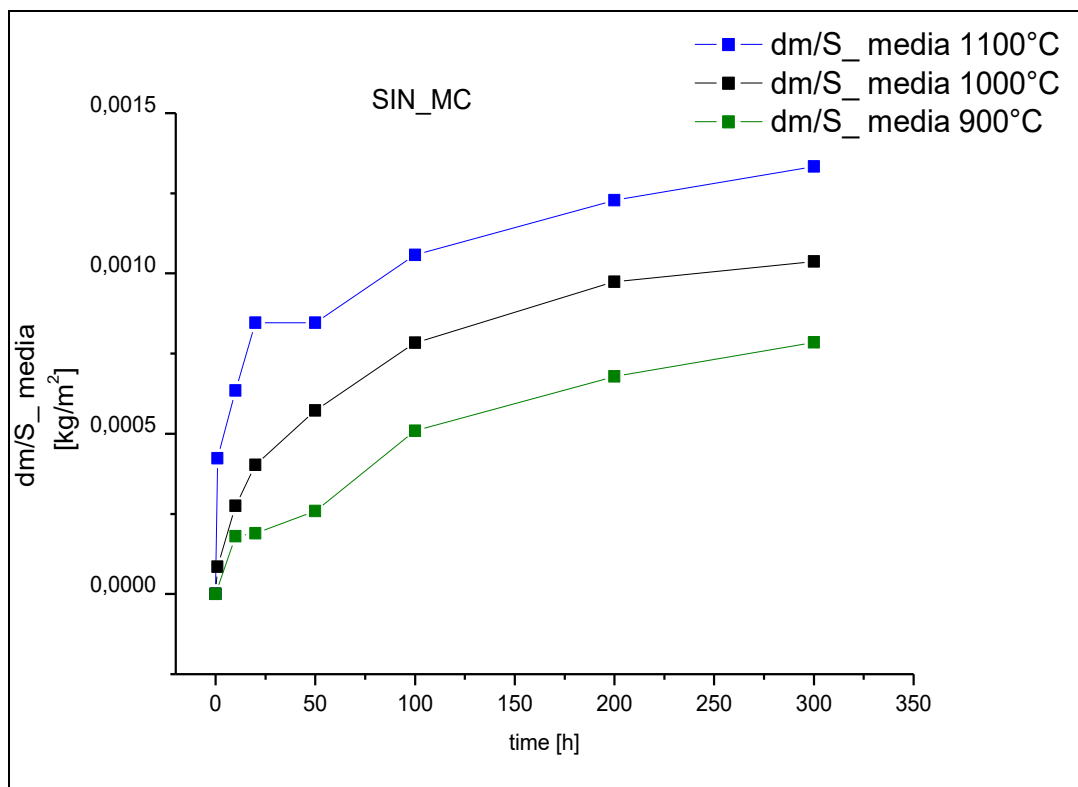


Figura 36 - Materiale SIN-MC: Andamento della massa specifica vs tempo

7.6.2 Ossidazione campioni SIN-AM

Sono stati testati 3 provini per 3 diverse temperature (900, 1000 e 1100°C), monitorando la massa di ognuno nel tempo (range 1-300 h) (Tab. 16).

Tempo [h]	900 °C			1000 °C			1100 °C		
	Massa_P3 [g]	Massa_T1 [g]	Massa_V1 [g]	Massa_P4 [g]	Massa_T3 [g]	Massa_V2 [g]	Massa_P5 [g]	Massa_T5 [g]	Massa_V3 [g]
0	0,39650	0,39584	0,39711	0,39731	0,39592	0,39634	0,39712	0,39625	0,39610
1	0,39645	0,39583	0,39708	0,39733	0,39594	0,39632	0,39717	0,39632	0,39622
2	0,39651	0,39589	0,39711	0,39738	0,39596	0,39637	0,39719	0,39634	0,39623
5	0,39649	0,39586	0,39709	0,39740	0,39600	0,39637	0,39719	0,39634	0,39622
10	0,39651	0,39595	0,39713	0,39742	0,39601	0,39641	0,39719	0,39635	0,39623
20	0,39656	0,39591	0,39715	0,39746	0,39604	0,39645	0,39720	0,39635	0,39623
50	0,39662	0,39596	0,39720	0,39753	0,39607	0,39650	0,39723	0,39637	0,39625
100	0,39666	0,39600	0,39722	0,39756	0,39612	0,39654	0,39730	0,39642	0,39632
200	0,39672	0,39605	0,39729	0,39757	0,39612	0,39656	0,39730	0,39642	0,39632
300	0,39675	0,39608	0,39729	0,39759	0,39614	0,39657	0,39730	0,39643	0,39633

Tabella 16 - Variazione della massa dei provini SIN-AM

Dal grafico di Fig. 37 si può osservare che anche in questo caso le curve seguono una legge di potenza e che raggiungono il plateau ai tempi più elevati. Anche per il SIN-AM la variazione di massa specifica è poco rilevante per tutte le temperature e questo indica una elevata resistenza all'ossidazione, in condizioni simulanti quelle di esercizio.

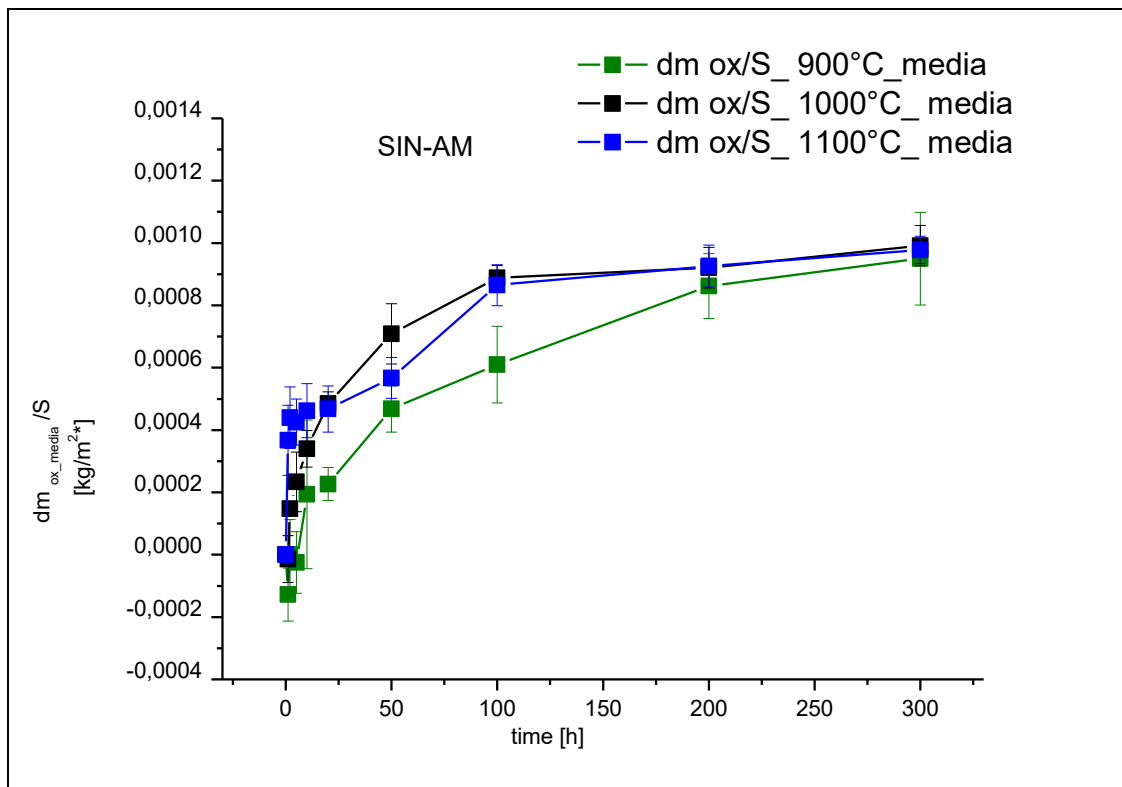


Figura 37 – Materiale SIN-AM: Andamento della massa specifica vs tempo

7.7 Realizzazione dei file STL per i provini e il dimostratore

Per la realizzazione dei file STL necessari per la stampa di provini e dimostratori sono stati utilizzati i programmi *ThinkerCAD* (geometrie cilindriche) e *Solidworks* (girante). Nelle figure a seguire sono riportati gli esempi dei file generati.

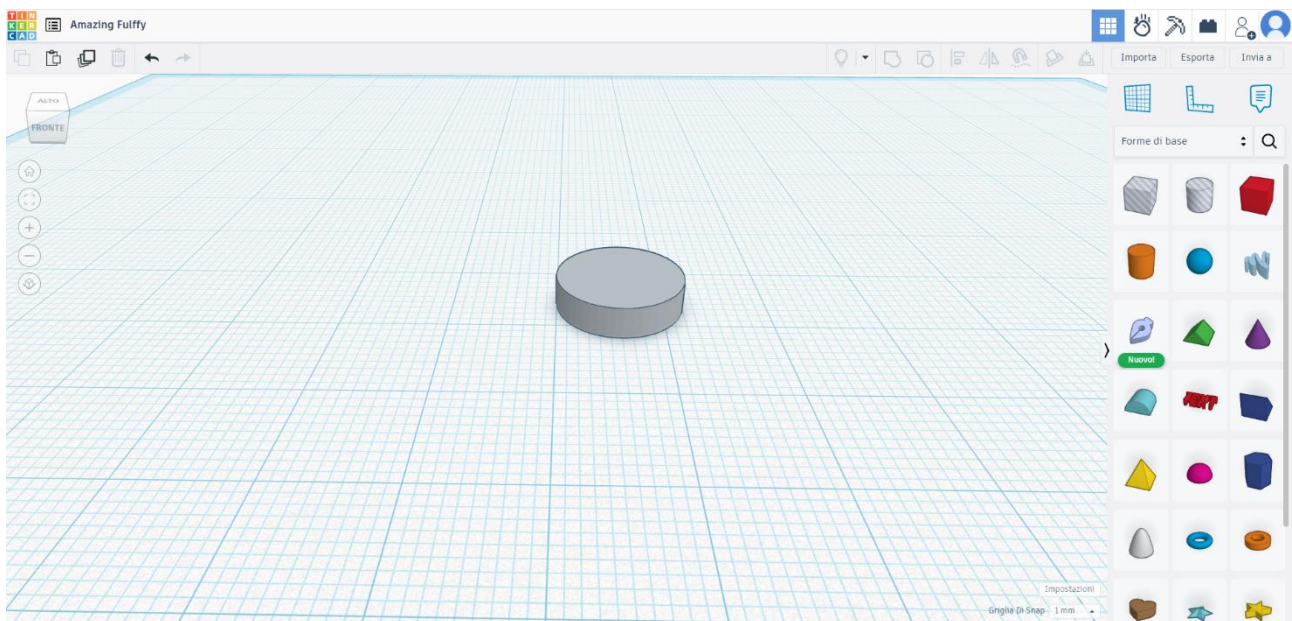


Figura 38 – Esempio di provino cilindrico da file STL

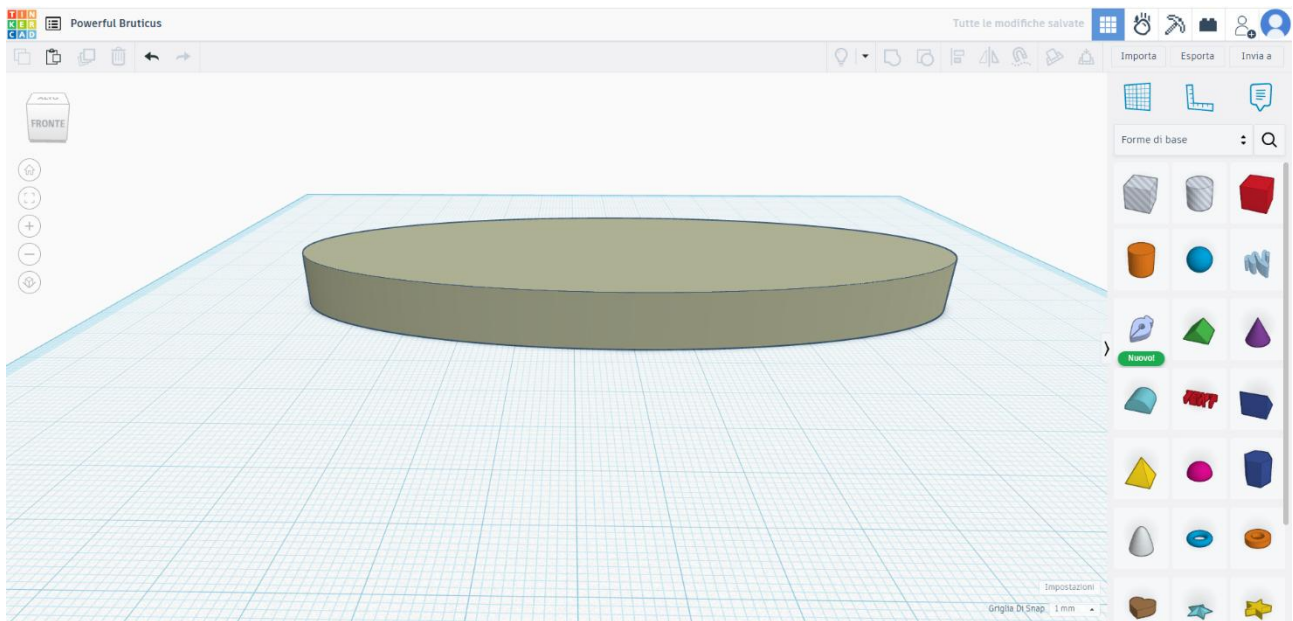


Figura 39 – Esempio di dimostratore di forma ellittica da file STL

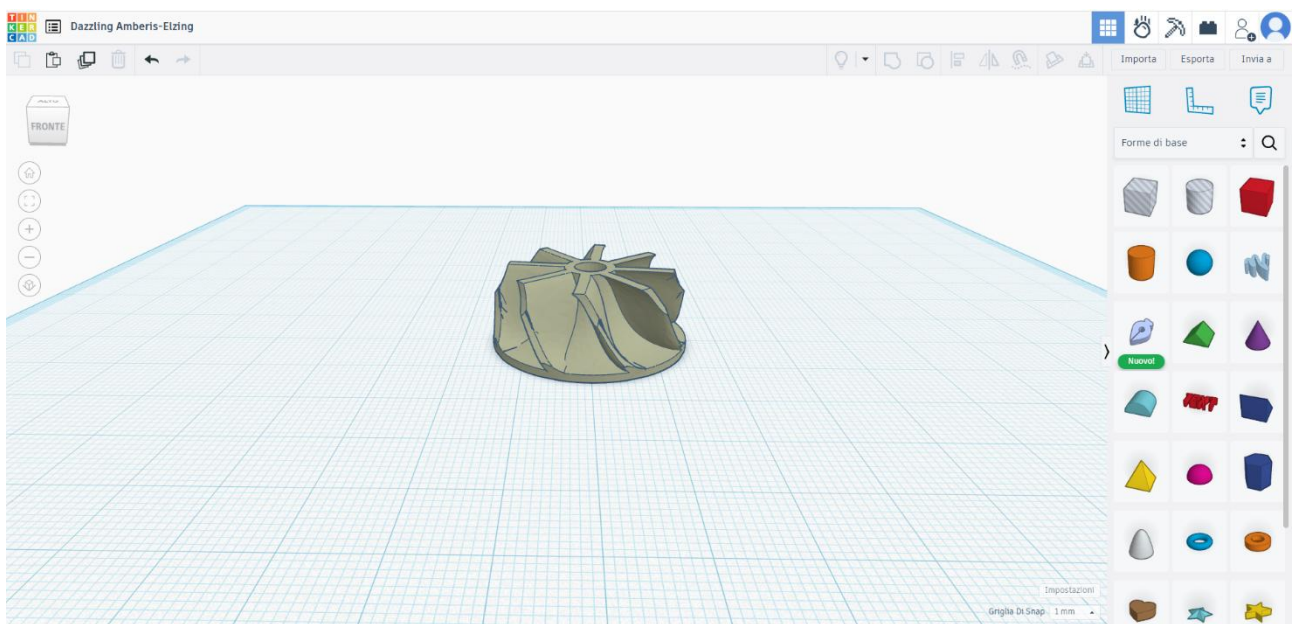


Figura 40 – Esempio di dimostratore a forma di girante da file STL

7.8 Dimostratori stampati con DLP

Nelle seguenti figure sono rappresentati i dimostratori ottenuti mediante stampa DLP a partire dai file STL elaborati.

Il dimostratore di forma ellittica (Fig. 41), avendo lunghezza di 25 mm, risponde ai requisiti richiesti da capitolato di aver un diametro/lunghezza superiore a 20 mm.



Figura 41 -Dimostratori di forma ellittica stampati da file STL

La girante ottenibile con la stampante a disposizione presso i Laboratori ENEA di Faenza possiede un diametro di 15 mm (Fig. 42).

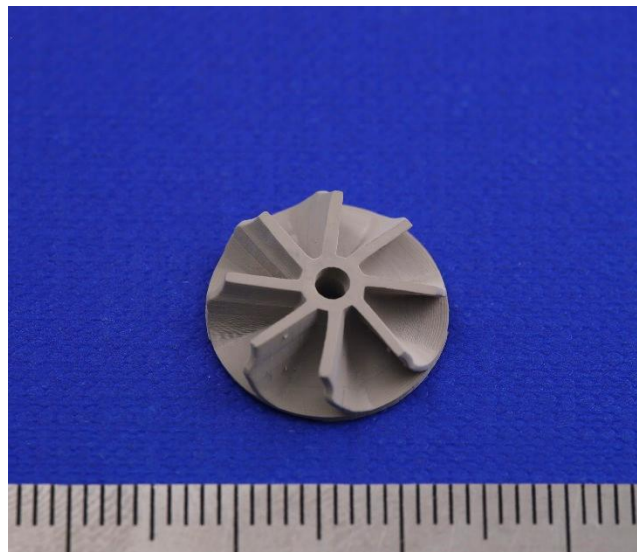


Figura 42 -Dimostratore a forma di girante stampato da file STL

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

All'interno della LA 4.2 non è stato necessario utilizzare consulenze.

9 Pubblicazioni scientifiche

I risultati sperimentali ottenuti nell'ambito della LA 4.2 non sono stati oggetto di pubblicazioni scientifiche fino alla data di redazione del presente report.

10 Eventi di disseminazione

I risultati sperimentali conseguiti all'interno della LA 4.2 hanno permesso la partecipazione a diversi eventi di disseminazione, di seguito riportati.

Inaugurazione Infrastruttura ENEA "MAIA", Centro ENEA Casaccia, Roma 27/06/2024

In occasione della inaugurazione dell'infrastruttura MAIA dedicata all'additive manufacturing, i laboratori ENEA di Faenza hanno presentato alcuni componenti realizzati mediante tecniche di Additive Manufacturing, fra cui esempi di dimostratori relativi al WP4.



Figura 43 - Dissemination e networking durante l'inaugurazione della infrastruttura MAIA

Notte europea dei ricercatori, c/o CNR-ISSMC - via Granarolo 62/64, Faenza (RA), 27/09/2024

"L'innovazione sui materiali a Faenza: dalla ceramica al carbonio al C-hub"

L'ENEA ha presentato i materiali compositi e la stampa 3D di materiali ceramici. Lo sviluppo dei materiali avanzati e delle relative tecnologie di realizzazione sono perseguite nei laboratori dell'ENEA di Faenza all'interno di progetti finanziati a livello regionale (SMAL-SAT, TANTUM ERGO, BRILLIANT, CAMPRES), nazionale (ECOSISTER, Materiali di Frontiera per usi energetici (WP4) RdS - PTR 2022-2024) ed europeo (CEM-WAVE e FENICE), con l'obiettivo comune di incrementarne la sostenibilità, dalla produzione al fine vita.



Figura 44 - Dissemination e networking durante la Notte europea dei ricercatori

Congresso "Shaping IX", Varsavia (Polonia) 25-27/09/2024

Sono stati presentati i seguenti due poster, basati sulle attività del WP4:

- F. Mazzanti, A. Strafella, E. Leoni, S. Grilli, E. Salernitano, P. Fabbri, G. Magnani

Optimisation of silicon nitride forming processes: comparison of uniaxial pressing and 3D printing (DLP)

- A. Strafella, F. Mazzanti, E. Leoni, P. Fabbri, T. Delise, G. Magnani

Development of ceramic slurries for Digital Light Processing (DLP) technique



Figura 45 – Presentazione dei poster al congresso Shaping IX

Zero Emission Mediterranean 2024, Fiera di Roma, 16-18 ott. 2024

I laboratori ENEA di Faenza hanno partecipato mediante un contributo relativo alle attività del WP4 su un poster scientifico "Accordo di Programma 2022-2024 MASE-ENEA Materiali di frontiera per usi energetici".

AM CERAMICS 2024, Berlino (Germania) 23-24/10/2024

Partecipazione al workshop sull'AM ceramico e attività di networking con alcuni dei principali istituti di ricerca europei sulle tecniche di stampa 3D per la ceramica

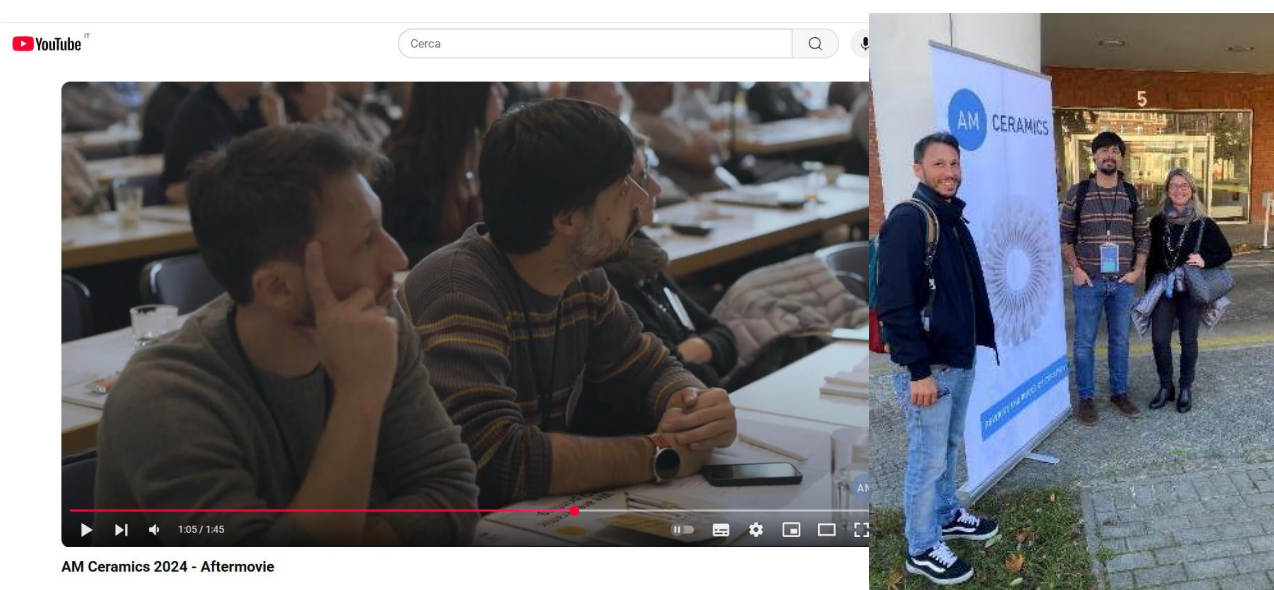


Figura 46 – Momenti di networking e istruzione al workshop AM CERAMICS

Technopole Study Visits: scopri i laboratori della ricerca in Romagna! Faenza (RA), 25/03/2025

Partecipazione alla iniziativa organizzata dal Tecnopolo di Ravenna *“Dalla tazzina di caffè allo spazio: la ceramica nell’innovazione”*

I ricercatori dei laboratori ENEA di Faenza hanno accolto presso la propria sede un gruppo di studenti/dottorandi internazionali. Durante l’evento sono state presentate le ultime innovazioni di sviluppo e applicazione dei materiali avanzati ceramici con un focus sull’additive manufacturing ceramico e i materiali compositi sostenibili. In tale occasione sono state distribuite ai partecipanti le *pen-drive* divulgative predisposte grazie ai fondi del WP4 e contenenti materiale divulgativo del progetto Materiali di Frontiera per usi energetici (WP4) RdS – PTR 2022-2024 e delle attività di ricerca dei Laboratori ENEA di Faenza.



Figura 47 – Pen-drive divulgative distribuite in occasione del Technopole Study Visits



Figura 48 - Dissemination in occasione del Technopole Study Visits