Politecnico di Torino

Politecnico di Torino

Laurea Magistrale in Ingegneria Aerospaziale

Orientamento: Aeromeccanica e Sistemi

A.A. 2025/2026

Sessione di laurea Marzo-Aprile 2026

Tecniche di manifattura additiva FDM per la stampa di materiali metallici e ceramici

Relatore: Enrico Zappino

Candidato: Francesco Pesole

Alla mia famiglia

Sommario

L'integrazione di materiali metallici e ceramici in un unico componente funzionale rappresenta una delle frontiere più promettenti per l'industria aerospaziale, offrendo la possibilità di combinare la tenacità strutturale dei metalli con la resistenza termica e all'usura dei ceramici. Questa tesi indaga la fattibilità della produzione di componenti ibridi in acciaio inossidabile 316L e zirconia stabilizzata (3Y-TZP) tramite la tecnologia di manifattura additiva Fused Deposition Modeling (FDM).

La criticità principale del processo risiede nella fase di co-sinterizzazione, caratterizzata da incompatibilità termo-fisiche tra le due fasi, quali un differenziale di ritiro volumetrico significativo e condizioni di atmosfera ideali differenti per i due materiali.

Il lavoro propone un approccio integrato numerico-sperimentale. E' stato sviluppato un modello matematico in ambiente *MATLAB* basato sulla cinetica di densificazione e sulla teoria della trave di Eulero-Bernoulli, in grado di prevedere l'evoluzione della densità, delle proprietà elastiche e delle deformazioni strutturali durante l'intero ciclo termico.

A livello sperimentale, sono stati fabbricati e sinterizzati diversi lotti di provini in zirconia per studiare l'impatto dei profili di temperatura. L'analisi delle caratteristiche fisiche, morfologiche e meccaniche, condotta mediante rilievi dimensionali, microscopia ottica e test di flessione a tre punti, ha fornito i dati empirici necessari per calibrare i parametri del modello numerico.

Infine, l'algoritmo calibrato è stato impiegato per simulare il comportamento di una struttura bi-materiale, quantificandone le distorsioni geometriche e dimostrandone la dipendenza dallo sfasamento cinetico tra metallo e ceramica. Il modello si configura così come una solida base predittiva, tracciando la via per la futura campagna di caratterizzazione della fase metallica e per la realizzazione di componenti ibridi.

Indice

Elenco delle tabelle IX

Elenco delle figure XI

1 Introduzione 1

2 Additive Manufacturing 5
2.1 Introduzione all'Additive Manufacturing 5
2.1.1 Classificazione delle tecnologie AM 5
2.1.2 Vantaggi e limitazioni 7
2.2 Fused Deposition Modeling (FDM) 8
2.2.1 Reologia del polimero 10
2.2.2 Parametri di processo 11
2.2.3 Difetti e proprietà meccaniche 15
2.2.4 Strategia di riempimento ed anisotropia 15

3 Debinding e sinterizzazione 17
3.0.1 Debinding: dal green al brown body 17
3.0.2 Sinterizzazione 19
3.1 Specifiche dei filamenti utilizzati 19
3.2 Sinterizzazione dell'acciaio SS316L 20
3.3 Sinterizzazione dell'allumina (Al_2O_3) 22
3.4 Sinterizzazione della Zirconia Stabilizzata (3Y-TZP) 24
3.4.1 Polimorfismo e stabilizzazione di fase 24
3.4.2 Effetto dell'atmosfera di sinterizzazione 25
3.5 Co-sintering di 316L e Zirconia 26
3.5.1 Incompatibilità dimensionale (ritiro differenziale) 26
3.5.2 Conflitto delle atmosfere di sinterizzazione 26
3.5.3 Compromesso sul ciclo termico 27
3.5.4 Vantaggi e potenziali applicazioni del composito 316L-Zirconia 28
3.6 Co-sintering di 316L ed Allumina 28

3.6.1 Incompatibilità termica e rischio di fusione 29
3.6.2 Incompatibilità dimensionale (ritiro differenziale) 29
3.6.3 Conflitto delle atmosfere di sinterizzazione 29

4 Modellazione numerica di sinterizzazione e analisi strutturale 33
4.1 Definizione del dominio geometrico, temporale e di temperatura . . 33
4.2 Database dei materiali 34
4.3 Equazione cinetica di densificazione 35
4.4 Evoluzione delle proprietà fisiche e meccaniche 35
4.5 Calcolo di spostamenti e deformazioni 37
4.6 Accorgimenti numerici 39
4.7 Analisi di sensibilità dei parametri 40
4.8 Parametri utilizzati nel modello 49

5 Processo di stampa, debinding e sinterizzazione 51
5.1 Macchinari utilizzati e progettazione dei provini 51
5.2 Provini in zirconia 55
5.2.1 Primo lotto di stampa 55
5.2.2 Secondo lotto di stampa 63
5.2.3 Terzo lotto di stampa 67
5.2.4 Analisi comparativa dei cicli termici (Lotto 2 - Lotto 3) . . . 74

6 Test di flessione a tre punti, calibrazione del modello e microscopia ottica 77
6.1 Calibrazione del modello matematico 82
6.2 Analisi morfologica tramite microscopio ottico 85

7 Simulazione della trave bimorfa con modello calibrato 91

8 Conclusioni e sviluppi futuri 97

Appendice 101

Bibliografia 105

Elenco delle tabelle

3.1 Confronto materiali Zetamix 21
3.2 Impatto delle atmosfere di sinterizzazione sul sistema 316L-Zirconia 27
3.3 Impatto delle atmosfere di sinterizzazione sul sistema 316L-Allumina 31

4.1 Valori dei parametri utilizzati come *baseline* del modello matematico 49
4.2 Evoluzione del coefficiente di espansione termica (CTE) in funzione della temperatura implementata nel modello numerico 49

5.1 Specifiche tecniche della stampante *Mingda MD-400D* 52
5.2 Dimensioni nominali dei provini secondo *ASTM C 1161* 52
5.3 Specifiche tecniche forno *ZetaSinter Tubular* 54
5.4 Dimensioni e massa dei campioni cilindrici (Lotto 1) - Stato pre-debinding 59
5.5 Dimensioni e massa dei provini Tipo B e C (Lotto 1) - Stato pre-debinding 59
5.6 Sintesi del ritiro dimensionale e della perdita di massa a seguito del debinding chimico (Lotto 1). Valori espressi come Media ± Deviazione Standard. 60
5.7 Sintesi del ritiro dimensionale e della perdita di massa complessiva tra *green body* e *sintered body* (Lotto 1). Valori espressi come Media ± Deviazione Standard. 62
5.8 Dimensioni e massa dei campioni cilindrici vuoti - Stato pre-debinding (Lotto 2) 65
5.9 Dimensioni e massa dei provini da flessione - Stato pre-debinding (Lotto 2) 65
5.10 Evoluzione dimensionale, volumetrica e della densificazione dal *green body* al *sintered body* (Lotto 2). La variazione percentuale totale è calcolata tra lo stato iniziale (*green*) e finale (*sintered*). 68
5.11 Dimensioni e massa dei campioni cilindrici vuoti - Stato pre-debinding (Lotto 3) 73

5.12 Dimensioni e massa dei provini da flessione - Stato pre-debinding (Lotto 3) 73
5.13 Evoluzione dimensionale, volumetrica e densificazione geometrica dal *green body* al *sintered body* (Lotto 3, $T_{max} = 1325°C$). La variazione percentuale totale è calcolata tra lo stato iniziale (*green*) e finale (*sintered*). 74
5.14 Confronto diretto delle proprietà geometriche e volumetriche a fine ciclo termico tra i provini sinterizzati con profilo standard (Lotto 2) e quelli processati a temperatura massima ridotta (Lotto 3). 76

6.1 Specifiche tecniche del sistema di prova Instron 68SC-5. Dati estratti dal datasheet ufficiale del produttore [32]. 79
6.2 Risultati puntuali delle prove di flessione a tre punti per i singoli campioni dei due lotti testati. Vengono riportati il Modulo Elastico (E), la resistenza a flessione (σ_f), la deformazione a rottura (ϵ_f) e l'energia assorbita prima del cedimento (W). 80

8.1 Dati grezzi dimensionali e di massa per tutti i campioni in zirconia del Lotto 1, misurati nelle fasi di pre-debinding, post-debinding e post-sinterizzazione. (*Lato 1 indica l'estremità provvista delle tacche identificative) 102
8.2 Dati grezzi dimensionali e di massa per tutti i campioni in zirconia del Lotto 2, misurati nelle fasi di pre-debinding, post-debinding e post-sinterizzazione. (*Lato 1 indica l'estremità provvista delle tacche identificative) 103
8.3 Dati grezzi dimensionali e di massa per tutti i campioni in zirconia del Lotto 3, misurati nelle fasi di pre-debinding, post-debinding e post-sinterizzazione. (*Lato 1 indica l'estremità provvista delle tacche identificative) 104

Elenco delle figure

2.1 Infografica Tecnologie AM [4] 6
2.2 Grafici costo-volume e costo-complessità AM e TM [5] 8
2.3 Schema di funzionamento FDM [6] 9
2.4 Variazione di resistenza e deformazione di un polimero termoplastico amorfo al variare della temperatura 10
2.5 Die swell [8] 11
2.6 Pressione di stampa in funzione del diametro dell'ugello 12
2.7 Buckling del filamento [7] 13
2.8 Effetto dei parametri di stampa [9] 14
2.9 Forma e dimensione dei pori in funzione dei parametri di processo . 15

3.1 Processo di debinding e sintering [11] 18
3.2 Zetamix SS316L 20
3.3 Zetamix Zirconia 20
3.4 Zetamix Allumina 20
3.5 Isomeri della Zirconia [20] 24

4.1 Ciclo di debinding e sinterizzazione Zirconia 41
4.2 Ciclo di debinding e sinterizzazione acciaio 41
4.3 Densità zirconia in funzione dell'energia di attivazione 42
4.4 Modulo di Young zirconia in funzione dell'energia di attivazione . . 43
4.5 Deflessione al tip del modello bimorfo al variare dell'energia di attivazione della Zirconia (Q_z) 43
4.6 Densità acciaio in funzione dell'energia di attivazione 44
4.7 Modulo di Young acciaio in funzione dell'energia di attivazione . . . 44
4.8 Modulo di Young acciaio al variare di a_s 46
4.9 Deflessione al tip modello bimorfo al variare di a_s 46
4.10 Modulo di Young Zirconia al variare di a_z 47
4.11 Deflessione al tip modello bimorfo al variare di a_z 48

5.1 Sezione provino B 53

5.2 Sezione provino C 53
5.3 CAD del provino cilindrico 54
5.4 Posizionamento dei provini nello slicer 56
5.5 Dettaglio dell'ultimo layer 56
5.6 Posizionamento della bobina di filamento 56
5.7 Dettaglio durante la stampa dei primi layer 56
5.8 Provino difettoso 57
5.9 Provino non stampato correttamente 57
5.10 Dettaglio: *warping* 58
5.11 Provini in zirconia nel forno tubolare 61
5.12 Risultato prima sinterizzazione 61
5.13 Dettaglio: delaminazione layer centrale 63
5.14 CAD del provino cilindrico vuoto 64
5.15 CAD del provino da flessione a geometria ottimizzata (sezione rettangolare con estremità arrotondate) 64
5.16 Provini del secondo lotto immersi in acetone 66
5.17 Ciclo di debinding e sinterizzazione Zirconia standard 67
5.18 Dettaglio di bending alle estremità 68
5.19 Confronto tra *brown* e *sintered* body 68
5.20 Cicli termici differenti analizzati 69
5.21 Densificazione al variare del ciclo termico 71
5.22 Shrinkage al variare del ciclo termico 72
5.23 Modulo di Young al variare del ciclo termico 72
5.24 Confronto macroscopico a seguito del processo di sinterizzazione: a sinistra i campioni del Lotto 2 (ciclo termico standard), a destra quelli del Lotto 3 (ciclo a temperatura ridotta, $T_{max} = 1325°C$) . . . 75
5.25 Confronto del fenomeno di *warping* post-sinterizzazione: Lotto 2 (sinistra) a confronto con il Lotto 3 (destra) 75

6.1 Macchina di test: *Instron 68SC-5* 78
6.2 Provini a seguito del test di flessione a tre punti 80
6.3 Curva forza-spostamento del test di flessione a 3 punti 81
6.4 Curva sforzo-deformazione del test di flessione a 3 punti 81
6.5 Modulo elastico al variare del ciclo termico con parametri aggiornati 84
6.6 Confronto del modulo elastico finale: dati sperimentali a confronto con il modello numerico prima e dopo la calibrazione dei parametri 84
6.7 Osservazione del provino rotto tramite microscopio ottico 86
6.8 Vista dall'alto della superficie di frattura - Provino del Lotto 3 . . . 87
6.9 Lotto 2 (1475°C): morfologia densa con cordoni di stampa ben fusi e porosità residua trascurabile 87

6.10 Lotto 3 (1325°C): porosità marcata, distribuita linearmente lungo le interfacce di deposizione 87
6.11 Immagine processata della sezione del provino appartenente al Lotto 2 88
6.12 Immagine processata della sezione del provino appartenente al Lotto 3 88

7.1 Profili termici di co-sinterizzazione implementati nella simulazione numerica. 92
7.2 Evoluzione della densità relativa della trave bimorfa al variare dei cicli termici. 93
7.3 Evoluzione temporale del modulo elastico al variare dei cicli di co-sinterizzazione. 94
7.4 Evoluzione predittiva del warping (deflessione in punta) della trave bimorfa. 95

Capitolo 1

Introduzione

L'evoluzione del settore aerospaziale è storicamente guidata dalla ricerca incessante di soluzioni capaci di ridurre i pesi strutturali e, contemporaneamente, innalzare i limiti operativi dei componenti in termini di temperatura e resistenza ad ambienti esterni estremi. In questo scenario, la manifattura additiva si è affermata come un vero e proprio paradigma produttivo, in grado di svincolare il progettista dai limiti geometrici delle tecnologie sottrattive tradizionali.

Attualmente, la manifattura additiva di componenti metallici e ceramici di livello industriale è dominata da tecnologie basate su letto di polvere (*Powder Bed Fusion*), come il *Selective Laser Melting* (SLM) e l'*Electron Beam Melting* (EBM), oppure da processi a getto di legante come il *Binder Jetting*. Sebbene queste tecniche garantiscano un'elevata risoluzione e ottime proprietà meccaniche per componenti mono-materiale, esse presentano limitazioni intrinseche quando si approccia la stampa multi-materiale, infatti la fabbricazione stratificata con queste si basa sulla stesura uniforme di un singolo strato di materiale in forma polverosa su tutta l'area di lavoro. Variare la composizione del componente all'interno dello stesso *layer*, o anche solo effettuare una transizione lungo l'asse di crescita, richiederebbe la rimozione, la pulizia e la sostituzione del letto di polvere in corso d'opera. Tale operazione risulta tecnologicamente proibitiva ed introduce problematiche legate alla contaminazione incrociata (*cross-contamination*) tra materiali diversi.

È in questo contesto che la tecnologia FDM/FFF (*Fused Deposition Modeling* o *Fused Filament Fabrication*) emerge come la soluzione per aggirare tali ostacoli. Appartenendo alla categoria della *Material Extrusion* e sfruttando l'utilizzo di filamenti in cui le polveri metalliche o ceramiche sono pre-inglobate in una matrice polimerica legante, questa tecnologia bypassa il problema della gestione delle polveri libere. Equipaggiando la stampante 3D con un sistema a doppia estrusione (ovvero due ugelli indipendenti), risulta più semplice ed economicamente vantaggioso depositare il materiale metallico e quello ceramico in modo selettivo. I due ugelli possono alternarsi liberamente all'interno dello stesso strato senza alcun rischio di

miscelazione indesiderata, offrendo una prospettiva unica e una libertà geometrica senza precedenti per la progettazione e la produzione di componenti multi-materiale.

I metalli tradizionali, pur offrendo tenacità e affidabilità strutturale, mostrano limiti invalicabili in ambienti ad altissima temperatura o corrosione. Viceversa, i ceramici tecnici garantiscono stabilità termica e durezza eccezionali, ma pagano il prezzo di una fragilità intrinseca che ne limita l'uso strutturale. I *Functionally Graded Materials* e i componenti ibridi sono la soluzione a questa contrapposizione, permettendo di ottenere prestazioni superiori alla somma delle singole parti.

Le applicazioni di tale sinergia sono svariate: sistemi di protezione termica per i veicoli di rientro atmosferico, componenti propulsivi ad alta efficienza e celle a combustibile ad ossidi solidi.

Durante la fase di rientro, le superfici esposte subiscono flussi termici estremi che richiedono sistemi di protezione termica potenzialmente a rischio di distacco. La manifattura ibrida permetterebbe di realizzare scudi termici integrati alla struttura metallica del veicolo, eliminando le discontinuità all'interfaccia.

Analogamente, nel settore della propulsione, la ricerca della massima efficienza termodinamica impone un innalzamento delle temperature di ciclo. Per parti criticalmente esposte ad elevate temperature come camere di combustione e palette di turbina, un componente ibrido con parte terminale ceramica consentirebbe di superare i limiti delle superleghe, incrementando la spinta e l'efficienza specifica, pur mantenendo la capacità di saldare il componente al *case* metallico o al disco del rotore. Tale vantaggio si estende anche alla propulsione spaziale, dove ugelli e iniettori ibridi possono garantire una resistenza all'erosione superiore senza penalizzare la massa complessiva del sistema [1].

La generazione di potenza elettrica di bordo tramite celle a combustibile ad ossidi solidi rappresenta uno scenario in cui l'*additive manufacturing* esprime appieno il suo potenziale. Operando a temperature molto elevate, le celle richiedono l'impiego congiunto di componenti ceramici per le parti elettrochimicamente attive e metallici per i canali di flusso e gli interconnettori. Poiché i metodi di produzione tradizionali richiedono complessi assemblaggi di strati multipli, saldature e guarnizioni tendono a cedere sotto lo stress delle dilatazioni termiche differenziali. La stampa 3D risolve alla radice questo problema, consolidando le parti in geometrie ottimizzate che resistono meglio agli stress termici e garantiscono un miglioramento della potenza specifica generata [2].

Tuttavia, il passaggio dal concetto teorico alla realtà industriale è ostacolato da una criticità fisica fondamentale: la co-sinterizzazione. L'acciaio e la zirconia possiedono coefficienti di espansione termica e cinetiche di densificazione profondamente differenti. Processare termicamente un oggetto composto da questi due materiali genera uno stato di tensione interna che, se non previsto e controllato, porta inevitabilmente alla distorsione geometrica (*warping*), alla delaminazione o alla frattura del componente.

È per rispondere a questa precisa esigenza che nasce il presente lavoro di tesi. L'obiettivo è coordinare la simulazione numerica con i risultati sperimentali al fine di comprendere le criticità della co-sinterizzazione, gestire la variabilità del processo e ottimizzarlo, gettando le basi per la progettazione di componenti ibridi metallo-ceramica strutturalmente integri e performanti.

Capitolo 2

Additive Manufacturing

2.1 Introduzione all'Additive Manufacturing

Il termine *Additive Manufacturing* (AM), in italiano "manifattura additiva", identifica una famiglia di processi industriali che, a differenza delle tecnologie sottrattive (come la fresatura o la tornitura) che rimuovono materiale da un blocco pieno, o delle tecnologie formative (come lo stampaggio), che richiedono stampi dedicati, costruisce i componenti aggiungendo materiale solo dove necessario, strato dopo strato (*layer-by-layer*), partendo da un modello digitale tridimensionale.

La definizione formale, stabilita dallo standard internazionale **ISO/ASTM 52900**, descrive il processo come:

> "Process of joining materials to make parts from 3D model data, usually layer upon layer, as opposed to subtractive manufacturing and formative manufacturing methodologies." [3]

Sebbene i termini "stampa 3D" e "prototipazione rapida" siano spesso usati come sinonimi nel linguaggio comune, in ambito ingegneristico si predilige il termine *Additive Manufacturing* per indicare l'applicazione di queste tecnologie alla produzione di componenti finali funzionali.

2.1.1 Classificazione delle tecnologie AM

Data la vasta gamma di materiali e tecniche fisiche utilizzate per la fusione o l'adesione degli strati, l'*American Society for Testing and Materials* (ASTM) ha classificato i processi AM in sette macro-categorie distinte, ognuna caratterizzata da un diverso principio di funzionamento:

- **Vat Photopolymerization:** solidificazione di resine fotopolimeriche tramite sorgenti luminose (es. SLA, DLP).

- **Material Jetting:** deposizione di gocce di materiale fotosensibile o termoplastico, simile alla stampa a getto d'inchiostro.

- **Binder Jetting:** deposizione selettiva di un legante liquido su un letto di polvere.

- **Material Extrusion:** deposizione selettiva di materiale fuso attraverso un ugello (es. FDM/FFF).

- **Powder Bed Fusion:** fusione termica selettiva di regioni di un letto di polvere (es. SLM, EBM, SLS).

- **Sheet Lamination:** unione di fogli di materiale tramite taglio e adesione (es. LOM).

- **Directed Energy Deposition:** fusione di materiali mentre vengono depositati tramite energia termica focalizzata (es. laser o fascio elettronico).

Ognuno dei processi elencati è scelto in base ai materiali da lavorare, dettati a loro volta dalle applicazioni finali.

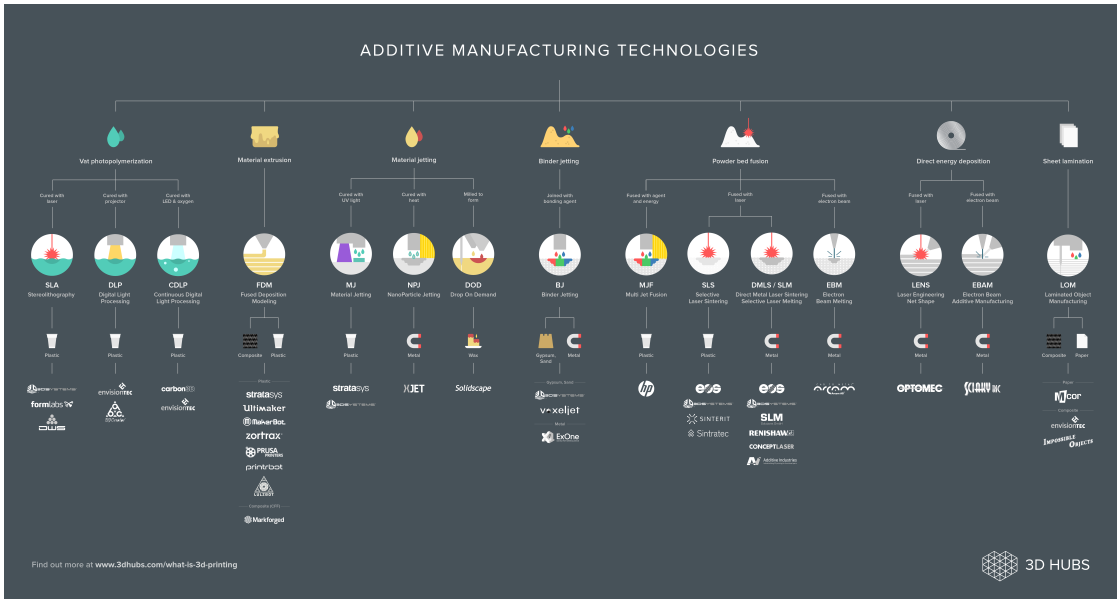

Figura 2.1: Infografica Tecnologie AM [4]

2.1.2 Vantaggi e limitazioni

L'adozione dell'*Additive Manufacturing* nel settore aerospaziale è guidata da vantaggi unici che rispondono a specifiche esigenze di performance e logistica. I principali benefici includono:

- **Geometrie atipiche ed ottimizzazione topologica**: la manifattura additiva permette di realizzare geometrie complesse (es. canali di raffreddamento interni, strutture reticolari o "lattice structures") impossibili da ottenere con metodi tradizionali. In tale ambito l'utilizzo dell'ottimizzazione topologica permette la minimizzazione della massa, mantenendo le prestazioni volute.

- **Riduzione degli scarti:** lo scarto di materiale dell'*AM* è nettamente inferiore rispetto alla lavorazione sottrattiva, fattore critico quando si utilizzano leghe costose come quelle di titanio o superleghe di nickel.

- **Riduzione dei costi di produzione per bassi volumi:** l'assenza di attrezzature altamente specifiche (come stampi costosi) permette di ridurre i costi fissi, ed avere dunque un costo unitario costante, come mostrato in Figura 2.2 . Ciò rende l'*AM* economicamente vantaggiosa per la produzione di piccoli lotti, parti di ricambio, prototipi funzionali e parti con elevata complessità geometrica.

- **Personalizzazione e materiali avanzati:** possibilità di personalizzare ogni singolo pezzo senza costi aggiuntivi e di sviluppare microstrutture specifiche o gradienti di materiale (*Functionally Graded Materials*) in base all'applicazione finale.

Tuttavia, l'adozione della tecnologia, specialmente per la produzione di componenti critici (*safety-critical*), è tuttora ostacolata da diverse sfide di natura tecnologica ed economica.

In primo luogo, la natura stratificata del processo introduce limitazioni geometriche intrinseche, come il cosiddetto "*stair-stepping effect*", che compromette la qualità della finitura superficiale e il rispetto delle tolleranze dimensionali, rendendo spesso indispensabili lavorazioni post processo, quali ripresa CNC o trattamenti di finitura. A ciò si aggiunge una marcata anisotropia delle proprietà meccaniche, che risultano tipicamente inferiori lungo l'asse di crescita (Z) rispetto al piano di costruzione (X-Y), unita alla presenza di porosità residua, che può agire come sito di innesco per cricche, limitando la vita operativa del componente.

Sul fronte industriale, per volumi di produzione elevati, i processi tradizionali come lo stampaggio e la fusione mantengono ancora una maggiore efficienza in termini di costi e tempistiche, però l'ulteriore ottimizzazione futura dei processi

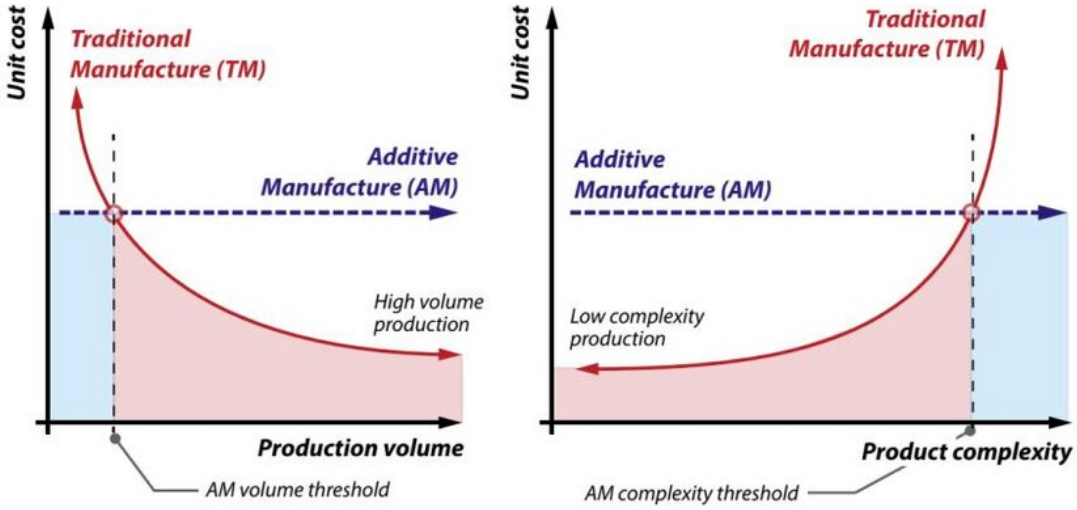

Figura 2.2: Grafici costo-volume e costo-complessità AM e TM [5]

e l'abbassamento dei prezzi potrebbe favorire l'inserimento dell'additive manufacturing anche in ambito industriale massivo. Infine, la variabilità del processo e l'assenza di standard consolidati rendono la qualifica e la certificazione dei componenti prodotti tramite manifattura additiva un percorso complesso, rappresentando una barriera all'ingresso significativa specialmente nel settore aeronautico, dove i requisiti sono stringenti.

2.2 Fused Deposition Modeling (FDM)

Il *Fused Deposition Modeling* (FDM), noto anche come *Fused Filament Fabrication* (FFF), è una tecnologia di additive manufacturing che rientra nella categoria *Material Extrusion*.

Il principio fondamentale del processo consiste nella deposizione selettiva di un polimero termoplastico (che può contenere anche polveri di materiale ceramico o metallico) in forma di filamento tramite fusione ed estrusione attraverso un ugello di diametro calibrato, per costruire la geometria finale strato su strato, come mostrato in Figura 2.3.

Il sistema FDM gestisce il materiale attraverso un ciclo termico che lo porta dallo stato solido (filamento in bobina) a uno stato fluido viscoso (all'interno dell'estrusore). Una volta deposto sulla piattaforma di stampa, il materiale ritorna allo stato solido, anche se lo strato appena stampato subisce un ulteriore riscaldamento dovuto dal successivo passaggio dell'estrusore per la stesura del layer successivo.

L'architettura della macchina può variare significativamente in base ai vincoli cinematici e di precisione:

- **Cartesiana:** configurazione classica in cui la testa di stampa e il piatto si muovono lungo assi ortogonali X, Y e Z indipendenti. Tipologia più diffusa e tipica delle soluzioni low-cost.
- **CoreXY:** ha una cinematica più complessa, dove i motori muovono la testa tramite delle cinghie, riducendo le masse in movimento e permettendo accelerazioni maggiori.
- **Delta:** utilizza tre bracci paralleli collegati a giunti universali, dunque è ideale per sviluppi verticali e alte velocità, ma con una risoluzione variabile.

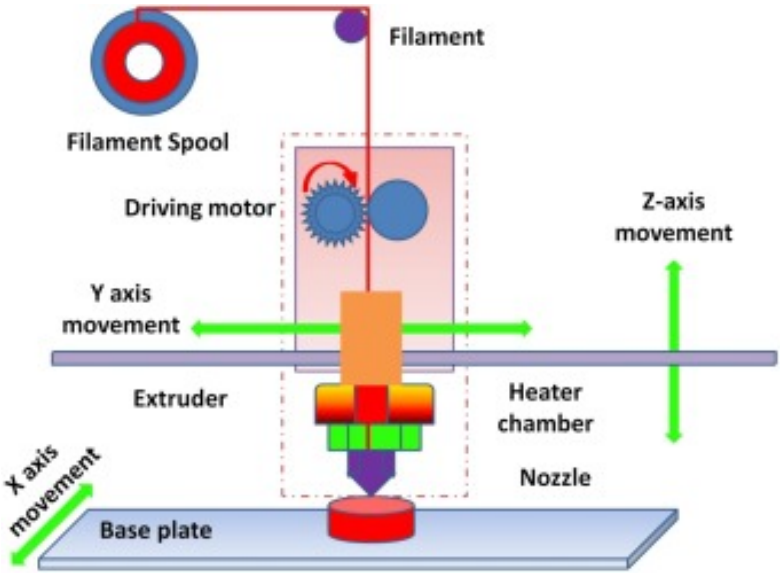

Figura 2.3: Schema di funzionamento FDM [6]

Ulteriore distinzione importante delle stampanti FDM riguarda il posizionamento del motore di trascinamento del filamento rispetto all'ugello riscaldato.

Nel sistema **Direct Drive**, il motore è montato direttamente sulla testa di stampa, sopra l'ugello. Questo minimizza la distanza tra il punto di spinta e la zona di fusione, garantendo un controllo reattivo dell'estrusione e facilitando la stampa di materiali flessibili o fragili. Tuttavia, la massa aggiuntiva del motore sulla testa aumenta l'inerzia, limitando le accelerazioni massime e dunqua la rapidità di stampa complessiva.

Nel sistema **Bowden** invece, il motore è fissato al telaio della stampante e spinge il filamento attraverso un tubo in PTFE (tubo Bowden) fino alla testa di

stampa. Questo riduce drasticamente la massa in movimento, permettendo velocità di stampa superiori. Tuttavia, l'attrito del filamento nel tubo rende difficile il controllo preciso e la stampa di materiali elastici, che tendono a flettersi o bloccarsi all'interno del tubo guida.

2.2.1 Reologia del polimero

Dato che il materiale stampato, sia "puro" che come "*carrier*" di polveri di altri materiali, è un polimero termoplastico e va incontro ad una notevole variazione di temperatura per cambiare il suo stato fisico e permettere l'estrusione, è fondamentale capire il suo comportamento al variare della temperatura stessa.

Come rappresentato in Figura 2.4, sotto la T_g (temperatura di transizione vetrosa), il polimero è rigido e fragile. È essenziale che il filamento rimanga in questo stato prima di entrare nell'ugello, per trasmettere efficacemente la forza di spinta del motore di movimentazione. Tra la T_g e la T_f (temperatura di fusione), il materiale assume un comportamento "gommoso": in questa fase la rigidezza crolla e il materiale diventa deformabile ma non ancora fluido. Superata infine la temperatura di scorrimento, la viscosità diminuisce drasticamente permettendo l'estrusione.

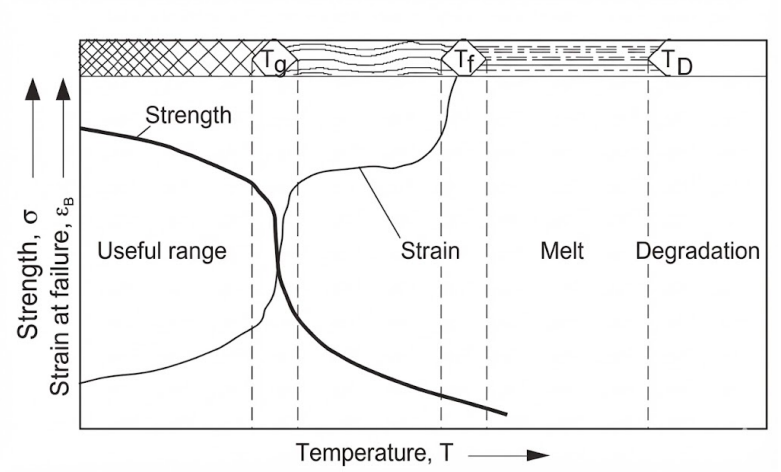

Figura 2.4: Variazione di resistenza e deformazione di un polimero termoplastico amorfo al variare della temperatura

È fondamentale dunque monitorare il gradiente termico all'interno dell'estrusore, poichè se il calore risale verso l'alto, il filamento si ammorbidisce prematuramente nella zona fredda, espandendosi e causando potenzialmente un bloccaggio dell'ugello. Inoltre, in condizioni nominali, all'uscita dell'ugello si manifesta un fenomeno viscoelastico noto come "**die swell"**, illustrato in Figura 2.5. Durante il passaggio

forzato attraverso la riduzione di sezione dell'ugello, le catene polimeriche vengono compresse e allineate, accumulando energia elastica. Appena il materiale esce in atmosfera libera, gli stress si rilassano e il filamento recupera parte della sua forma originale, espandendosi radialmente. Il diametro del filamento depositato (D) risulta quindi maggiore del diametro dell'ugello (D_0), con un rapporto D/D_0 che può variare tipicamente tra 1.05 e 1.30 a seconda del materiale e della velocità di taglio [7].

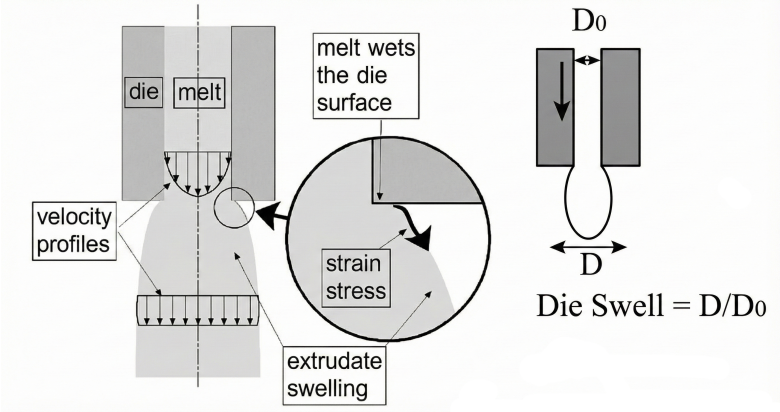

Figura 2.5: Die swell [8]

2.2.2 Parametri di processo

L'ottenimento di una stampa di qualità, caratterizzata da una microstruttura ottimale, una bassa porosità residua ed una elevata finitura superficiale, è funzione dell'ottimizzazione dei principali parametri di processo, di seguito elencati:

- Caratteristiche del materiale
- Diametro dell'ugello
- Temperatura di stampa
- Velocità di stampa
- Pressione del materiale nella camera di liquefazione
- Distanza ugello - letto di stampa
- Spessore layer
- Temperatura della parte già stampata

In merito allo svolgimento del processo senza problemi ed interruzioni, una volta selezionato il materiale di feed con le sue determinate caratteristiche fisiche, è necessario scegliere la dimensione dell'ugello a disposizione per settare gli altri parametri. Il diametro dell'ugello determina la risoluzione nel piano XY e l'altezza minima del layer stampabile:

- **Ugelli con diametro ridotto** (< 0.4 **mm**)**:** sono essenziali per dettagli fini e angoli vivi, ma la pressione di estrusione necessaria ha una relazione inversamente proporzionale con il raggio dell'ugello, dunque richiedono forze di spinta molto elevate, aumentando il rischio di *buckling*.
- **Ugelli con diametro maggiore** (> 0.6 **mm**)**:** riducono la pressione di estrusione e permettono flussi volumetrici elevati, ideali per parti strutturali grandi dove la finitura superficiale è secondaria.

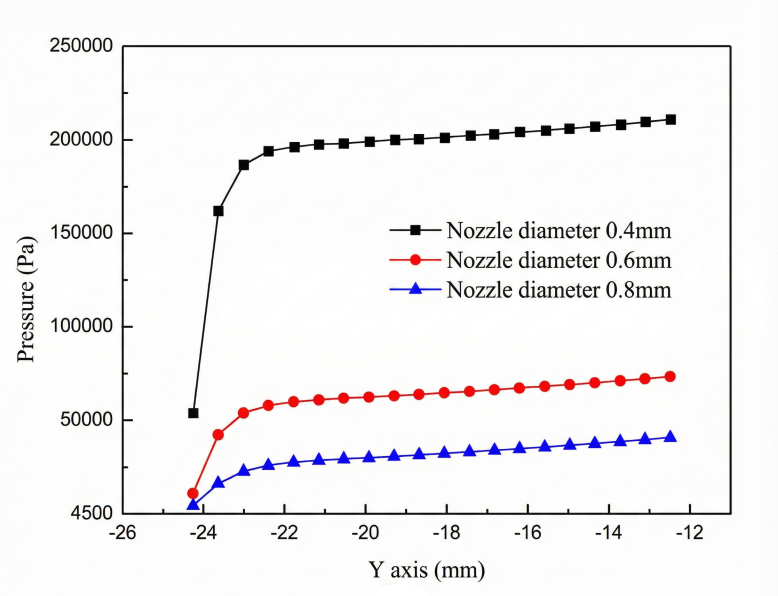

Figura 2.6: Pressione di stampa in funzione del diametro dell'ugello

A tal punto, un processo ottimale è frutto di un *trade-off* tra pressione, velocità e temperatura di stampa.

Temperatura di estrusione (T_E)

Un aumento di T_E riduce la viscosità, permettendo al materiale di fluire con minor resistenza. Questo ha un duplice effetto positivo: riduce la pressione necessaria per

l'estrusione e fornisce maggiore energia termica per la fusione tra layer adiacenti (bonding). Tuttavia, superare la temperatura di stabilità termica (T_D in Figura 2.4) porta alla degradazione delle catene polimeriche, con conseguente infragilimento del pezzo e cambio di colore. Inoltre, un materiale troppo fluido cola per gravità ("*oozing*"), rovinando la finitura superficiale.

Feed rate e buckling

Il *Feed Rate* è la velocità [mm/s] con cui il filamento viene spinto nell'estrusore. Questo parametro è limitato fisicamente dalla resistenza a compressione del filamento stesso, in quanto durante il processo questo è assimilabile ad un'asta caricata in punta: se la forza necessaria per vincere la viscosità del fuso (per garantire un determinato feed rate) supera il carico critico, il filamento subisce il fenomeno di *buckling*, come rappresentato in Figura 2.7. Il filamento si flette nello spazio tra i rulli di trascinamento e l'ingresso del *liquifier*, rendendo impossibile l'estrusione.

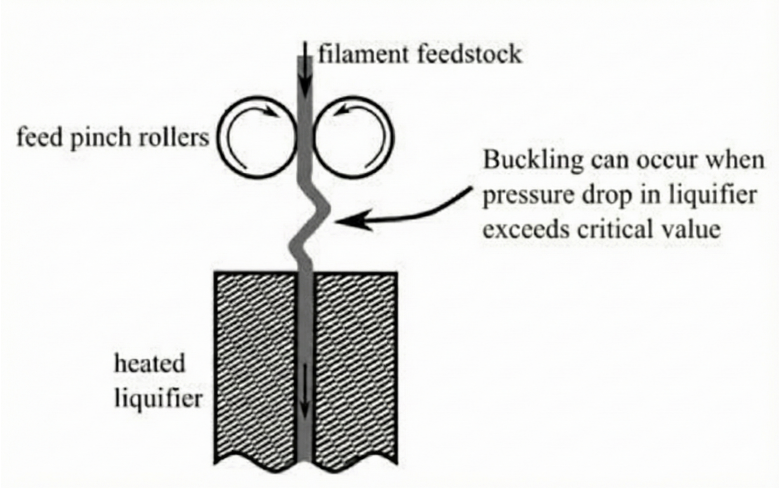

Figura 2.7: Buckling del filamento [7]

Le varie combinazioni di questi parametri comportano una differente deposizione del materiale sul substrato. In Figura 2.8 sono rappresentate delle casistiche, dove:

- **D**: diametro dell'ugello
- **g**: distanza ugello - sublayer
- **U**: velocità in uscita dall'ugello
- **V**: velocità del substrato

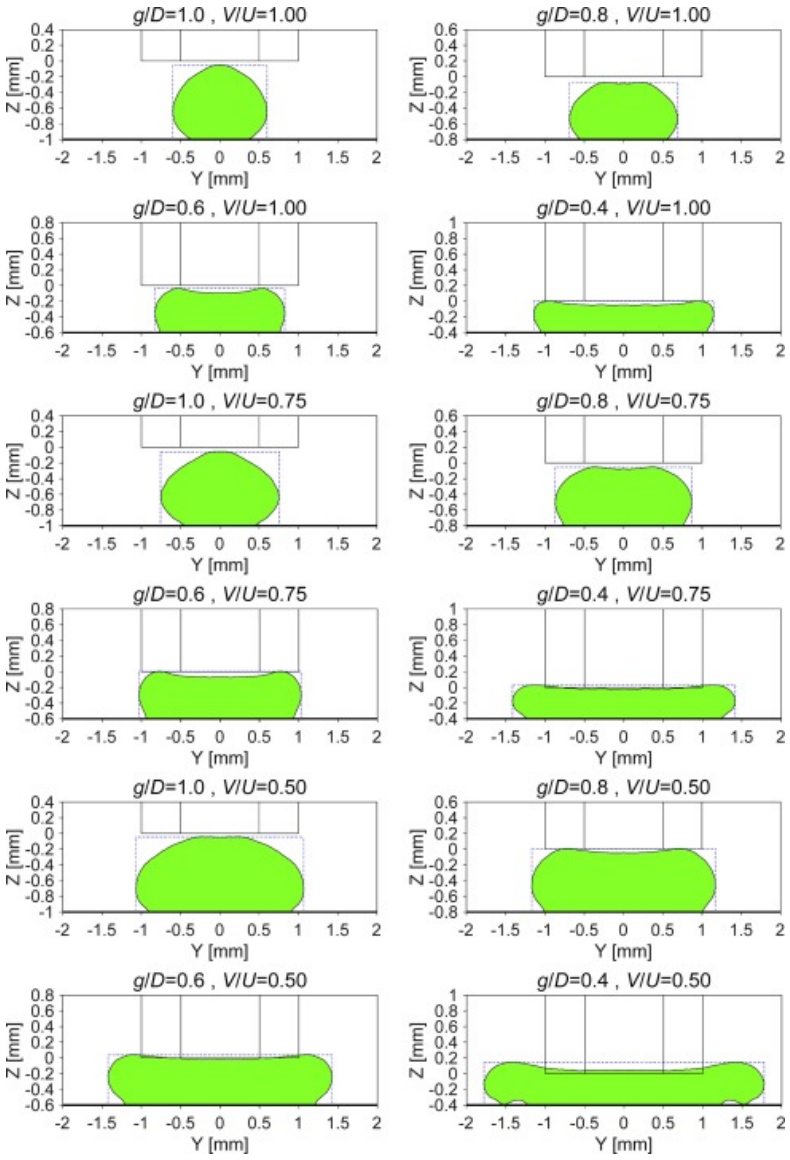

Figura 2.8: Effetto dei parametri di stampa [9]

Strategie di raffreddamento

Il raffreddamento, gestito dalle ventole sull'ugello, controlla la cristallizzazione e la transizione vetrosa del materiale depositato. Un raffreddamento rapido congela la geometria, permettendo di realizzare parti parzialmente "auto-sostenenti", riducendo dunque la quantità di supporti necessari. Tuttavia, un raffreddamento immediato riduce la compenetrazione delle catene polimeriche all'interfaccia tra i layer, risultando in un legame più debole e favorendo una futura delaminazione. Al

contrario, ridurre la velocità o spegnere le ventole mantiene l'interfaccia inter-layer a temperatura più elevata più a lungo, favorendo la diffusione e la coalescenza, che incrementa la resistenza meccanica, ma ciò può ridurre il livello di dettaglio superficiale del pezzo stampato.

2.2.3 Difetti e proprietà meccaniche

La natura discreta della deposizione FDM genera una struttura interna caratterizzata da vuoti e porosità. A causa della sezione trasversale ellittica del materiale depositato, non è possibile ottenere un riempimento volumetrico del 100%, bensì ci saranno sempre dei vuoti a forma variabile nelle zone di contatto tra i filamenti adiacenti.

Studi sperimentali dimostrano che la forma e la dimensione di questi vuoti dipendono dai parametri di processo: temperature più alte e raffreddamento minore tendono a ridurre la dimensione dei vuoti, rendendoli più tondeggianti e meno acuti, riducendo così l'effetto di concentrazione degli sforzi ("*notch effect*") come mostrato in Figura 2.9 [10].

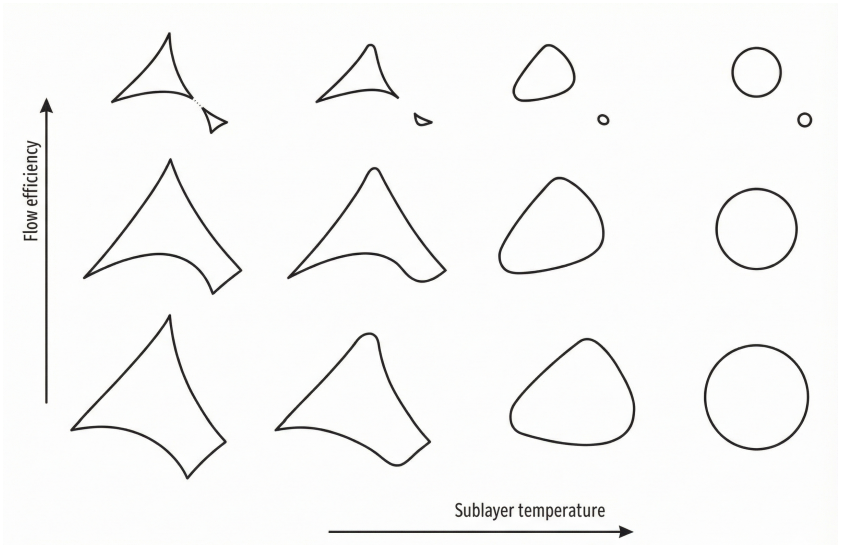

Figura 2.9: Forma e dimensione dei pori in funzione dei parametri di processo

2.2.4 Strategia di riempimento ed anisotropia

Ulteriori parametri di stampa fondamentali per le caratteristiche meccaniche, le modalità di rottura e la finitura superficiale sono l'orientamento del pezzo e la strategia di riempimento. Questo in quanto il risultato strutturale generico della

stampa FDM è un materiale ortotropo. La resistenza a trazione lungo l'asse di crescita (Z) è drasticamente inferiore rispetto alla resistenza lungo la direzione trasversale (X-Y). La rottura lungo Z è di tipo coesivo tra i layer (*delaminazione*), mentre lungo X/Y è determinata dalla resistenza a trazione del polimero stesso. Per mitigare questi effetti, la strategia di deposizione ("raster orientation") è fondamentale: questa consiste nella scelta di un determinato percorso della testa di deposizione per il singolo layer, solitamente suddiviso tra degli strati perimetrali paralleli tra di loro ("wall") e il successivo riempimento interno. Orientamenti incrociati (es. $\pm 45°$) nel riempimento interno aiutano a rendere le proprietà più isotrope nel piano, mentre la configurazione "upright" (pezzo stampato in verticale) è sempre la più critica per carichi di trazione o flessione. Inoltre, nel caso in cui il pezzo presenti un'inclinazione eccessiva rispetto al piatto di stampa, saranno necessari dei supporti per reggere il materiale.

Capitolo 3

Debinding e sinterizzazione

La fabbricazione additiva di materiali metallici e/o ceramici tramite processo FDM è caratterizzata da fasi di post-processing del pezzo stampato fondamentali: il *debinding* e la *sinterizzazione*.
Il componente appena stampato, tecnicamente definito **"green body"**, è un composito costituito da una matrice polimerica (legante o *binder*) che incapsula particelle funzionali di metallo o ceramica. La trasformazione di questo "precursore" in un componente strutturale denso richiede un ciclo termochimico suddiviso nelle precedentemente citate fasi di rimozione del legante (debinding) e densificazione (sinterizzazione).

3.0.1 Debinding: dal green al brown body

La rimozione del sistema legante è una fase critica per l'integrità geometrica del componente. I *binder* sono formulati con una frazione polimerica solubile, che rappresenta generalmente una porzione significativa del volume totale, ed una componente insolubile, definita *backbone* (solitamente poliolefine o cere alto-fondenti), responsabile del mantenimento dell'integrità geometrica durante l'intero processo [12]. Esso si articola generalmente in due stadi principali:

1. **Debinding primario (chimico):** questa fase iniziale in ambiente liquido mira a rimuovere la componente maggioritaria del legante (tipicamente il 50-90% in volume), lasciando intatto solamente il *backbone* che mantiene la forma del pezzo, e preparando la struttura interna per i successivi trattamenti termici. I solventi maggiormente utilizzati sono acetone, idrocarburi alifatici o acqua.
   Dal punto di vista fisico-chimico, questa fase non comporta reazioni di degradazione molecolare o rottura di legami, bensì si basa su un meccanismo di dissoluzione selettiva controllato dalla cinetica di diffusione. Quando il

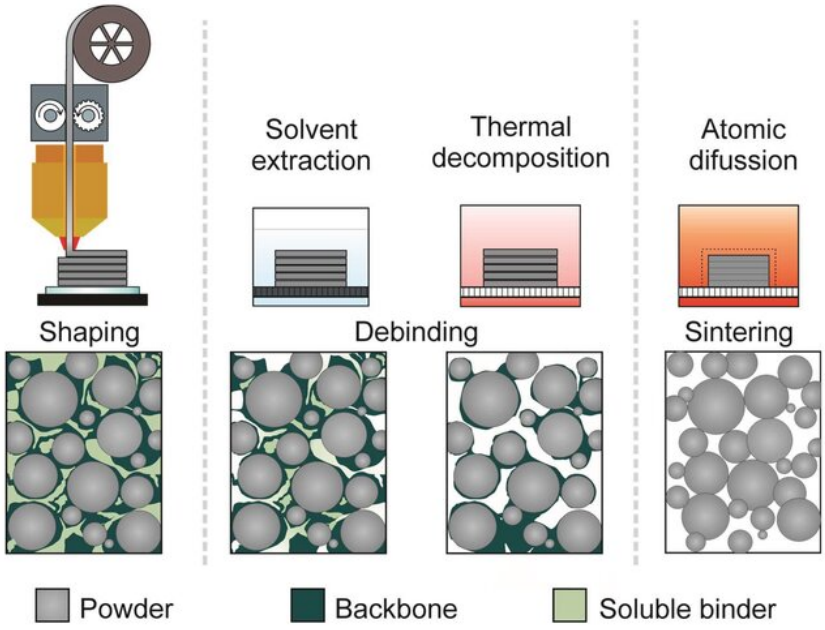

Figura 3.1: Processo di debinding e sintering [11]

componente viene immerso nel bagno solvente specifico, il fluido penetra nella matrice composita e dissolve la componente polimerica. La rimozione progressiva della fase solubile genera microporosità interconnesse, o canali aperti, che si estendono dalla superficie fino all'interno del componente. La creazione di questa permeabilità è l'obiettivo fondamentale del debinding a solvente: tali canali fungono infatti da vie di fuga preferenziali per i prodotti gassosi generati dalla decomposizione termica del *backbone* durante la successiva fase di sinterizzazione, prevenendo l'accumulo di sovrapressioni interne che porterebbero alla formazione di cricche, delaminazioni o rigonfiamenti superficiali [11].
Al termine di questa fase, il componente assume una struttura porosa ma stabile, definita **"brown body"**.

2. **Debinding secondario (termico):** il *brown body* viene sottoposto a un delicato ciclo termico in atmosfera controllata, tipicamente integrato come fase preliminare del ciclo di sinterizzazione stesso. Durante questa rampa di riscaldamento, il legante strutturale residuo subisce un processo di degradazione termica, trasformandosi in composti gassosi che vengono evacuati attraverso la rete di porosità aperta generata nello stadio precedente.

   La natura chimica di questa degradazione dipende strettamente dal materiale in lavorazione e dall'atmosfera presente nella camera termica:

- **Degradazione ossidativa:** impiegata per i materiali ceramici a base ossido, richiede un'atmosfera ricca di ossigeno, in quanto permette una degradazione pulita del polimero, convertendolo interamente in gas volatili senza lasciare residui solidi.
- **Pirolisi:** impiegata obbligatoriamente per la stampa di metalli, i quali subirebbero una fatale ossidazione se trattati in aria. Avviene in atmosfera inerte o riducente, comportando la decomposizione termica del legante in assenza di ossigeno. Questo processo lascia tipicamente un residuo carbonioso solido (*char*) intrappolato nella matrice, il quale deve essere attentamente gestito o eliminato nelle successive fasi ad alta temperatura.

3.0.2 Sinterizzazione

Completata la rimozione del legante, il componente viene portato a temperature elevate (corrispondenti a circa il 70% - 90% della temperatura di fusione del materiale in polvere) per attivare i meccanismi di *diffusione superficiale e volumetrica allo stato solido*. Le particelle di polvere, inizialmente separate, formano "colli" di giunzione e si densificano, spinti dalla riduzione dell'energia libera superficiale (driver del processo) [13].

Durante questa fase si osserva un significativo ritiro volumetrico, che può essere isotropo o anisotropo, che dev'essere compensato preventivamente in fase di design tramite dei fattori di scala. Il risultato finale è un componente metallico o ceramico con densità che possono raggiungere anche il 98% del valore teorico.
Nelle seguenti sezioni vengono analizzati i parametri specifici di sinterizzazione per acciaio inossidabile 316L, zirconia stabilizzata 3Y-TZP ed allumina, con particolare attenzione alle atmosfere richieste e alle compatibilità termiche per la produzione di componenti ibridi.

3.1 Specifiche dei filamenti utilizzati

Per la fase sperimentale sono stati analizzati i filamenti della linea **Zetamix** prodotti da Nanoe [14]. Questi materiali compositi sono progettati per la tecnologia Fused Filament Fabrication (FFF). Condividono tutti la medesima base polimerica costituita da una miscela di poliolefine. Questa caratteristica è fondamentale per la stampa multi-materiale, in quanto garantisce la compatibilità chimica e l'adesione all'interfaccia tra i diversi materiali durante la fase di formatura del *green body* e permette di sottoporre i componenti ibridi a un unico ciclo di debinding primario in solvente (acetone) e secondario (termico).

- **Zetamix Stainless Steel 316L** - Filamento caricato con polvere di acciaio inossidabile austenitico 316L. È il materiale strutturale di riferimento, caratterizzato da un elevato carico di polvere in massa ($> 90\%$) che garantisce ottime proprietà meccaniche finali. Il ritiro lineare in fase di sinterizzazione è moderato ($\approx 15\%$), il che lo rende la fase dimensionalmente più stabile nel sistema ibrido.
- **Zetamix Zirconia (3Y-TZP)** - Filamento caricato con polvere di ossido di zirconio (ZrO_2) stabilizzato con il 3% molare di ittria (Y_2O_3). Viene impiegato per le sezioni funzionali che richiedono isolamento termico o resistenza all'usura. Presenta un ritiro lineare significativamente superiore all'acciaio ($\approx 21.5\%$), fattore critico per la gestione degli stress residui.
- **Zetamix Alumina** - Filamento caricato con polvere di allumina (Al_2O_3). Presenta ottime proprietà di isolamento elettrico e trasparenza RF. È il materiale più critico del set: oltre a richiedere le temperature di sinterizzazione più elevate, presenta il ritiro volumetrico più marcato ($\approx 23\%$ lineare in Z), creando le maggiori sfide di compatibilità con il substrato metallico.

Figura 3.2: Zetamix SS316L

Figura 3.3: Zetamix Zirconia

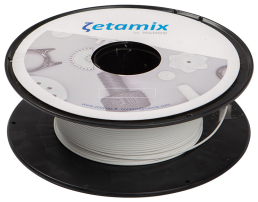

Figura 3.4: Zetamix Allumina

Nella Tabella 3.1 è presente il riassunto delle proprietà dei filamenti e dei parametri di processo raccomandati dal produttore.

3.2 Sinterizzazione dell'acciaio SS316L

La densificazione delle polveri di acciaio inossidabile 316L non è governata esclusivamente dalla cinetica di diffusione allo stato solido, ma è fortemente influenzata dalla termodinamica di superficie, composta da uno strato di ossidi di Cromo (Cr_2O_3) e, in misura minore, di ferro e manganese [15].

Tale strato funge da barriera fisica e chimica alla formazione dei colli di sinterizzazione: affinché la diffusione atomica possa avere luogo, è necessario che l'ossido superficiale venga rimosso o destabilizzato termodinamicamente prima o durante le

Parametro	**SS316L**	**Alumina (Al_2O_3)**	**White Zirconia (ZrO_2·Y_2O_3)**
Proprietà e composizione del materiale			
Binding proportion (vol) %	40	55	50
Binding proportion (mass) %	8	24.5	14
Material proprtion (vol) %	60	45	50
Material proprtion (mass) %	92	75.5	86
Specific gravity [g·cm^3]	5.2	2.5	3.5
Moisture Absorption, 7 days [%]	<0.3%	<0.3%	<0.3%
Parametri di stampa e debinding			
Printing temperature	120-130	170-180	180
Mass Flow Rate [g/10min]	24	200	50
Melt Volume Rate [cm^3/10(min)]	5	80	14
Solvant debinding	Acetone at 40°C	Acetone	Acetone
Processo di sinterizzazione e ritiro			
Sintering temperature	1350°C, H_2/Ar	1550°C aria	1475°C aria
Shrinkage	x,y=15.4% ±1% z=14.7% ±1%	x,y=20.8 ±1% z=23.2% ±1%	x,y,z=21.5 ±1%
Proprietà finali (post-sinterizzazione)			
Density	>90%	98-99%	98-99%
Shore D hardness	-	40	45
Dielectric constant	-	9 ± 0.5	32 ± 0.5
Loss tangent	-	1.1×10^{-3}	1.1×10^{-3}
Hardness (Hv_{10}) [GPa]	-	19	10
Bending strength [MPa]	-	200 - 500	400 - 1000

Tabella 3.1: Confronto materiali Zetamix

fasi iniziali del plateau di alta temperatura. Per l'ossido di cromo, la reazione di equilibrio di formazione/dissociazione è:

$$\frac{4}{3}\mathrm{Cr}_{(s)} + \mathrm{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \frac{2}{3}\mathrm{Cr}_2\mathrm{O}_{3(s)} \tag{3.1}$$

La gestione dell'atmosfera di processo (vuoto o gas inerte) determina il meccanismo con cui tale barriera viene superata.

Sinterizzazione in vuoto (*vacuum sintering*)

L'utilizzo del vuoto rappresenta un potente strumento termodinamico. Riducendo la pressione totale della camera, si abbassa drasticamente la pressione parziale di ossigeno, favorendo la decomposizione degli ossidi meno stabili.

Inoltre, per leghe ad alto contenuto di Cromo come il 316L (16-18% Cr), la sinterizzazione in alto vuoto presenta una criticità fondamentale legata alla tensione di vapore degli elementi di lega. Ad alte temperature ($T > 1100°\mathrm{C}$), la tensione di vapore del cromo e del manganese può superare la pressione residua nella camera a vuoto: questo porta al fenomeno dell'evaporazione selettiva (o sublimazione) del metallo dalla superficie del componente [16]. L'evaporazione del cromo può comportare la compromissione della resistenza alla corrosione e la possibile contaminazione delle pareti del forno.

Sinterizzazione in gas inerte

L'impiego di un gas inerte come l'Argon, il quale non partecipa alle reazioni di ossido-riduzione, permette di abbassare la concentrazione locale di ossigeno attorno al pezzo, prevenendo l'ulteriore ossidazione durante il riscaldamento.

A differenza del vuoto o dell'idrogeno, l'Argon puro non possiede un potenziale attivo di riduzione degli ossidi, di conseguenza, se la polvere di partenza presenta un elevato contenuto di ossigeno, la sinterizzazione in Argon puro può risultare in una microstruttura con ossidi intrappolati ai bordi di grano, che limitano la tenacità e la densità finale raggiungibile [17]. Un vantaggio dell'Argon rispetto al vuoto risiede nel trasferimento termico: la presenza di gas consente il trasporto di calore per convezione, garantendo un riscaldamento più uniforme del componente rispetto al solo irraggiamento tipico del vuoto.

3.3 Sinterizzazione dell'allumina ($\mathbf{Al_2O_3}$)

A differenza delle leghe metalliche, dove la priorità è prevenire l'ossidazione superficiale, l'allumina (Al_2O_3) è un ceramico ossidico caratterizzato da un'elevata stabilità termodinamica. Nel contesto specifico della produzione additiva tramite

estrusione, la scelta dell'atmosfera di sinterizzazione è guidata da due fattori critici concorrenti: la rimozione efficiente del legante polimerico (*secondary debinding*) e la solubilità dei gas intrappolati nelle porosità residue.

Sinterizzazione in aria

L'aria rappresenta l'atmosfera di riferimento per la sinterizzazione dell'allumina. La presenza di ossigeno è fondamentale per la gestione del *binder burnout*: i filamenti compositi contengono un'elevata frazione volumetrica di leganti organici che devono essere degradati termicamente per essere evacuati dal componente. In assenza di una pressione parziale di ossigeno sufficiente durante le rampe di riscaldamento, i residui carboniosi rimarrebbero intrappolati nella matrice ceramica, causando difetti strutturali noti come "*black coring*" [18], che compromettono le proprietà dielettriche e meccaniche.

Tuttavia, la sinterizzazione in aria presenta un limite fisico nella fase finale di densificazione: quando i pori si chiudono, intrappolano al loro interno l'atmosfera del forno (Aria $\approx$ 78% N_2, 21% O_2). Mentre l'ossigeno possiede una discreta mobilità diffusionale nel reticolo dell'allumina, l'azoto (N_2) ha una solubilità estremamente bassa. Di conseguenza, a causa del bilanciamento tra la pressione interna del gas e la pressione di sinterizzazione, i pori contenenti azoto non riescono a chiudersi significativamente, limitando la densità finale.

Sinterizzazione in gas inerte (Argon)

L'utilizzo di gas inerti come l'Argon è generalmente sconsigliato per la sinterizzazione dell'allumina. Se un poro si chiude intrappolando Argon, il gas non può diffondere attraverso i bordi di grano verso la superficie esterna [19]. Questo fenomeno porta a una stagnazione della densificazione a valori inferiori rispetto alla sinterizzazione in aria, rendendo impossibile il raggiungimento della piena densità senza l'applicazione di un post processing dedicato, quale ad esempio l'HIP - *Hot Isostatic Pressing*.

Sinterizzazione in vuoto

Il processo in vuoto richiede un controllo rigoroso della temperatura a causa del rischio di dissociazione termica. A temperature elevate ($T > 1500°C$) e in condizioni di alto vuoto, l'allumina può subire una riduzione parziale:

$$Al_2O_{3(s)} \rightleftharpoons 2AlO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \tag{3.2}$$

La perdita di ossigeno genera delle vacanze nel reticolo, che conferiscono al materiale una colorazione grigiastra (*Grey Alumina*) e possono alterare la resistività elettrica e un potenziale infragilimento dovuto alla crescita anomala del grano.

3.4 Sinterizzazione della Zirconia Stabilizzata (3Y-TZP)

Il processo di sinterizzazione della Zirconia è dominato da una complessa termodinamica di fase che lo differenzia radicalmente sia dai metalli che dall'allumina.

3.4.1 Polimorfismo e stabilizzazione di fase

A pressione ambiente, la Zirconia pura esibisce tre forme cristalline (polimorfismo) dipendenti dalla temperatura:

1. **Monoclina (m):** stabile da temperatura ambiente fino a circa 1170°C.
2. **Tetragonale (t):** stabile tra 1170°C e 2370°C.
3. **Cubica (c):** stabile oltre i 2370°C fino al punto di fusione (2715°C).

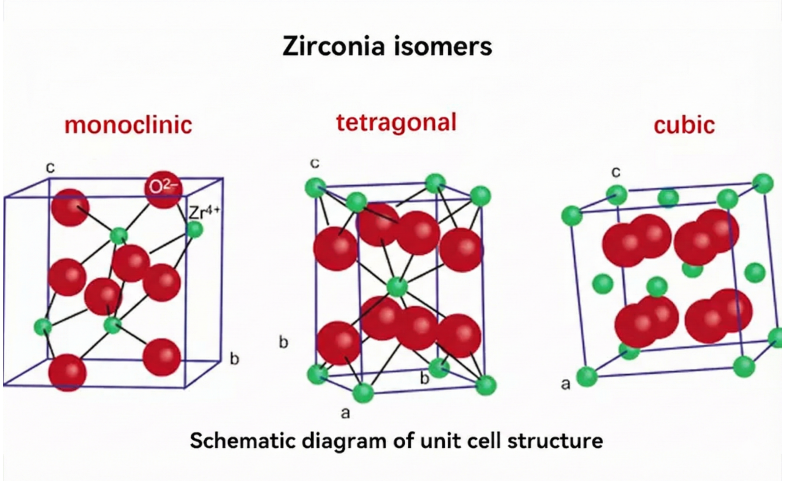

Figura 3.5: Isomeri della Zirconia [20]

La criticità fondamentale risiede nella trasformazione di fase $t \rightarrow m$ durante il raffreddamento post-sinterizzazione. Tale transizione è accompagnata da un'espansione volumetrica compresa tra il 3% e il 5% [21]. Se si tentasse di sinterizzare Zirconia pura, il materiale densificherebbe nella fase tetragonale ad alta temperatura ($T_{sint} \approx 1450$°C), ma durante il raffreddamento, attorno ai $900 - 1000$°C, l'espansione volumetrica associata al ritorno alla fase monoclina genererebbe stress interni superiori alla resistenza a rottura del materiale, portando alla disintegrazione del componente.

Stabilizzazione chimica (drogaggio)

Per inibire questa trasformazione distruttiva, la Zirconia viene "stabilizzata" tramite l'aggiunta di ossidi droganti, tipicamente Ittria (Y_2O_3). Nel contesto della manifattura additiva, il materiale standard è la **3Y-TZP** (*3% mol Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal*).

Il meccanismo chimico si basa sulla sostituzione cationica: gli ioni Y^{3+} (valenza +3) sostituiscono gli ioni Zr^{4+} (valenza +4) nel reticolo cristallino. Per mantenere l'elettroneutralità, il reticolo genera vacanze di ossigeno ($V_O^{\bullet\bullet}$) [22]:

$$Y_2O_3 \xrightarrow{ZrO_2} 2Y'_{Zr} + 3O_O^{\times} + V_O^{\bullet\bullet} \tag{3.3}$$

Queste vacanze di ossigeno stabilizzano la fase tetragonale metastabile anche a temperatura ambiente, permettendo di ottenere componenti integri e densi.

Meccanica della frattura: *transformation toughening*

La Zirconia 3Y-TZP possiede un meccanismo unico di "autoriparazione" meccanica noto come *Transformation Toughening* (tenacizzazione per trasformazione di fase). Poiché la fase tetragonale a temperatura ambiente è metastabile, l'energia elastica associata all'avanzamento di una cricca è sufficiente per innescare localmente la trasformazione $t \rightarrow m$. L'espansione volumetrica associata alla formazione dei grani monoclini sulla punta della cricca genera un campo di stress compressivo che "chiude" la cricca stessa, impedendone la propagazione [23]. Questo fenomeno conferisce alla Zirconia valori di tenacità (K_{IC}) fino a $10 - 12\,\mathrm{MPa}\sqrt{m}$, contro i $3 - 4\,\mathrm{MPa}\sqrt{m}$ dell'allumina [24].

3.4.2 Effetto dell'atmosfera di sinterizzazione

Analogamente all'allumina, nel processo FDM, la rimozione del legante polimerico impone vincoli sull'atmosfera utilizzata.

Sinterizzazione in aria

L'aria è l'atmosfera preferenziale per la Zirconia, in quanto l'ossigeno è necessario per la combustione dei residui carboniosi del binder, ed inoltre preserva la stechiometria ZrO_2, garantendo il tipico colore bianco e le proprietà isolanti.

Problemi con vuoto e atmosfere riducenti

A differenza dei metalli, la sinterizzazione della Zirconia in vuoto spinto o in atmosfere riducenti (H_2, Ar) ad alte temperature è problematica a causa della mobilità ionica dell'ossigeno nel reticolo. In queste condizioni, l'ossigeno tende

a diffondere fuori dal cristallo, creando una zirconia "sotto-stechiometrica" [25]. Questo fenomeno causa un evidente annerimento del materiale e può indurre tensioni residue. È prassi comune, qualora si utilizzi il vuoto o l'HIP (*Hot Isostatic Pressing*), eseguire un successivo ciclo di ricottura in aria (*re-oxidation annealing*) per ripristinare la stechiometria e il colore bianco.

3.5 Co-sintering di 316L e Zirconia

La realizzazione di componenti ibridi costituiti da acciaio inossidabile 316L e zirconia stabilizzata (3Y-TZP) tramite processo FFF rappresenta una frontiera tecnologica complessa. Sebbene l'uso di filamenti caricati permetta la formazione simultanea dei *green body*, le fasi successive di debinding e sinterizzazione presentano sfide termodinamiche e fisiche contrastanti. Di seguito si analizzano le principali problematiche di processo e le potenzialità funzionali del composito finale.

3.5.1 Incompatibilità dimensionale (ritiro differenziale)

La problematica principale nel co-sintering di 316L e Zirconia risiede nella drastica differenza di comportamento volumetrico durante la densificazione. L'analisi dei parametri tecnici dei materiali forniti dal produttore (Tabella 3.1), evidenzia un *mismatch* dimensionale critico:

- **Acciaio 316L:** il ritiro lineare dichiarato è pari a circa il 15.4% nel piano XY e 14.7% lungo l'asse Z.
- **Zirconia (3Y-TZP):** il ritiro lineare è significativamente superiore, attestandosi al $21.5\% \pm 1\%$.

Questo differenziale genera tensioni residue elevate all'interfaccia tra i due materiali durante il ciclo termico. Poiché la componente ceramica si contrae più rapidamente e in misura maggiore rispetto a quella metallica, l'acciaio viene posto in uno stato di compressione, mentre la zirconia subisce trazione. Data la natura fragile del ceramico, tale stato tensionale porta frequentemente a delaminazione dell'interfaccia, distorsioni geometriche (*warping*) o innesco di cricche.

3.5.2 Conflitto delle atmosfere di sinterizzazione

La scelta dell'atmosfera di processo impone un severo compromesso termodinamico, poiché i due materiali richiedono condizioni opposte per raggiungere la densità teorica ottimale:

- **Aria:** rappresenta l'atmosfera standard per la Zirconia, necessaria per preservarne la stechiometria (ZrO_2) e garantire la combustione completa dei residui del legante. Tuttavia, l'esposizione del 316L all'aria ad alte temperature causa la rapida ossidazione del cromo (Cr_2O_3), degradando irreversibilmente il metallo. L'uso dell'aria è pertanto precluso.
- **Vuoto:** favorisce la densificazione eliminando i gas intrappolati, ma a temperature elevate ($> 1300°C$) provoca l'evaporazione selettiva di elementi di lega dell'acciaio (cromo, manganese) e la contemporanea riduzione parziale della zirconia (ZrO_{2-x}), con conseguente perdita di ossigeno reticolare e annerimento del componente.
- **Miscela Argon/Idrogeno:** è la miscela raccomandata per il 316L, in quanto l'idrogeno funge da agente riducente proteggendo l'acciaio dall'ossidazione. Pur essendo l'unica scelta praticabile per preservare la fase strutturale metallica, comporta effetti collaterali sulla zirconia: la rimozione del *binder* risulta incompleta (lasciando residui carboniosi) e il ceramico subisce un'alterazione cromatica e meccanica dovuta alla parziale riduzione.

Atmosfera	**Vantaggi**	**Svantaggi e Rischi**
Aria	Ideale per la Zirconia (debinding completo, stechiometria preservata).	**316L**: ossidazione del metallo (Cr_2O_3) - degrado proprietà.
Vuoto	Favorisce la densificazione rimuovendo i gas dai pori.	**316L**: Evaporazione selettiva di Cr e Mn. **Zirconia**: Riduzione parziale (ZrO_{2-x}) e annerimento.
Ar/H_2	Essenziale per il 316L: protegge dall'ossidazione e riduce gli ossidi superficiali.	**Zirconia**: Rimozione incompleta del binder e alterazione cromatica per perdita di ossigeno.

Tabella 3.2: Impatto delle atmosfere di sinterizzazione sul sistema 316L-Zirconia

3.5.3 Compromesso sul ciclo termico

Oltre all'atmosfera, si rileva un'incompatibilità nelle temperature di picco. La zirconia richiede 1475°C per 2 ore per la piena densificazione, mentre il 316L tollera un massimo di 1350°C. La strategia di co-sintering deve necessariamente essere

vincolata dalla stabilità termica della fase metallica, limitando la temperatura massima a $1350 - 1360°C$, per rimanere al di sotto della temperatura di *solidus* del metallo, compresa tra i $1370 - 1400°C$. Per compensare parzialmente questo deficit termico della Zirconia (esposta ad una temperatura di sinterizzazione al di sotto di oltre 100°C rispetto allo standard), è necessario incrementare il tempo di mantenimento (*dwell time*) per favorire i meccanismi di diffusione allo stato solido, accettando comunque una maggiore porosità residua nella fase ceramica.

3.5.4 Vantaggi e potenziali applicazioni del composito 316L-Zirconia

Nonostante le gravose sfide di processo, la realizzazione di un componente ibrido metallo-ceramico offre vantaggi ingegneristici unici, integrando la tenacità strutturale del metallo con la refrattarietà e resistenza all'usura del ceramico.

Barriere termiche strutturali

La bassissima conducibilità termica della zirconia ($\approx 2\,W/mK$) la rende un eccellente isolante termico ad alte prestazioni. La co-sinterizzazione con l'acciaio 316L permette di realizzare componenti ibridi — come ad esempio ugelli di scarico o rivestimenti di camere di combustione — in cui la faccia ceramica è esposta direttamente all'erosione e all'estremo calore dei gas ad alta velocità. Al contempo, il *core* o la flangia in acciaio garantisce la duttilità e la resistenza a fatica necessarie per l'assemblaggio e la saldatura strutturale del componente al resto del velivolo, prevenendo le rotture catastrofiche tipiche dei ceramici monolitici.

Celle a combustibile ad ossido solido (*SOFC*)

Un'applicazione di frontiera per questo composito riguarda la manifattura di celle SOFC, dispositivi elettrochimici ad elevata efficienza. In questi sistemi, la Zirconia funge da elettrolita solido grazie alla sua peculiare capacità di condurre ioni ossigeno ad alte temperature, mentre l'acciaio inossidabile viene tipicamente impiegato per gli interconnettori bipolari. La formatura additiva e la successiva co-sinterizzazione permetterebbero di produrre *stack* monolitici direttamente integrati, eliminando la necessità di utilizzare fragili sigillanti in vetro-ceramica e risolvendo alla radice i noti problemi di delaminazione e fuga di gas all'interfaccia tra gli strati.

3.6 Co-sintering di 316L ed Allumina

La combinazione di acciaio inossidabile 316L e Allumina (Al_2O_3) rappresenta l'accoppiamento ideale per applicazioni che richiedono l'integrazione di conduttori

strutturali e isolanti dielettrici ad alta rigidità. Tuttavia, l'analisi dei parametri di processo dei filamenti commerciali evidenzia incompatibilità termodinamiche e dimensionali ancora più severe rispetto al caso della Zirconia.

3.6.1 Incompatibilità termica e rischio di fusione

Il principale ostacolo risiede nel drastico divario tra le temperature ottimali di densificazione dei due materiali, che in questo caso supera ampiamente i 200°C. Mentre l'acciaio 316L condivide il medesimo limite termico analizzato in precedenza (1350°C), il *datasheet* dell'Allumina impone un ciclo di sinterizzazione a ben 1550°C per raggiungere la piena densità.

Questo scenario configura un conflitto estremo: impostando la temperatura a 1350°C per salvare l'acciaio, l'allumina rimarrebbe in uno stato di severa sotto-sinterizzazione, con un'altissima porosità e una scarsissima coesione. Viceversa, raggiungendo i 1550°C necessari per l'allumina, la fase metallica supererebbe ampiamente la propria temperatura di *solidus*. La fusione massiva dell'acciaio non comporterebbe solo una deformazione visco-plastica del componente (*slumping*), ma altererebbe l'intera termofisica del processo: il metallo liquido, spinto dalle forze capillari, si infiltrerebbe nella matrice ceramica ancora porosa, distruggendo del tutto la macro-interfaccia progettata. Inoltre, la successiva transizione liquido-solido in fase di raffreddamento genererebbe ritiri volumetrici eccessivi, causa di stress fatali e cricche macroscopiche.

3.6.2 Incompatibilità dimensionale (ritiro differenziale)

L'analisi degli *shrinkage rates* rivela il disallineamento più elevato tra tutte le combinazioni possibili con questi filamenti commerciali:

- **316L:** ritiro in Z pari al $14.7\% \pm 1\%$.
- **Allumina:** ritiro in Z pari al $23.2\% \pm 1\%$.

Un tale differenziale di ritiro è strutturalmente insostenibile per un'interfaccia planare continua. Durante la fase intermedia del raffreddamento, l'acciaio vincola la maggiore contrazione della ceramica. Questo genera uno stato di tensione nell'allumina che ne supera il carico di rottura, portando a delaminazione totale dell'interfaccia o a profonde cricche trasversali nell'inserto ceramico.

3.6.3 Conflitto delle atmosfere di sinterizzazione

Parallelamente al divario termico, il sistema 316L-Allumina ripropone il severo compromesso termodinamico legato all'atmosfera di processo. Sebbene l'allumina

sia termodinamicamente più stabile della zirconia ad alte temperature, le atmosfere compatibili con i due materiali restano diametralmente opposte:

- **Aria:** costituisce l'ambiente naturale e ottimale per l'allumina. La presenza di ossigeno garantisce la degradazione ossidativa (combustione) totale del *binder* polimerico, assicurando che il ceramico mantenga la sua purezza chimica, il caratteristico colore bianco e le massime proprietà dielettriche. Tuttavia, come già discusso, l'aria causa l'ossidazione catastrofica del 316L, rendendo questa via impraticabile.
- **Vuoto:** sebbene favorisca l'estrazione dei gas dalla porosità, a $1300 - 1400°C$ innesca l'evaporazione di elementi di lega dell'acciaio (Cromo). Sul fronte ceramico, pur essendo l'allumina più resistente della zirconia alla riduzione nel vuoto, l'assenza di ossigeno impedisce comunque la combustione dei residui carboniosi, intrappolandoli nella matrice.
- **Miscela Argon/Idrogeno:** necessaria per preservare la struttura e prevenire l'ossidazione della lega metallica, risulta fortemente penalizzante per la fase ceramica. L'atmosfera riducente inibisce il *debinding* termico dell'allumina: il carbonio incombusto rimane intrappolato nei pori chiusi e all'interfaccia dei grani, alterando drasticamente il colore del materiale (che vira verso il grigio scuro o nero) e degradandone parzialmente le proprietà di isolamento elettrico.

Alla luce delle criticità sopra esposte, la realizzazione di un componente ibrido 316L-Allumina tramite manifattura additiva a estrusione e successiva co-sinterizzazione risulta impraticabile. Un ipotetico ciclo termico di compromesso volto a salvaguardare il metallo produrrebbe inevitabilmente una fase ceramica gravemente sotto-sinterizzata, altamente porosa, meccanicamente fragile e contaminata da residui carboniosi. Per tali ragioni, la trattazione e la successiva campagna sperimentale scartano definitivamente l'allumina come materiale candidato. Il focus dell'intero lavoro è pertanto rivolto esclusivamente al sistema *316L - Zirconia (3Y-TZP)*.

Atmosfera	**Vantaggi**	**Svantaggi e Rischi**
Aria	Ideale per l'Allumina (debinding totale, isolamento elettrico massimo, colore bianco puro).	**316L**: ossidazione istantanea ad alta temperatura, distruzione della fase metallica.
Vuoto	Facilita la chiusura dei pori estraendo i gas residui.	**316L**: Evaporazione elementi di lega (Cr). **Allumina**: Mancata combustione del legante, residui di carbonio.
Ar/H_2	Obbligatorio per il 316L: previene l'ossidazione e riduce la superficie del metallo.	**Allumina**: Carbonio intrappolato a causa del mancato debinding ossidativo, annerimento diffuso e degrado dielettrico.

Tabella 3.3: Impatto delle atmosfere di sinterizzazione sul sistema 316L-Allumina

Capitolo 4

Modellazione numerica di sinterizzazione e analisi strutturale

Al fine di prevedere il comportamento macroscopico dei componenti multi-materiale durante il ciclo termico, è stato sviluppato un modello numerico in ambiente *MATLAB* atto a simulare la sinterizzazione e a calcolare la relativa deformazione di una struttura bi-materiale composta da acciaio inossidabile 316L e zirconia (3Y-TZP). Il modello integra la cinetica di densificazione dei singoli materiali con la teoria della trave di Eulero-Bernoulli per stimare la curvatura e la deflessione finale del pezzo, fornendo una base predittiva per la successiva fase di validazione sperimentale.

In particolare si valutano l'evoluzione temporale di densità relativa, il ritiro volumetrico, il modulo elastico ed il coefficiente di espansione termica (CTE) in funzione del profilo di temperatura imposto, gli spostamenti e le deformazioni. Di seguito si descrivono i blocchi logici costitutivi dell'algoritmo.

4.1 Definizione del dominio geometrico, temporale e di temperatura

Si analizza una trave di lunghezza L e larghezza b, caratterizzata da una configurazione bi-layer. La geometria è definita attraverso gli spessori dei singoli strati:

- **Layer metallico (Steel 316L):** spessore t_s, posizionato nella parte inferiore della sezione ($z \in [0, t_s]$).

- **Layer ceramico (Zirconia):** spessore t_z, posizionato superiormente ($z \in [t_s, h_{tot}]$).

Questa ripartizione spaziale permette di calcolare le proprietà inerziali della sezione che variano istante per istante in base al grado di sinterizzazione dei due materiali. Il ciclo di sinterizzazione è discretizzato con un passo di integrazione $\Delta t = 60\,\mathrm{s}$, e la temperatura istantanea $T(t)$ viene ottenuta per interpolazione lineare tra i punti del ciclo termico (rampe di riscaldamento, plateau di mantenimento e raffreddamento), selezionato a partire dai cicli consigliati dal produttore dei filamenti e della stampante o da ipotesi alternative avanzate per ottimizzare la sinterizzazione.

4.2 Database dei materiali

Il modello incorpora un database di proprietà fisiche calibrate sui dati sperimentali dei filamenti Zetamix e sulla letteratura di riferimento. Per i due materiali vengono definiti:

- **Proprietà elastiche di riferimento e modello poroso:**
  - *Modulo di Young teorico* (E_0) del materiale denso a temperatura ambiente;
  - *Coefficiente di Poisson* (ν);
  - *Esponente di porosità* (n_E): parametro che descrive il decadimento del modulo elastico in funzione della densità relativa. Viene inizialmente assunto pari a 3, valore teorico di riferimento per materiali ad elevata porosità interconnessa.
- **Densità iniziale (ρ_0):** calcolata inversamente a partire dal ritiro lineare dichiarato dal produttore, assumendo la conservazione della massa della frazione solida.
- **Parametri cinetici:**
  - *Energia di attivazione* (Q): relativa al meccanismo di diffusione predominante;
  - *Fattore pre-esponenziale* (A): parametro che ingloba la dipendenza dalla dimensione media dei grani (G);
  - *Esponente di densificazione* (n): modella il decadimento asintotico della forza motrice all'approssimarsi della densità teorica.
- **Dipendenza termica:** coefficiente per la riduzione del modulo elastico con la temperatura (a_T - "softening termico") e andamento del coefficiente di espansione termica (CTE) in funzione di valori discreti di temperatura, dai quali l'algoritmo ricava il valore istantaneo ad ogni passo di integrazione tramite interpolazione lineare.

4.3 Equazione cinetica di densificazione

Il cuore del modello di sinterizzazione è l'integrazione numerica dell'equazione differenziale che governa l'evoluzione della densità relativa $\rho(t)$. La velocità di densificazione $\dot{\rho}$ è modellata secondo una legge di potenza, attivata in caso di superamento della temperatura di soglia:

$$\frac{d\rho}{dt} = A \cdot e^{\left(-\frac{Q}{R \cdot T(t)}\right)} \cdot (1-\rho)^{n_{kin}} \tag{4.1}$$

dove R è la costante universale dei gas ed il termine $(1-\rho)^{n_{kin}}$ rappresenta la forza motrice della sinterizzazione, che diminuisce man mano che la densità si avvicina al valore teorico ($\rho \to 1$). L'integrazione è svolta tramite il metodo di Eulero esplicito, con un vincolo di saturazione a $\rho_{max} = 0.9999$.

4.4 Evoluzione delle proprietà fisiche e meccaniche

A ogni step temporale, le proprietà macroscopiche del materiale vengono aggiornate in funzione della densità istantanea $\rho(t)$ e della temperatura $T(t)$.

Modulo elastico (E)

Il modulo di Young evolve seguendo una legge di potenza in funzione della densità relativa e viene corretto da un fattore di "*softening*" termico (f_T):

$$E(t) = E_0 \cdot (\rho(t))^{n_E} \cdot f_T(T) \tag{4.2}$$

dove il fattore è definito come:

$$f_T = 1 - a_T \cdot (T - 20) \tag{4.3}$$

per simulare la riduzione di rigidezza ad alta temperatura.

Coefficiente di espansione termica (CTE) e deformazione termica (ϵ_{th})

Il CTE istantaneo viene calcolato tramite interpolazione lineare dei dati sperimentali del materiale denso.

A partire da esso è possibile calcolare lo strain termico integrato nel tempo, sommando $\Delta\epsilon_{th_k} = \alpha_k \cdot dT$ al valore del passo precedente (k-1).

Deformazione relativa alla sinterizzazione (ϵ_{sh})

Partendo dalla legge di conservazione della massa e assumendo un comportamento isotropo del materiale, è possibile calcolare lo shrinkage lineare ($\Delta L/L_0$):

$$\frac{L}{L_0}(t) = \sqrt[3]{\frac{\rho_0}{\rho(t)}} \tag{4.4}$$

e la relativa deformazione:

$$\epsilon_{sh} = 1 - \frac{L}{L_0}(t) \tag{4.5}$$

Deformazione complessiva (ϵ_{free})

La deformazione totale che ogni layer tenderebbe a manifestare se non fosse vincolato (ϵ_{free}) è calcolata applicando il principio di sovrapposizione degli effetti. E' dunque combinazione della deformazione termica e dello strain di shrinkage:

$$\epsilon_{free} = -\epsilon_{th} + \epsilon_{sh} \tag{4.6}$$

```
%% SCHEMA DI INTEGRAZIONE TEMPORALE
for k = 2:Nsteps

    % ================= ZIRCONIA =================
    % --- Densificazione ---
    d_rho_z = A_z * exp(-Q_z/(R*T_K(k))) * (1 - rho_z(k-1))^n_z * dt;
    rho_z(k) = min(rho_z(k-1) + d_rho_z, 0.9999);

    % --- Shrinkage lineare da densità ---
    Lratio_z    = (rho0_z / rho_z(k))^(1/3);
    eps_sh_z(k) = 1 - Lratio_z;

    % --- CTE funzione di T ---
    alpha_z(k)  = interp1(Tref_z, alpha_ref_z, TdegC(k), 'linear', 'extrap');

    % --- Strain termico integrato (rispetto al passo precedente) ---
    dT_z        = TdegC(k) - TdegC(k-1);
    eps_th_z(k) = eps_th_z(k-1) + alpha_z(k)*dT_z;

    % --- Modulo elastico con effetto termico + porosità ---
    E_rho_z     = E0_z * rho_z(k)^nE_z;                          % parte densità
    E_z(k)      = max(0.05*E0_z, E_rho_z * (1 - a_z*(TdegC(k)-20))); % softening T
```

```
23
24      % --- Strain "free" totale zirconia ---
25      eps_free_z(k) = -eps_th_z(k) + eps_sh_z(k);
26
27  end
```

Listing 4.1: Evoluzione proprietà fisiche e meccaniche Zirconia

4.5 Calcolo di spostamenti e deformazioni

La parte strutturale del modello si basa sulla teoria classica delle travi di Eulero-Bernoulli, estesa al caso di una sezione multi-strato soggetta a deformazioni anelastiche (*shrinkage* e dilatazione termica). Per ogni incremento temporale, indicato dalla variabile k, il codice risolve il sistema lineare $A \cdot x = b$ derivante dall'annullamento della risultante delle forze e dei momenti sulla sezione ($N = 0, M = 0$):

$$\begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta\epsilon_0 \\ \Delta\kappa \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} \tag{4.7}$$

dove il vettore delle incognite $\mathbf{x} = [\Delta\epsilon_0, \Delta\kappa]^T$ rappresenta gli incrementi di deformazione assiale e di curvatura.
Le componenti fondamentali del sistema sono di seguito descritte:

Matrice di rigidezza A

La matrice **A** condensa le proprietà geometriche ed elastiche della sezione complessiva della trave, composta dunque dalle due sezioni adiacenti di materiale differente (il pedice "**i**" indica la singola fase). I suoi termini sono definiti come:

- $A_{11} = \sum E_i A_i$: rappresenta la **rigidezza a trazione/compressione** totale e governa la resistenza della trave all'allungamento o accorciamento uniforme.
- $A_{22} = \sum E_i D_i$: rappresenta la **rigidezza flessionale** totale e governa la resistenza della trave alla curvatura.
- $A_{12} = A_{21} = \sum E_i B_i$: Rappresenta il **termine di accoppiamento trazione-flessione**. In una sezione bi-materiale asimmetrica, questo termine è non nullo e spiega perché una contrazione assiale si traduca inevitabilmente in una curvatura macroscopica.

Vettore dei carichi b

Il vettore **b** non rappresenta forze esterne, ma i carichi interni generati dal mismatch degli *strain* liberi (ϵ_{free}).

- b_1: è la forza assiale indotta dalla tendenza dei materiali a contrarsi o espandersi.
- b_2: è il momento flettente indotto dalla distribuzione asimmetrica di tali deformazioni rispetto all'asse di riferimento.

Vettore delle incognite x

La soluzione del sistema fornisce gli incrementi di deformazione assiale $\Delta\epsilon_0$ e di curvatura $\Delta\kappa$.

Per fornire un parametro fisico direttamente misurabile sui campioni reali tramite tecniche di scansione o rilievo ottico, il codice converte la curvatura totale κ nello spostamento verticale dell'estremità libera della trave (w_{tip} o freccia).

Considerando l'ipotesi di piccoli spostamenti per una trave di lunghezza L, la deflessione può essere approssimata tramite:

$$w_{tip} = \frac{1}{2}\kappa_{tot} L^2 \tag{4.8}$$

Il calcolo di w_{tip} ad ogni istante temporale consente di generare i grafici dell'evoluzione della forma del pezzo, rendendo possibile l'identificazione del momento esatto in cui il *mismatch* tra acciaio e zirconia produce la massima distorsione geometrica.

Questo output rappresenta il risultato finale del modello numerico e costituisce la base per il confronto con i campioni sperimentali.

```
% ================  E U L E R O BERNOULLI  BIMORFO ================
  % Incrementi di strain free nello step
  deps_star_s = eps_free_s(k) - eps_free_s(k-1);
  deps_star_z = eps_free_z(k) - eps_free_z(k-1);

  if E_s(k) < 1e7 || E_z(k) < 1e7
      kappa_hist(k) = kappa_tot;
      w_tip(k)      = 0.5 * kappa_tot * L^2;
      continue;
  end

  % Coefficienti integrali per ogni layer
  Es = E_s(k);
  Ez = E_z(k);

  As = (z2_s - z1_s);
  Bs = (z2_s^2 - z1_s^2)/2;
  Cs = (z2_s^2 - z1_s^2)/2;
  Ds = (z2_s^3 - z1_s^3)/3;

  Az = (z2_z - z1_z);
```

```
22      Bz = (z2_z^2 - z1_z^2)/2;
23      Cz = (z2_z^2 - z1_z^2)/2;
24      Dz = (z2_z^3 - z1_z^3)/3;
25
26      % Sistema N=0, M=0 sugli incrementi
27      A11 = Es*As + Ez*Az;
28      A12 = Es*Bs + Ez*Bz;
29      A21 = Es*Cs + Ez*Cz;
30      A22 = Es*Ds + Ez*Dz;
31
32      b1  = Es*deps_star_s*As + Ez*deps_star_z*Az;
33      b2  = Es*deps_star_s*Cs + Ez*deps_star_z*Cz;
34
35      A_mat = [A11 A12; A21 A22];
36      b_vec = [b1; b2];
37
38      if rcond(A_mat) < 1e-12
39          eps0_inc   = 0;
40          kappa_inc  = 0;
41      else
42          sol        = A_mat \ b_vec;
43          eps0_inc   = sol(1);
44          kappa_inc  = sol(2);
45      end
46
47      % Somma su tutti gli step temporali)
48      kappa_tot    = kappa_tot + kappa_inc;
49      eps0_tot     = eps0_tot  + eps0_inc;
50
51      kappa_hist(k)= kappa_tot;
52      w_tip(k)     = 0.5 * kappa_tot * L^2;   % deflessione al tip
```

Listing 4.2: Calcolo di matrice di rigidezza A, vettore dei carichi b e soluzione del sistema strutturale

4.6 Accorgimenti numerici

Nelle fasi iniziali del processo di sinterizzazione o durante il raggiungimento delle temperature di picco, i moduli elastici dei materiali possono assumere valori estremamente bassi. In queste condizioni, il componente si trova in uno stato dove la matrice polimerica è degradata e i colli di sinterizzazione tra le particelle ceramiche o metalliche non si sono ancora formati o sono in uno stato quasi-viscoso. Inoltre, a temperature prossime a quelle di fusione, il termine di *softening* termico lineare presente nell'equazione costitutiva porterebbe la rigidezza a valori nulli o addirittura negativi, privi di significato fisico. Per ovviare a questo problema, il

calcolo del modulo elastico di entrambi i materiali è stato vincolato a un valore limite pari al 5% del loro modulo elastico nominale a densità piena:

$$E(k) = \max\left(0.05 \cdot E_0\,,\; E_\rho \cdot (1 - a \cdot (T(k) - 20))\right) \tag{4.9}$$

Questa imposizione numerica garantisce che il calcolo mantenga una rigidezza residua minima, simulando il comportamento cedevole ma continuo di una fase prossima al *solidus*, ed evitando a monte l'azzeramento dei termini costitutivi della sezione.

Successivamente, per garantire la stabilità numerica del sistema di Eulero-Bernoulli, il codice implementa un controllo condizionale aggiuntivo basato su una soglia di rigidezza minima assoluta, fissata a 10^7 Pa (10 MPa). La logica di tale controllo prevede che, se il modulo elastico calcolato per l'acciaio (E_s) o per la zirconia (E_z) risulta inferiore a tale soglia critica, l'intero sistema bimorfo viene considerato meccanicamente incapace di sostenere o trasmettere carichi flessionali. Di conseguenza, non si genera alcuna variazione di curvatura macroscopica nonostante la potenziale presenza di sforzi interni differenziali. In questa eventualità, il codice non procede alla risoluzione del sistema lineare e la curvatura istantanea della trave viene mantenuta pari al valore accumulato fino al passo temporale precedente.

Infine, nel caso in cui la soglia dei 10 MPa sia superata, prima di procedere all'inversione vera e propria, il codice valuta il numero di condizionamento della matrice flessionale $\mathbf{A}_{mat}$ tramite la funzione MATLAB `rcond`. Tale parametro stima quanto la matrice sia prossima alla singolarità. Se la matrice risulta mal condizionata ($cond < 10^{-12}$), il sistema viene considerato numericamente instabile: gli incrementi di deformazione assiale ($\Delta\epsilon_0$) e di curvatura ($\Delta\kappa$) vengono forzati a zero. Questa procedura numerica evita che il solutore produca risultati divergenti o non fisici (`NaN`) nel tentativo di dividere per termini di rigidezza infinitesimi. Altrimenti, in condizioni di stabilità, si procede regolarmente alla risoluzione del sistema tramite l'algoritmo di eliminazione gaussiana (operatore *backslash* di *MATLAB*).

4.7 Analisi di sensibilità dei parametri

L'analisi di sensibilità è stata condotta con il duplice obiettivo di valutare l'effetto dell'incertezza intrinseca dei parametri di letteratura e di identificare le variabili critiche che governano maggiormente i risultati del modello matematico.

Le analisi seguenti sono applicate ai cicli reali di debinding e sinterizzazione forniti dal produttore dei filamenti ed il modello utilizza le dimensioni della tipologia di provino *B* indicate nella Tabella 5.2. In particolare, la Figura 4.1 riporta il ciclo per la zirconia pura (plateau a 1475°C), mentre la Figura 4.2 mostra quello per l'acciaio 316L (holding a $T_{max} = 1350$°C).

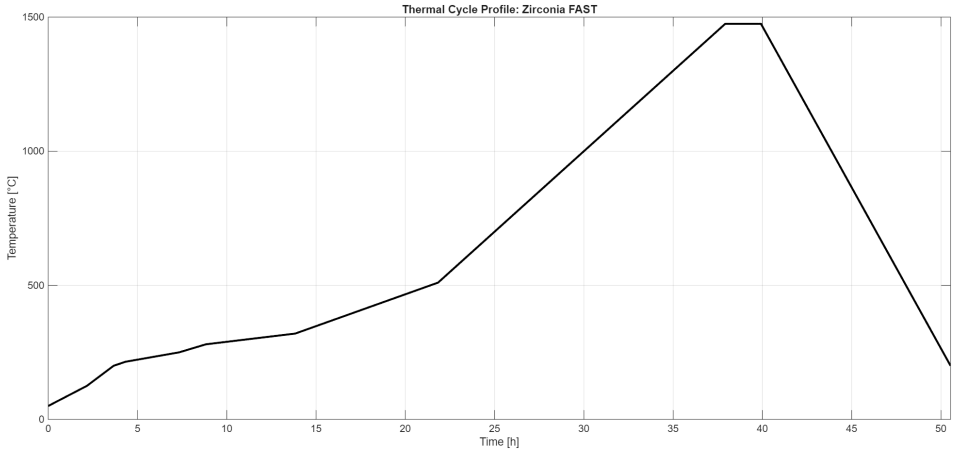

Figura 4.1: Ciclo di debinding e sinterizzazione Zirconia

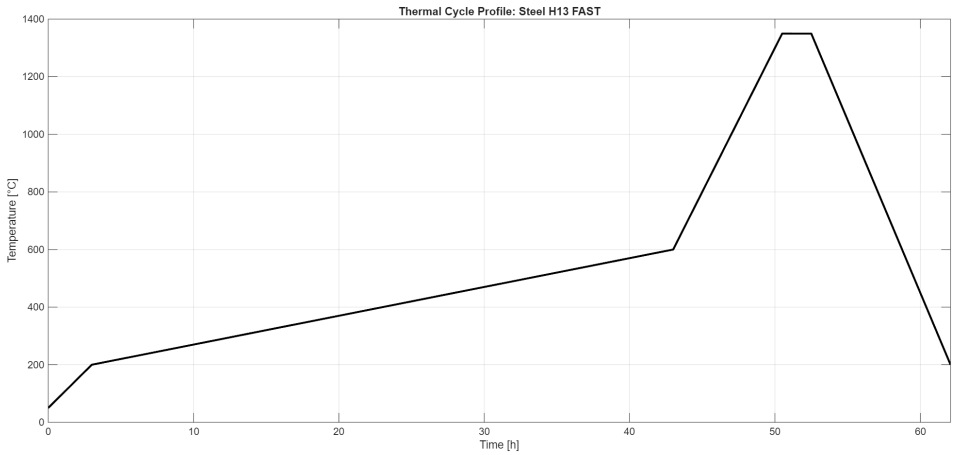

Figura 4.2: Ciclo di debinding e sinterizzazione acciaio

Energia di attivazione della zirconia (3Y-TZP)

In merito ai valori di energia di attivazione della fase ceramica, è stato selezionato un range di valori Q_z coerenti con lo studio sperimentale condotto da Liu et al. [26], in cui gli autori hanno misurato l'energia di attivazione di campioni di 3Y-TZP in funzione della densità relativa e della temperatura.

I valori variano da circa 450 kJ/mol per le fasi iniziali (bassa densità relativa) fino a 600 kJ/mol per i campioni quasi completamente densi. È stato inoltre osservato che a temperature elevate (> 1300°C), l'energia di attivazione apparente può diminuire drasticamente (fino a $\sim$300 kJ/mol) a causa della parziale trasformazione verso la fase cubica. Tuttavia, per il modello di densificazione standard, si è scelto di privilegiare i valori rappresentativi della fase tetragonale stabile.

Dal grafico in Figura 4.3 è possibile osservare come un valore differente di energia di attivazione (Q_z) comporti una divergenza sostanziale nel grado di densificazione finale. Nel caso $Q_{z_{min}}$, attorno alla 34ª ora (∼1220°C), il materiale supera la soglia di attivazione cinetica e densifica rapidamente, raggiungendo valori prossimi al 100%. Viceversa, nel caso $Q_{z_{max}}$, l'energia termica fornita dal ciclo (anche durante il plateau a 1475°C) non è sufficiente a vincere l'inerzia cinetica imposta dall'alta energia di attivazione: la densificazione risulta pressoché nulla, con una variazione inferiore all'1% rispetto al valore a t_0. Questa dicotomia si riflette sul modulo di Young (Figura 4.4): il caso favorevole permette il raggiungimento di $E \approx 194$ GPa a fine processo, mentre l'assenza di densificazione nel caso opposto limita il modulo elastico a soli ~ 25 GPa. Ciò risulta in un componente che non abbandona lo stato "green" e non possiede le caratteristiche strutturali minime per una stampa di successo o per una qualsiasi eventuale applicazione.

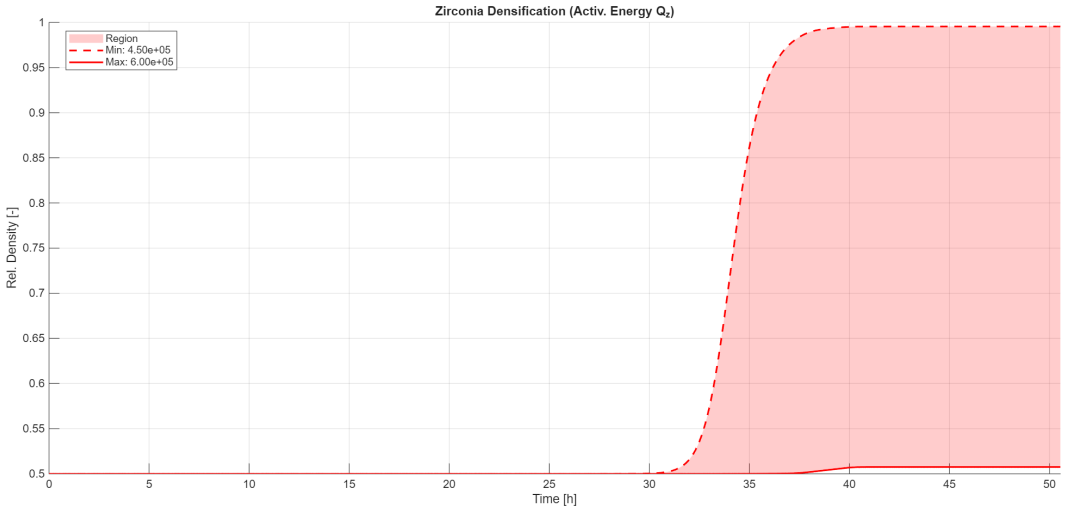

Figura 4.3: Densità zirconia in funzione dell'energia di attivazione

L'incertezza sul parametro cinetico Q_z si ripercuote anche sulla deformazione della trave bimorfa.

Nel caso limite di elevata energia di attivazione (linea tratteggiata), la densificazione della ceramica risulta fortemente inibita e di conseguenza, quando l'acciaio innesca il proprio ritiro volumetrico alle alte temperature, si scontra con uno strato di zirconia inerte, che funge da vincolo rigido. Questo squilibrio cinematico produce un incurvamento positivo, con una deflessione residua che supera i +30 mm. All'estremo opposto, nel caso di bassa energia di attivazione (linea continua), la zirconia si contrae in modo precoce, in una fase del ciclo in cui l'acciaio risulta ancora strutturalmente rigido, forzando un rapido incurvamento negativo che si assesta successivamente ad un valore di circa −66 mm. L'analisi conferma dunque

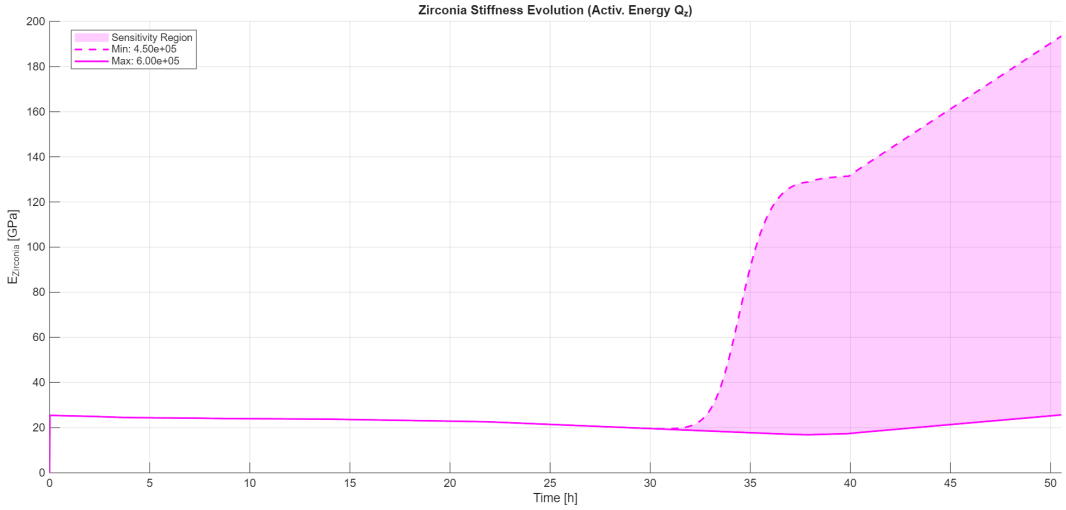

Figura 4.4: Modulo di Young zirconia in funzione dell'energia di attivazione

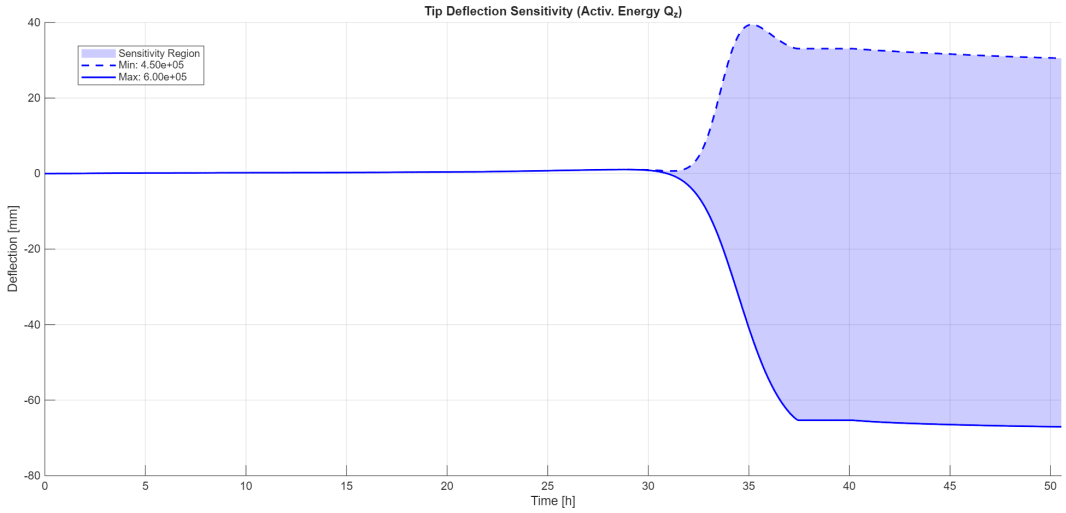

Figura 4.5: Deflessione al tip del modello bimorfo al variare dell'energia di attivazione della Zirconia (Q_z)

come il *warping* macroscopico non dipenda solo dalle dilatazioni termiche finali, ma sia primariamente innescato dallo sfasamento temporale delle cinetiche di densificazione.

Energia di attivazione dell'acciaio (316L)

Per l'acciaio 316L, l'analisi di sensibilità è decisamente più limitato rispetto alla zirconia ed esplora l'intervallo tra 250 e 280 kJ/mol per riflettere la variabilità dei

dati in letteratura legata alla densità relativa. Il limite superiore (280 kJ/mol) è stato assunto come valore nominale conservativo, in accordo con Liu et al. [27] che misurano tale valore per fasi intermedie di densificazione ($\rho \approx 0.75$). Il limite inferiore (250 kJ/mol) è giustificato dal calo dell'energia di attivazione per $\rho \geq 0.80$ (circa 256 kJ/mol) e confermato dai risultati sperimentali di Nagaraju et al. [28] (254 kJ/mol), indicativi di un contributo predominante della diffusione a bordo grano.

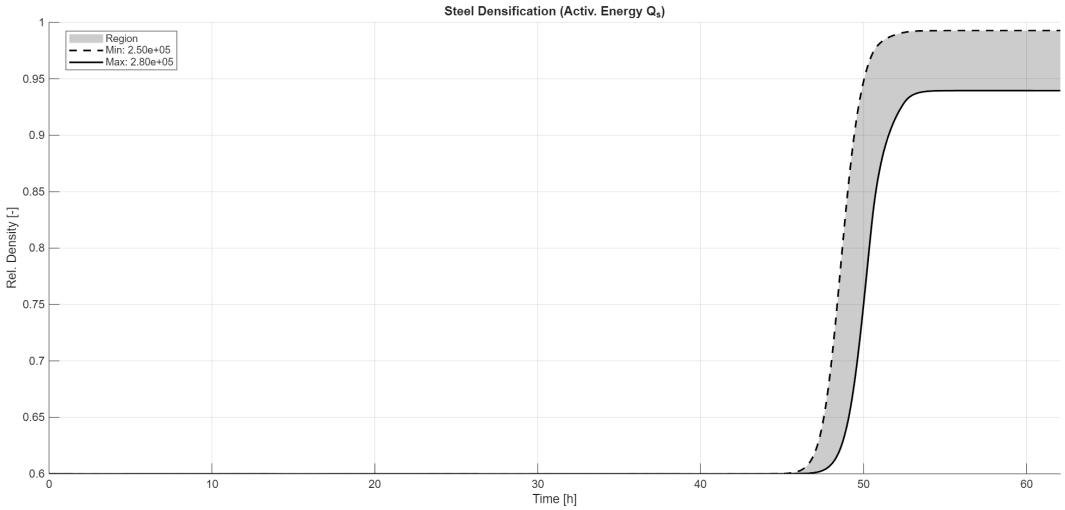

Figura 4.6: Densità acciaio in funzione dell'energia di attivazione

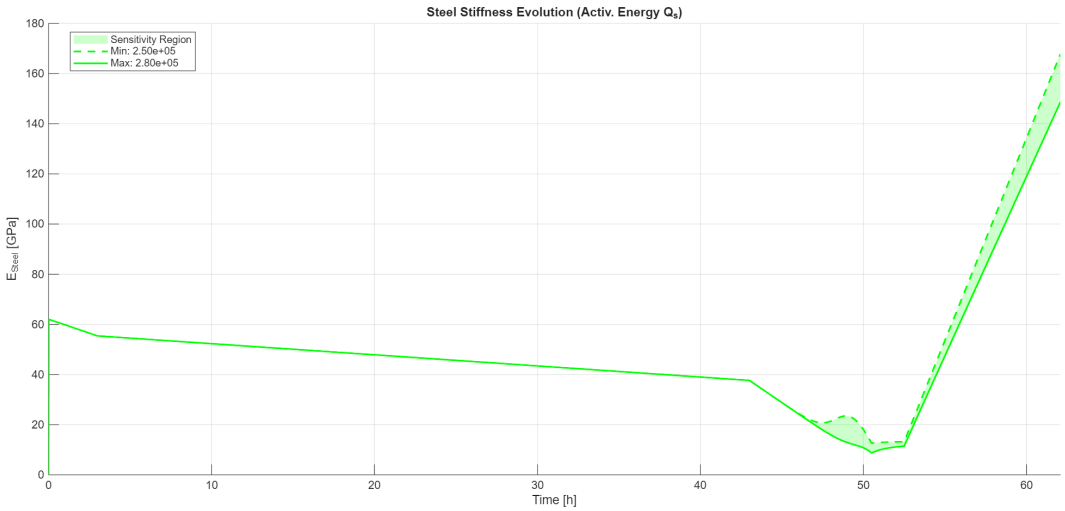

Figura 4.7: Modulo di Young acciaio in funzione dell'energia di attivazione

A differenza della zirconia, il range di incertezza più contenuto per l'acciaio

garantisce in tutti i casi una densificazione efficace (Figura 4.6), con un minimo raggiunto del 94%. Ciò si traduce in una stabilità del modulo elastico, visibile in Figura 4.7. Si osserva solo una lieve discrepanza tra le ore 47 e 50: nel caso a minor energia di attivazione ($Q_{s_{min}}$), la rapida cinetica di sinterizzazione prevale brevemente sul rammollimento termico, generando un piccolo recupero di rigidezza prima del crollo finale. Al di fuori di tale finestra, le curve convergono.

Coefficiente di softening termico dell'acciaio (a_s)

Il comportamento elastico ad alta temperatura dell'acciaio è stato modellato basandosi sulla campagna sperimentale condotta da Gardner et al. [29], dove per il Modulo di Young E, viene confermato un trend di decadimento unificato per tutti gli acciai inossidabili austenitici. Analizzando i fattori di riduzione ($k_{E,\theta}$), si evidenzia che il materiale mantiene una frazione residua del modulo elastico a 1000°C (circa il 10-20% del valore nominale), per poi tendere asintoticamente all'annullamento della rigidezza in prossimità dei 1200°C. Le specifiche tecniche del filamento utilizzato indicano una temperatura di sinterizzazione target di 1350°C, necessaria per ottenere la densificazione ottimale ($> 90\%$) e il ritiro volumetrico atteso ($\approx 15\%$). A tale temperatura operativa, prossima al punto di fusione della lega, è fisicamente necessario assumere che la rigidezza elastica del materiale sia trascurabile, affinché non vi sia resistenza alle forze spingenti di sinterizzazione (diffusione e flusso viscoso) che governano il ritiro dimensionale.

Pertanto, il coefficiente di softening lineare a_s ($E(T) = E_0[1 - a_s(T - 20)]$) è stato calibrato estendendo il trend di decadimento supportato dalla letteratura fino alla temperatura effettiva di processo ($T_{sint} = 1350$°C):

$$a_s = \frac{1 - (E_{sint}/E_0)}{T_{sint} - 20} = \frac{1 - 0}{1350 - 20} \approx 7.5 \cdot 10^{-4} [^\circ\mathrm{C}^{-1}] \tag{4.10}$$

Tale approccio garantisce la stabilità numerica del modello simulando correttamente la perdita di capacità portante all'avvicinarsi del plateau. L'analisi di sensibilità è stata conseguentemente impostata nell'intorno di tale valore nominale, esplorando l'intervallo $[6.5 \div 8.5] \cdot 10^{-4}$ °C^{-1}.

L'analisi di sensibilità del modulo di Young dell'acciaio al variare di a_s in Figura 4.8 mostra come il suo valore possa determinare (caso a_{max}) la completa perdita di rigidità ($E \sim 0$) durante il raggiungimento delle temperature di picco di processo, oppure possa garantire il mantenimento di un modulo elastico residuo.

Il grafico della deflessione al tip del modello bimorfo (Figura 4.9) riflette quanto appena descritto. La biforcazione nella fase di raffreddamento (post 50h) è appunto governata dalla capacità residua dell'acciaio di sostenere carichi in corrispondenza della temperatura massima. Nel caso in cui l'acciaio mantenga una frazione di rigidezza anche a 1350°C (linea tratteggiata), il suo ritorno elastico durante

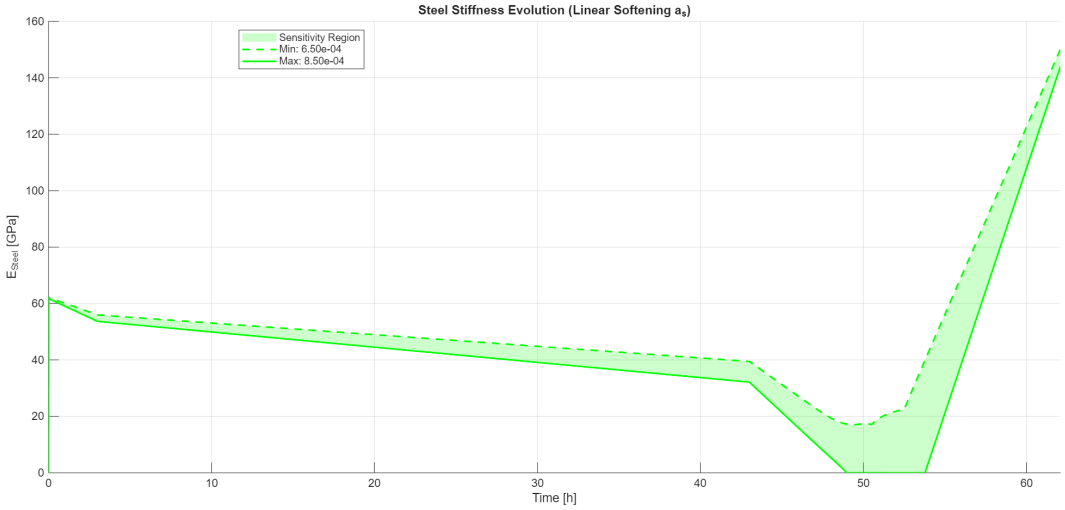

Figura 4.8: Modulo di Young acciaio al variare di a_s

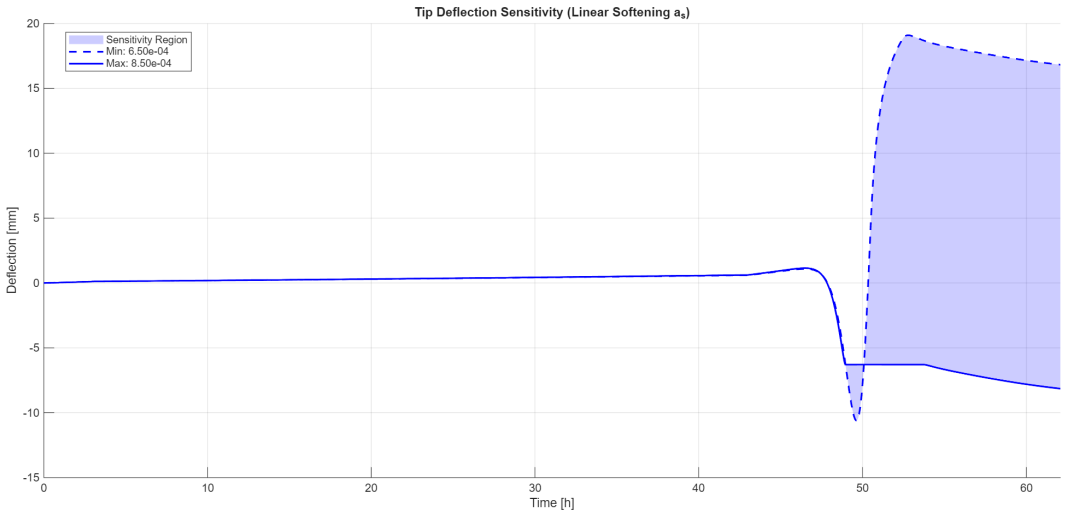

Figura 4.9: Deflessione al tip modello bimorfo al variare di a_s

il raffreddamento, sommato allo stress residuo indotto dal ritiro della zirconia, agisce come un vincolo efficace amplificando la curvatura finale fino a circa +17 mm. Viceversa, il completo annullamento del modulo elastico ($E \approx 0$) nel caso $a_{s_{max}}$ determina l'impossibilità fisica di trasmettere e conservare le sollecitazioni accumulate. Venendo meno il contributo elastico del metallo alla temperatura di picco, la deformazione finale (~ -7 mm) è guidata esclusivamente dal differenziale dei coefficienti di espansione termica durante la discesa a temperatura ambiente.

Coefficiente di softening termico della zirconia (a_z)

Per la zirconia 3Y-TZP, la caratterizzazione del decadimento del modulo elastico si basa sullo studio sperimentale di Pabst et al. [30]. A differenza della matrice metallica, la fase ceramica mantiene un'elevata rigidezza strutturale anche ad alte temperature. I dati riportati in letteratura mostrano una riduzione del Modulo di Young dai valori nominali a temperatura ambiente ($E_0 \approx 210$ GPa per campioni quasi densi) fino a circa 160 GPa alla temperatura di 1000°C.

Utilizzando questi punti sperimentali per calibrare il modello di softening lineare, si ottiene:

$$a_z = \frac{1 - (E_{1000}/E_0)}{\Delta T} \approx \frac{1 - (160/210)}{980} \approx 2.4 \cdot 10^{-4}\,[^\circ\mathrm{C}^{-1}] \tag{4.11}$$

Tale valore riflette la natura refrattaria del materiale, che conserva circa il 60-70% della sua rigidezza anche in prossimità dei 1200°C. Tuttavia, considerando che il ciclo di sinterizzazione specifico prevede un plateau termico a 1475°C, è ragionevole ipotizzare che il comportamento reale possa discostarsi leggermente dalla linearità a temperature così elevate. Per questo motivo, l'analisi di sensibilità è stata impostata sull'intervallo $[2.0 \div 3.0] \cdot 10^{-4}\,^\circ\mathrm{C}^{-1}$.

La Figura 4.10 mostra come tale range di variazione comporti effetti contenuti sulla rigidezza macroscopica. Sebbene ad alta temperatura (ore 35-45) si noti una divergenza tra i moduli elastici istantanei dei due casi limite, la Zirconia mantiene in ogni scenario valori di rigidezza elevati (> 100 GPa durante il raffreddamento), confermando la sua funzione portante all'interno del bimorfo anche nelle fasi termicamente più critiche.

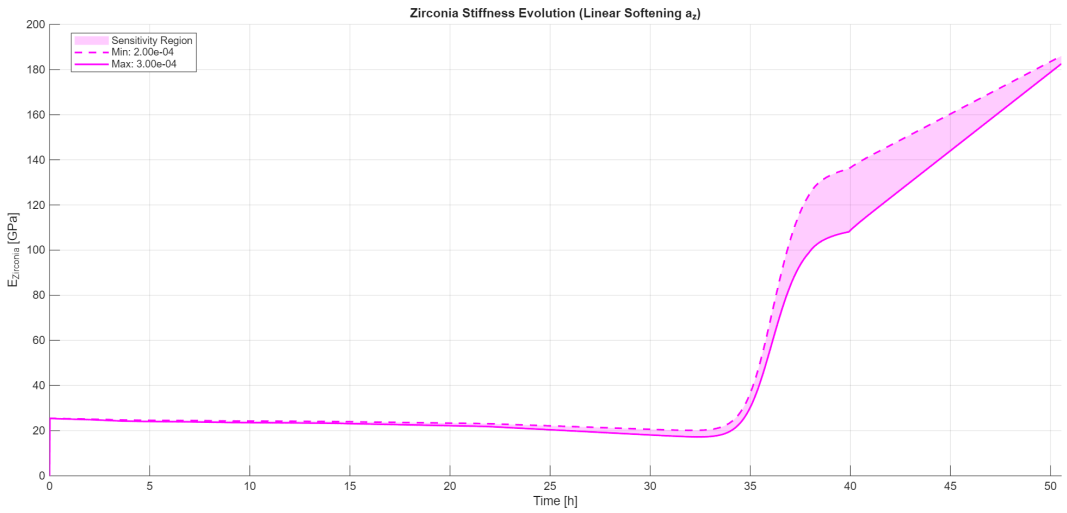

Figura 4.10: Modulo di Young Zirconia al variare di a_z

Tale stabilità si traduce in una sostanziale invarianza della deformazione finale, come evidenziato in Figura 4.11. Le curve di deflessione per i casi $a_{z_{min}}$ e $a_{z_{max}}$ risultano pressoché sovrapposte, con uno scostamento marginale osservabile solo al picco di massima curvatura.

A differenza dei parametri cinetici (Q_z) o del comportamento dell'acciaio (a_s), l'incertezza sul softening della Zirconia non innesca biforcazioni nel comportamento strutturale. Ciò suggerisce che, una volta garantita la sinterizzazione, il processo risulta robusto rispetto alle variazioni di rigidezza ad alta temperatura della fase ceramica.

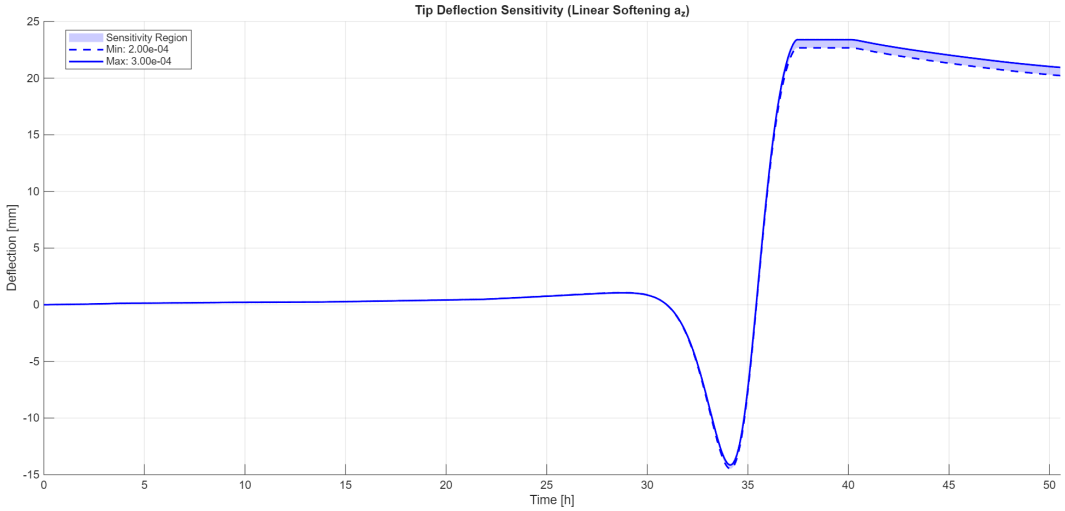

Figura 4.11: Deflessione al tip modello bimorfo al variare di a_z

Considerazioni sui parametri fenomenologici e transizione alla calibrazione sperimentale

L'analisi di sensibilità appena condotta ha permesso di validare la robustezza termodinamica e cinetica del modello numerico. Si è dimostrato come le variabili intrinseche del materiale, quali le energie di attivazione (Q) e i coefficienti di softening termico (a), governino i meccanismi fondamentali di densificazione e la conservazione della capacità ad alte temperature, determinando la fattibilità fisica dell'intero processo di sinterizzazione.

Tuttavia, è fondamentale operare una distinzione tra i parametri termodinamici (derivati dalla letteratura per i materiali *bulk*) e i parametri "fenomenologici" che descrivono il comportamento macroscopico della struttura finale, ovvero il modulo di Young a piena densità (E_0) e l'esponente dovuto alla porosità (n_E), che sono fortemente dipendenti dal processo di manifattura. La tecnologia FDM introduce

inevitabilmente difettosità microstrutturali che abbattono la rigidezza reale rispetto ai valori teorici del materiale massivo ideale.

Poiché tali parametri strutturali non sono univocamente definibili a priori dalla letteratura generale, il modello matematico sviluppato necessita di una successiva fase di calibrazione. I risultati della campagna sperimentale (illustrati nei capitoli successivi tramite prove di flessione a tre punti) forniranno i dati macroscopici reali necessari per tarare i valori di E_0 ed n_E, colmando così il divario tra la predizione termodinamica ideale e il reale comportamento meccanico del componente stampato in 3D.

4.8 Parametri utilizzati nel modello

A valle dell'analisi di sensibilità , i parametri termodinamici, cinetici e meccanici selezionati per definire la *baseline* del modello numerico nominale sono riassunti nella Tabella 4.1. Inoltre, l'evoluzione del coefficiente di espansione termica (CTE) in funzione della temperatura per le due fasi è riportata nella Tabella 4.2.

Questo set di dati costituisce l'input definitivo per le simulazioni strutturali e per il successivo confronto con i risultati sperimentali.

Parametro	**Simbolo**	**Unità**	**Zirconia (3Y-TZP)**	**Acciaio 316L**
Densità relativa iniziale	ρ_0	–	0.50	0.60
Modulo di Young (teorico)	E_0	GPa	205	195
Esponente di porosità (Ashby)	n_E	–	3.0	2.2
Energia di attivazione	Q_{nom}	J/mol	480×10^3	280×10^3
Fattore pre-esponenziale	A	s^{-1}	3.16×10^{12}	1.2×10^6
Esponente di densificazione	n	–	2.4	2.0
Coeff. softening termico	a_{nom}	$°C^{-1}$	2.4×10^{-4}	7.0×10^{-4}

Tabella 4.1: Valori dei parametri utilizzati come *baseline* del modello matematico

Temperatura [°C]	**20**	**200**	**600**	**1000**	**1300**	**1500**
CTE 3Y-TZP (α_z) [10^{-6} K^{-1}]	10.5	10.8	11.3	11.8	12.2	12.5
CTE 316L (α_s) [10^{-6} K^{-1}]	12.0	13.5	15.0	16.0	17.0	18.0

Tabella 4.2: Evoluzione del coefficiente di espansione termica (CTE) in funzione della temperatura implementata nel modello numerico

Capitolo 5

Processo di stampa, debinding e sinterizzazione

5.1 Macchinari utilizzati e progettazione dei provini

La fase di manifattura additiva è stata condotta avvalendosi della stampante **Mingda MD-400D**. Questa macchina è dotata di un sistema a doppia estrusione indipendente, che permette estrema flessibilità nella stampa multi-materiale, e di estrusori a doppio ingranaggio, capaci di garantire una forza di spinta costante e limitare i fenomeni di sotto-estrusione. Inoltre, la possibilità di stampare con camera completamente chiusa e la capacità dell'ugello di raggiungere i 350°C assicurano un controllo termico ottimale durante la deposizione, riducendo le tensioni residue e le deformazioni strutturali del *green body*. Le specifiche tecniche principali del macchinario sono riassunte in Tabella 5.1.

La definizione della geometria dei provini da stampare si è basata sulla necessità di doverne valutare le caratteristiche fisiche e meccaniche. A tal fine si sono sviluppati tre diversi modelli CAD tramite software *Altair Inspire*. In particolare, la normativa internazionale **ASTM C 1161** (Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature) indica le dimensioni standard per la realizzazione dei provini necessari per il test di flessione a 3 punti (*3 point bending*) per la determinazione della resistenza a flessione e del modulo di Young di ceramici avanzati a temperatura ambiente. Sono state realizzate le tipologie "B" e "C", con le dimensioni in Tabella 5.2.

Parametro	**Mingda MD-400D**
Tecnologia di stampa	FDM / FFF
Architettura di estrusione	IDEX (Independent Dual Extruders)
Volume di stampa (Standard)	400 x 400 x 400 mm
Dimensioni esterne macchina	690 x 790 x 910 mm
Sistema di estrusione	Direct Drive a doppio ingranaggio
Diametro ugello	0.4 / 0.6 / 0.8 mm
Temperatura massima ugello	350 °C
Temperatura massima piatto	110 °C
Velocità massima di stampa	300 mm/s
Accelerazione massima	10.000 mm/s^2
Flusso volumetrico massimo	40 mm^3/s
Superficie di stampa	Lamina flessibile in acciaio armonico e PEI
Firmware	Klipper
Potenza Nominale	800 W (100-240V AC, 50/60Hz)

Tabella 5.1: Specifiche tecniche della stampante *Mingda MD-400D*

Dimensione	**Provino B**	**Provino C**
Lunghezza (L)	45.0 mm	90.0 mm
Larghezza (b)	4.0 ± 0.13 mm	8.0 ± 0.13 mm
Spessore (d)	3.0 ± 0.13 mm	6.0 ± 0.13 mm
Smusso	45°	45°

Tabella 5.2: Dimensioni nominali dei provini secondo *ASTM C 1161*

La scelta dell'utilizzo della prova di flessione a 3 punti per la caratterizzazione meccanica è stata dettata dalla natura fragile della componente ceramica. Le prove di trazione tradizionali richiedono l'utilizzo di provini con forma ad "osso di cane" e l'applicazione di un carico tramite serraggio meccanico alle estremità. Per materiali ceramici o compositi metallo-ceramici ad elevata fragilità, la pressione esercitata dai morsetti nella fase di bloccaggio introdurrebbe stress localizzati critici, portando quasi certamente alla creazione di cricche o alla rottura prematura del provino nelle zone di presa. Il test di *bending* a tre punti, al contrario, non richiede il bloccaggio del campione, ma il semplice appoggio su due supporti inferiori, eliminando le criticità legate agli stress di contatto e garantendo che la rottura avvenga nella zona centrale soggetta al massimo momento flettente, permettendo così una valutazione accurata delle proprietà intrinseche del materiale. La possibilità di utilizzare anche il provino di tipologia *C*, il quale presenta le dimensioni maggiori presenti nella normativa, è data dalla dimensione della camera di sinterizzazione, espressa nelle specifiche tecniche del forno tubolare *Zetasinter* utilizzato, riportate in Tabella 5.3.

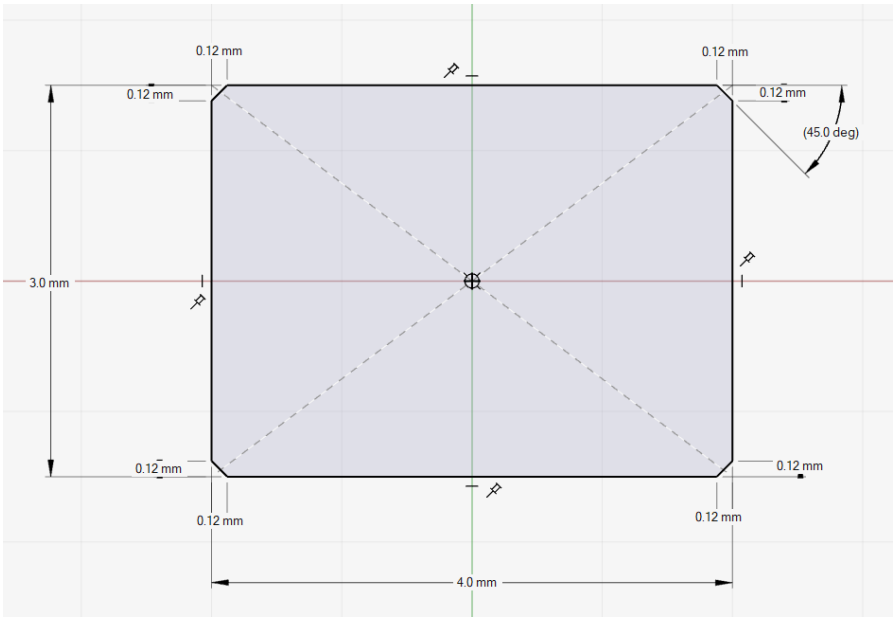

Figura 5.1: Sezione provino B

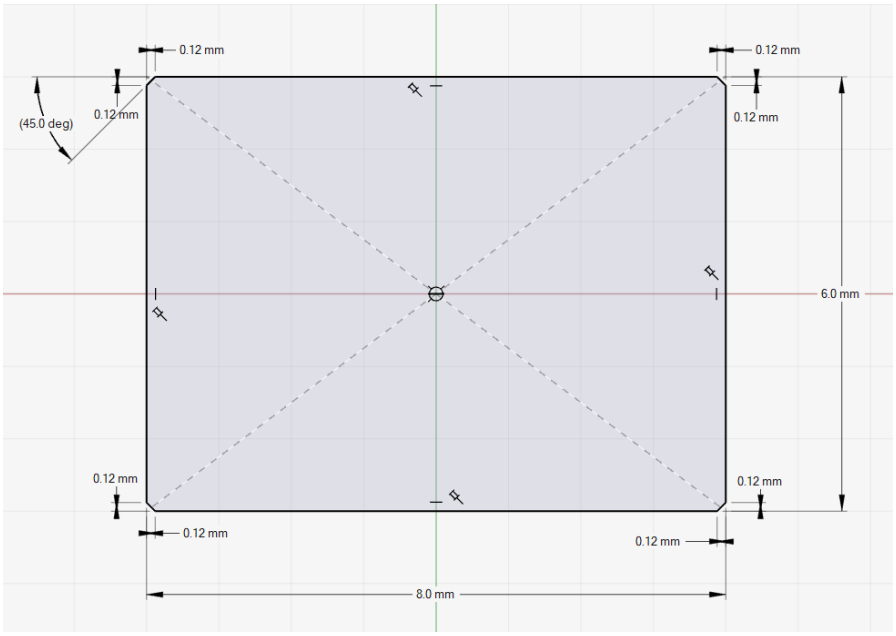

Figura 5.2: Sezione provino C

I lotti di stampa contengono inoltre provini a pianta circolare appositi per una più semplice rilevazione dello *shrinkage* volumetrico, grazie al bypass del problema

Type	**Zetasinter Tubular**
Power	6 kW
Connection	1/N/PE
Voltage / Frequency	200-240V ∼ / 50/60Hz
Maximum temp.	1600°C
Working Temp.	1550°C
Suggested heating rate	≤ 3°C/min
Temperature controller accuracy	± 1°C
Thermocouple	B type
Heating elements	U type MoSi2
Size	860x605x1120mm – 112 kg
Chamber size	∅90x100 or 200mm (without alumina plate)

Tabella 5.3: Specifiche tecniche forno *ZetaSinter Tubular*

della deformazione degli spigoli (*warping*) durante il processo di stampa. Essi presentano un diametro di 25mm ed un'altezza di 3mm, come visibile in Figura 5.3.

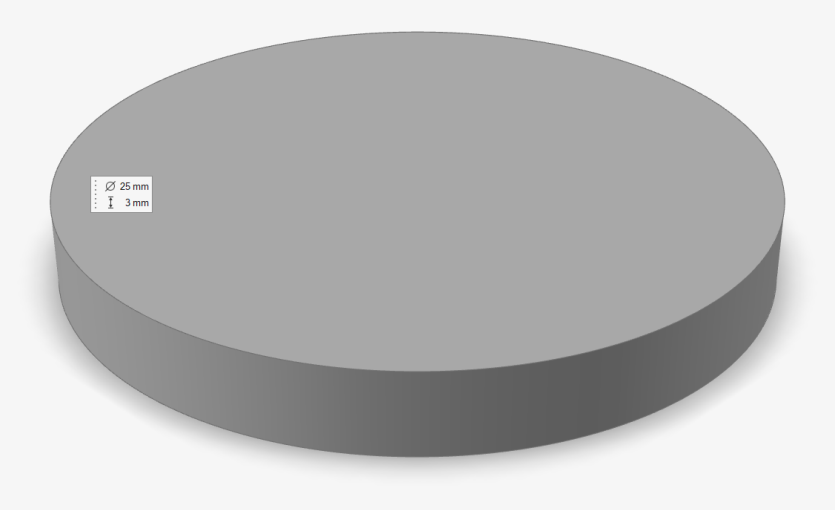

Figura 5.3: CAD del provino cilindrico

Tuttavia, come verrà illustrato nei paragrafi successivi, le criticità intrinseche del processo di manifattura additiva FFF e dei successivi trattamenti termici di debinding e sinterizzazione hanno imposto un approccio iterativo. Le geometrie nominali dettate dalla normativa sono state assunte come punto di partenza (Lotto 1), per poi essere necessariamente ottimizzate e riprogettate nei lotti successivi al fine di mitigare i difetti macroscopici derivanti dai severi ritiri volumetrici del materiale.

5.2 Provini in zirconia

In questa sezione verranno analizzate e discusse in dettaglio le fasi di fabbricazione dei campioni in zirconia 3Y-TZP. La trattazione ripercorre cronologicamente l'evoluzione della campagna sperimentale, strutturata in tre lotti di produzione distinti. Per ciascun lotto verranno illustrati i parametri di processo impostati, le difettosità riscontrate e le relative soluzioni correttive adottate per migliorare la qualità dei componenti nei cicli successivi, validando i risultati tramite caratterizzazione dimensionale in ogni stadio del processo (*green*, *brown* e *sintered*).

5.2.1 Primo lotto di stampa

Tenendo conto delle dimensioni della camera di sinterizzazione, e al fine di ottenere una popolazione statistica sufficiente, sono stati prodotti 5 provini di tipologia B, 5 di tipologia C e 5 provini cilindrici. Ad ognuno dei componenti sono state aggiunte delle "tacche" di 1 mm di diametro e 1 mm di altezza come segno di riconoscimento per le successive operazioni di misurazione e caratterizzazione, in quanto l'eventuale utilizzo di inchiostro sarebbe stato reso vano dal bagno in acetone nella prima fase di debinding. Il software di slicing 3D *Mingda OrcaSlicer* ha permesso l'organizzazione del processo di manifattura, in particolare tramite:

- Disposizione ottimale dei pezzi sul piatto di stampa, tenendo conto del fattore di scala volumetrico isotropo del 127.4% indicato dal produttore, necessario a compensare il successivo *shrinkage* derivante dai processi di debinding e sinterizzazione
- Setting dei parametri di processo per ogni componente, tra cui numero di *wall*, densità e trama di riempimento, velocità della ventola di raffreddamento, eventuali supporti per pezzi sporgenti etc.
- Anteprima dell'intero processo di stampa nel tempo, layer per layer

Nelle Figure 5.4 e 5.5 sono visibili l'anteprima del software con la disposizione dei provini sul piatto di stampa ed un dettaglio dell'ultimo layer, in cui si denota la scelta effettuata di un riempimento del 100% con una trama a griglia ($\pm 45°$) per garantire il livello più elevato di isotropia possibile dei pezzi e l'utilizzo di tre pareti perimetrali.

Al fine di evitare la rottura del filamento di materiale ceramico col moto della cinghia di movimentazione della testina di stampa, si è utilizzato il feed superiore dell'ugello, montando la bobina contenente il materiale su un apposito sostegno sulla superficie superiore della stampante.

Il tempo stimato per l'operazione era di 17 ore e 25 minuti, ma la stampa di due provini di tipologia B non è andata a buon fine, arrestando il processo a 14 ore

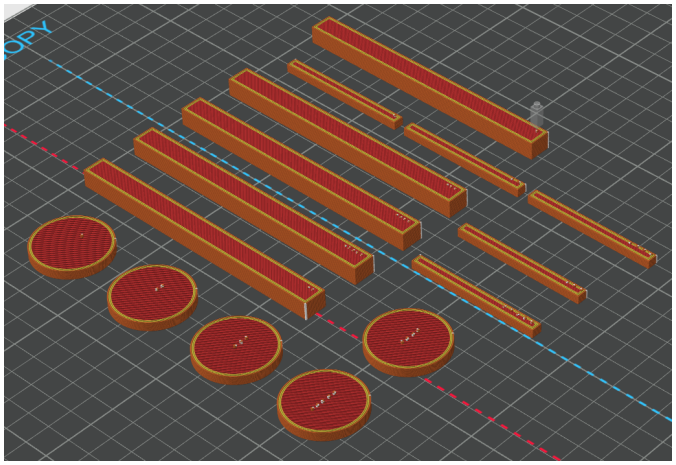

Figura 5.4: Posizionamento dei provini nello slicer

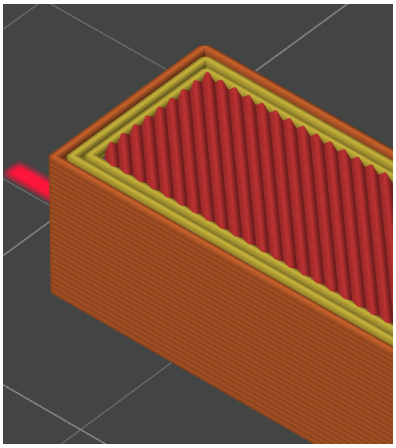

Figura 5.5: Dettaglio dell'ultimo layer

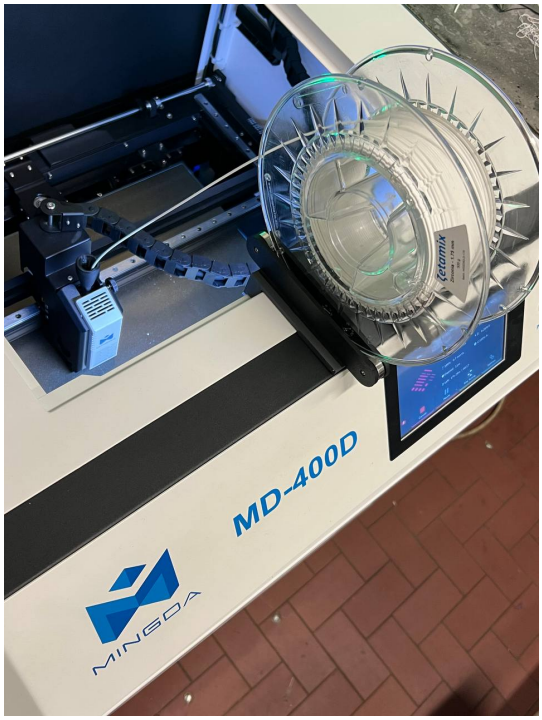

Figura 5.6: Posizionamento della bobina di filamento

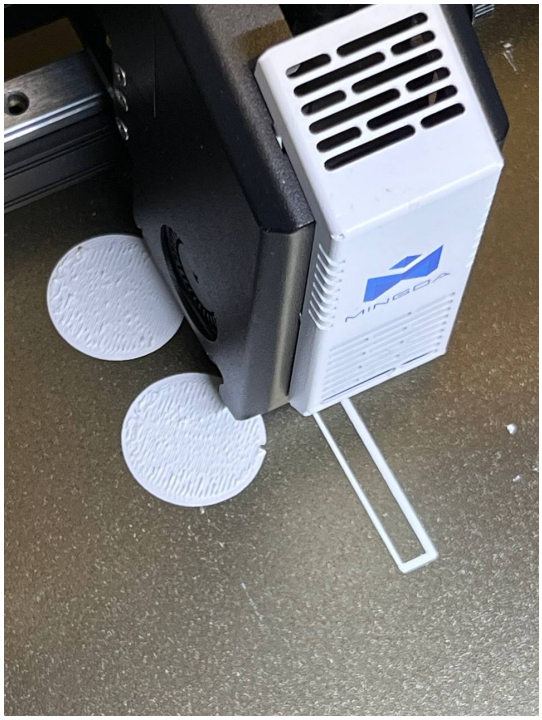

Figura 5.7: Dettaglio durante la stampa dei primi layer

e 30 minuti. In particolare, uno dei due ha riportato dei difetti in corrispondenza degli ultimi layer nel lato più corto del parallelepipedo, mentre dell'altro sono stati

solamente stampati pochi strati (Figura 5.8 e 5.9).

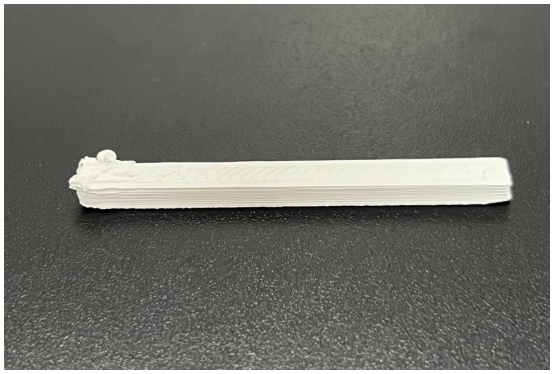

Figura 5.8: Provino difettoso

Figura 5.9: Provino non stampato correttamente

I pezzi con pianta rettangolare hanno presentato in modo marcato il fenomeno del *warping*, visibile nel dettaglio in Figura 5.10. Questo difetto strutturale rappresenta una delle criticità principali nella tecnologia FDM ed è scatenato dai severi gradienti di temperatura che si instaurano nel volume del componente durante la fabbricazione. Man mano che l'ugello deposita il filamento polimerico/ceramico fuso sugli strati sottostanti, il materiale subisce una naturale contrazione volumetrica dovuta al passaggio di stato e al progressivo raffreddamento. I layer superiori, raffreddandosi, tendono a ritirarsi, ma tale movimento è cinematicamente vincolato dagli strati inferiori ormai rigidi e dall'adesione al piano di stampa riscaldato. Questa contrazione differenziale induce un progressivo accumulo di tensioni interne che generano un momento flettente sul pezzo.

Nel caso in esame, questo fenomeno è stato esacerbato da una combinazione di fattori termici e geometrici. In primo luogo, l'assenza di una chiusura ermetica superiore della camera di stampa ha accentuato lo scambio termico convettivo con l'aria dell'ambiente, massimizzando il gradiente termico tra gli strati alti del pezzo e il primo layer tenuto a 60°C dal *build plate*. In secondo luogo, la geometria intrinseca dei provini ha giocato un ruolo cruciale: da un lato, a causa del loro elevato *aspect ratio* (rapporto tra lunghezza e altezza), le tensioni longitudinali si sommano lungo l'intero asse maggiore del componente; dall'altro, la presenza di spigoli vivi a 90° alle estremità agisce come punto di concentrazione delle tensioni. Il campo degli sforzi termici si massimizza proprio in corrispondenza di questi vertici acuti, e nel momento in cui l'energia elastica localizzata sullo spigolo vivo supera la forza di adesione tra il primo layer e la superficie del piano, si innesca il distacco: i vertici si sollevano verso l'alto, incurvando e compromettendo la planarità del *green body*.

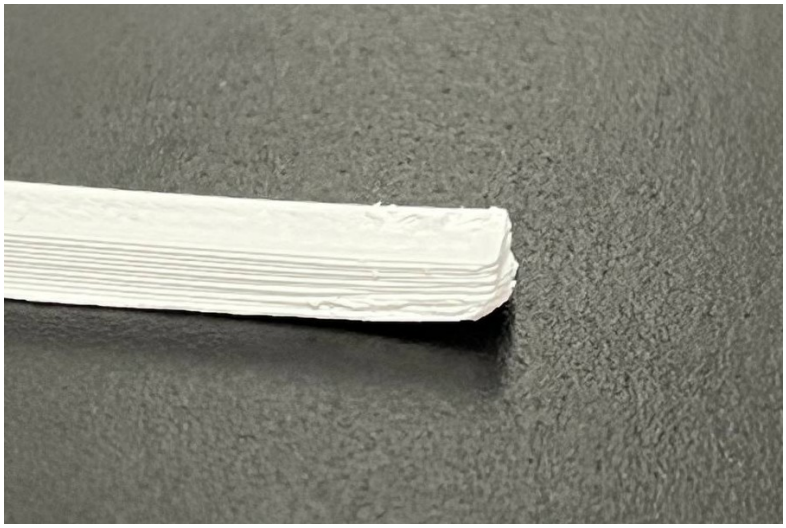

Figura 5.10: Dettaglio: *warping*

Le misurazioni delle dimensioni dei provini sono state effettuate tramite un calibro digitale ed una bilancia di precisione. Una sintesi statistica dei risultati è riportata nelle Tabelle 5.4 e 5.5, mentre le tabelle contenenti la totalità dei dati grezzi acquisiti su ogni singolo campione sono consultabili integralmente nell'Appendice dell'elaborato. I valori riportati nel testo includono la deviazione standard campionaria, calcolata tramite:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \tag{5.1}$$

dove:

- x_i rappresenta il valore della singola misurazione;
- $\bar{x}$ è il valore medio delle misurazioni del lotto;
- n è il numero totale di campioni analizzati (es. $n = 5$).

In particolare, per i provini di tipo B e C sono state prese le misure di altezza e larghezza ai due estremi opposti ed in posizione centrale, per controllare eventuali variazioni della sezione lungo l'asse longitudinale del pezzo (la distinzione dei due estremi è garantita dalla presenza delle tacche identificative). Le differenze di altezza riflettono la presenza del *warping*, mentre le differenze meno marcate in termini di larghezza sono prevalentemente attribuibili all'imperfezione delle misurazioni stesse e alla presenza delle "cuciture", ovvero dei punti di partenza di estrusione del materiale per ogni layer, in corrispondenza dei quali c'è una leggera sovra-deposizione.

ID Provino	Altezza [mm]	Diametro 1 [mm]	Diametro 2 [mm]	Massa [g]
Cilindro 1	3.74	31.49	31.45	10.03
Cilindro 2	3.72	31.61	31.54	10.02
Cilindro 3	3.71	31.56	31.63	9.98
Cilindro 4	3.73	31.56	31.50	9.96
Cilindro 5	3.71	31.40	31.53	9.97
Media	**3.72**	**31.52**	**31.53**	**9.99**
Dev. St.	±0.01	±0.08	±0.07	±0.03

Tabella 5.4: Dimensioni e massa dei campioni cilindrici (Lotto 1) - Stato pre-debinding

		Altezza [mm]			Larghezza [mm]			
ID Provino	**L [mm]**	**Lato 1**	**Centro**	**Lato 2**	**Lato 1**	**Centro**	**Lato 2**	**Massa [g]**
B1	57.06	3.39	3.48	3.43	5.09	5.04	5.08	3.46
B2	57.04	3.24	3.43	3.48	5.46	5.06	5.11	3.51
B3	57.08	-	3.17	3.39	-	5.17	5.22	3.26
B4	56.92	3.45	3.47	3.44	5.13	5.15	5.10	3.49
Media B	**57.03**	**3.36**	**3.39**	**3.44**	**5.23**	**5.11**	**5.13**	**3.02**
Dev. st. B	±0.07	±0.11	±0.15	±0.04	±0.20	±0.07	±0.06	±0.91
C1	113.79	7.28	7.40	7.02	10.03	10.08	10.15	28.42
C2	113.66	7.27	7.28	7.05	10.25	9.95	10.20	28.51
C3	113.71	7.29	7.26	7.07	10.22	9.97	10.14	28.46
C4	113.80	7.24	7.25	7.18	10.21	10.17	9.98	28.48
C5	113.74	7.26	7.29	7.19	10.20	10.00	10.19	28.53
Media C	**113.74**	**7.27**	**7.30**	**7.10**	**10.18**	**10.03**	**10.13**	**28.48**
Dev. st. C	±0.06	±0.02	±0.06	±0.08	±0.09	±0.09	±0.09	±0.04

Tabella 5.5: Dimensioni e massa dei provini Tipo B e C (Lotto 1) - Stato pre-debinding

La successiva fase di debinding chimico è avvenuta in un bagno di acetone a 40°C per 6 ore. Una sintesi delle successive misurazioni sono riportate in Tabella 5.6, con l'aggiunta della variazione percentuale rispetto alla fase pre-debinding primario. Di fondamentale importanza è la riduzione di peso, la quale, se superiore al 5% (secondo indicazione del produttore), attesta una valida penetrazione del solvente nel provino e una corretta quantità di legante polimerico dissolta. L'estrazione di questa frazione primaria di legante è cruciale per creare una rete di porosità

aperte, attraverso le quali i gas generati nella successiva fase di debinding termico potranno fuoriuscire senza generare sovrappressioni interne che porterebbero alla formazione di cricche nel *brown body*.

Parametro	***Green body***	***Brown body***	**Ritiro/Perdita [%]**
Cilindri			
Altezza [mm]	3.72 ± 0.01	3.69 ± 0.02	0.91 %
Diametro medio [mm]	31.53 ± 0.07	31.13 ± 0.05	1.27 %
Massa [g]	9.99 ± 0.03	9.20 ± 0.03	7.93 %
Provini Tipo B			
Lunghezza [mm]	57.03 ± 0.07	55.89 ± 0.07	1.99 %
Altezza media [mm]	3.39 ± 0.08	3.34 ± 0.12	1.28 %
Larghezza media [mm]	5.15 ± 0.06	5.10 ± 0.07	0.92 %
Massa [g]	3.43 ± 0.12	3.14 ± 0.10	8.38 %
Provini Tipo C			
Lunghezza [mm]	113.74 ± 0.06	111.79 ± 0.05	1.71 %
Altezza media [mm]	7.22 ± 0.02	7.17 ± 0.03	0.66 %
Larghezza media [mm]	10.12 ± 0.02	9.99 ± 0.05	1.25 %
Massa [g]	28.48 ± 0.04	26.54 ± 0.03	6.82 %

Tabella 5.6: Sintesi del ritiro dimensionale e della perdita di massa a seguito del debinding chimico (Lotto 1). Valori espressi come Media ± Deviazione Standard.

La fase di sinterizzazione seguente è stata impostata sul ciclo termico di debinding (secondario) + sintering rapido indicato dal produttore e rappresentato precedentemente in Figura 4.1. La disposizione dei provini sugli appositi piatti in allumina è visibile in Figura 5.11, ed è stata seguita dal posizionamento dei blocchi di materiale refrattario necessari al mantenimento della temperatura nella parte centrale.

Il numero elevato di pezzi, il loro riempimento interno totale durante la stampa ed una bassa ossigenazione della camera di sinterizzazione, probabilmente data dalla chiusura delle flange terminali del forno durante il processo, hanno comportato diversi difetti:

- **Annerimento della zirconia:** come indicato nel paragrafo 3.4.2, la mancanza di ossigeno ha comportato la pirolisi del *binder*, che ha prodotto fuliggine e residui carboniosi, e la perdita della stechiometria della zirconia che, a causa delle vacanze di ossigeno formatesi, ha assunto una colorazione scura.
- **Deformazione severa dei provini:** il carbonio del polimero residuo diviene un ostacolo per l'aggregazione e la coalescenza della polvere di zirconia, il che

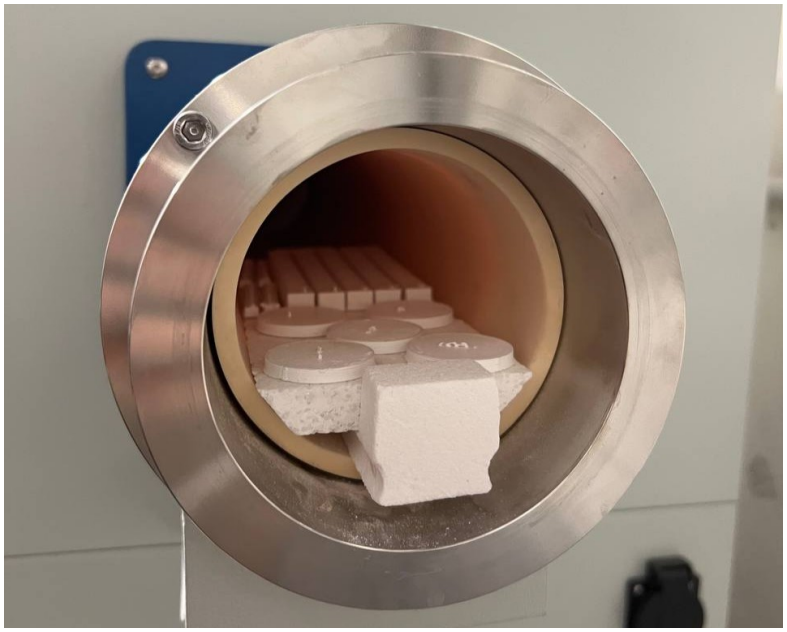

Figura 5.11: Provini in zirconia nel forno tubolare

comporta un ritiro asimmetrico e la conseguente distorsione del pezzo durante il processo termico.

Figura 5.12: Risultato prima sinterizzazione

I provini cilindrici sono stati meno affetti da deformazione, nonostante comunque la superficie inferiore e superiore non siano rimaste perfettamente planari. La misurazione del peso e delle dimensioni (ad eccezione della lunghezza dei provini a flessione) è stata comunque effettuata, e i risultati sono riportati in Tabella 5.7.

Parametro	***Green body***	***Sintered body***	**Ritiro/Perdita** [%]
Cilindro			
Altezza [mm]	3.72 ± 0.01	3.07 ± 0.03	17.41 %
Diametro Medio [mm]	31.53 ± 0.06	25.80 ± 0.19	18.17 %
Massa [g]	9.99 ± 0.03	8.61 ± 0.04	13.85 %
Provini Tipo B			
Altezza Media [mm]	3.39 ± 0.08	3.05 ± 0.18	10.06 %
Larghezza Media [mm]	5.15 ± 0.06	4.71 ± 0.14	8.53 %
Massa [g]	3.43 ± 0.12	2.97 ± 0.10	13.41 %
Provini Tipo C			
Altezza Media [mm]	7.22 ± 0.02	6.23 ± 0.08	13.66 %
Larghezza Media [mm]	10.11 ± 0.02	8.74 ± 0.31	13.52 %
Massa [g]	28.47 ± 0.04	24.57 ± 0.04	13.70 %

Tabella 5.7: Sintesi del ritiro dimensionale e della perdita di massa complessiva tra *green body* e *sintered body* (Lotto 1). Valori espressi come Media ± Deviazione Standard.

La comparazione dimensionale con i provini *green* dimostra quantitativamente diversi aspetti:

- Il valore di *shrinkage* raggiunto si attesta ben al di sotto del 21.5% ± 1% indicato dal produttore del filamento (Tabella 3.1), in particolar modo per i provini a flessione. Questa discrepanza dimensionale conferma che i residui carboniosi, intrappolati a causa della cattiva ossigenazione, hanno agito da ostacolo, inibendo la corretta densificazione e la contrazione volumetrica del materiale.
- L'aumento significativo della deviazione standard nella condizione *sintered* rispetto a quella *green* quantifica l'elevata disuniformità geometrica post-processo. Essendo calcolata tra le misurazioni degli stessi parametri su diversi provini, la dispersione statistica è la prova matematica delle grandi deformazioni e del ritiro asimmetrico che hanno affetto il lotto.

Un ulteriore difetto sistematico, ricorrente per i provini B e C, è una delaminazione in corrispondenza dei layer centrali, visibile nel dettaglio in Figura 5.13. Tale difetto,

pur manifestandosi in modo macroscopico solo a valle della sinterizzazione, ha sicuramente origine in fase di stampa: una probabile sotto-estrusione temporanea o l'accumulo di tensioni termiche residue hanno generato una debolezza nell'adesione inter-layer a quella specifica quota z. Durante il successivo *debinding* chimico, il rigonfiamento del polimero indotto dall'acetone ha innescato una micro-cricca in questo piano ed infine, durante il ciclo in forno, la pressione generata dai gas in espansione ha trovato sfogo proprio in tale fessura, allargandola irrimediabilmente e portando alla separazione netta delle due metà del componente.

Figura 5.13: Dettaglio: delaminazione layer centrale

5.2.2 Secondo lotto di stampa

Viste le problematiche presentatesi e le tempistiche di stampa molto ampie, si è deciso di diminuire il numero di pezzi stampati e di modificarne alcune caratteristiche. In merito ai provini cilindrici, dato lo scopo puramente legato alla caratterizzazione geometrica e massiva e non meccanica, si è optato per una struttura vuota, consistente solamente in un *wall* con spessore di 3 mm, ed un diametro esterno di 28 mm. Le tacche identificative dei 3 provini di tale tipologia stampati sono state disposte fuori dal diametro esterno e con rispettivo primo layer a diretto contatto col piano di stampa per evitare la necessità di introdurre dei supporti (in quanto pezzi sporgenti).

Abbandonando inoltre le limitazioni imopste dalla normativa inizialmente considerate, i provini a sezione rettangolare sono stati riprogettati introducendo una curvatura di raggio $r = 2mm$ alle estremità per evitare il *warping* precedentemente presentatosi. In particolare, per ottimizzare la spaziatura sui supporti in allumina

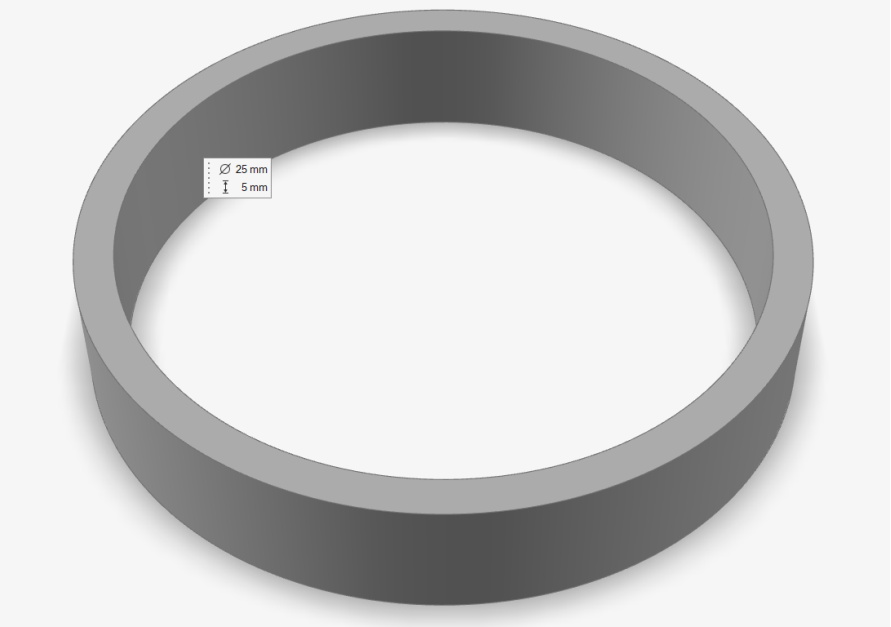

Figura 5.14: CAD del provino cilindrico vuoto

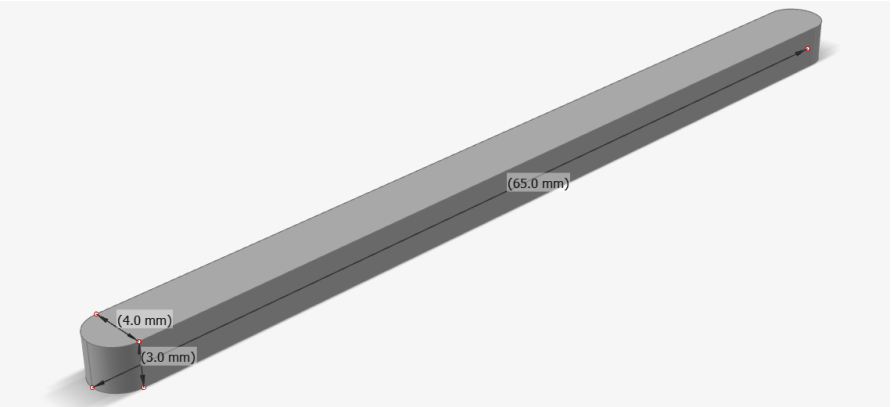

Figura 5.15: CAD del provino da flessione a geometria ottimizzata (sezione rettangolare con estremità arrotondate)

della camera di sinterizzazione, si è scelto di optare per le dimensioni caratteristiche proprie della sezione della tipologia B adottata in precedenza, con una lunghezza di $65mm$ (che lo slicer aumenta per il fattore di scala relativo al filamento di zirconia) e riducendo il numero di esemplari esclusivamente a 3. Questo ha comportato una diminuzione del tempo di stampa a 2 ore e 8 minuti.

Gli accorgimenti geometrici attuati, coadiuvati da una diminuzione a 50°C del piano di stampa (rispetto ai 60°C del primo lotto) hanno comportato risultati molto

		Diametro esterno [mm]		Spessore [mm]		
ID Provino	**Altezza [mm]**	**Misura 1**	**Misura 2**	**Misura 1**	**Misura 2**	**Massa [g]**
Cilindro 1	6.14	35.18	35.53	1.84	1.90	4.11
Cilindro 2	6.15	35.47	35.43	1.85	1.91	4.13
Cilindro 3	6.15	35.31	35.18	1.82	1.88	4.13
Media	**6.15**	**35.32**	**35.38**	**1.84**	**1.90**	**4.12**
Dev. St.	±0.01	±0.15	±0.18	±0.02	±0.02	±0.01

Tabella 5.8: Dimensioni e massa dei campioni cilindrici vuoti - Stato pre-debinding (Lotto 2)

		Altezza [mm]			Larghezza [mm]			
ID Provino	**L [mm]**	**Lato 1**	**Centro**	**Lato 2**	**Lato 1**	**Centro**	**Lato 2**	**Massa [g]**
B1	82.14	3.71	3.61	3.64	5.06	5.04	5.02	5.17
B2	82.25	3.63	3.64	3.67	5.01	5.05	5.02	5.19
B3	82.22	3.66	3.60	3.62	5.12	5.06	5.10	5.18
Media	**82.20**	**3.67**	**3.62**	**3.64**	**5.06**	**5.05**	**5.05**	**5.18**
Dev. st.	±0.06	±0.04	±0.02	±0.03	±0.06	±0.01	±0.05	±0.01

Tabella 5.9: Dimensioni e massa dei provini da flessione - Stato pre-debinding (Lotto 2)

più accurati e con meno difetti macroscopici. Ciò si rispecchia anche nei valori ridotti di deviazione standard, la quale aumenta in modo degno di nota solamente per i diametri esterni dei cilindri cavi, soggetti ad una leggera deformazione al momento del posizionamento delle estremità del calibro.

Date le dimensioni ridotte del nuovo lotto, si è optato per una riduzione di un'ora della durata del bagno in acetone rispetto al lotto precedente. Nonostante il minor tempo di immersione, il processo di debinding chimico si è rivelato estremamente efficace: le misurazioni effettuate allo stato di *brown body* hanno evidenziato una perdita di massa pari all'8.33% per i cilindri vuoti e al 7.72% per i provini a flessione. Entrambi i valori superano ampiamente la soglia minima del 5% prescritta dal produttore, garantendo la corretta formazione del reticolo di porosità aperta necessario per la successiva fase termica. Come prevedibile per questa fase di processo, i ritiri dimensionali macroscopici si sono mantenuti marginali (inferiori al 2.5%).

Il ciclo di sinterizzazione utilizzato differisce da quello del primo lotto: si è adottato il ciclo debinding + sintering standard per la zirconia indicato dal produttore e rappresentato in Figura 5.17. Confrontandolo con il ciclo *FAST*,

Figura 5.16: Provini del secondo lotto immersi in acetone

spiccano la rampa lineare di debinding termico (rispetto alla rispettiva fase molto frastagliata del primo) ed una durata complessiva di circa 35 h in più. Queste caratteristiche mirano a garantire un processo più "sicuro" dal punto di vista di eventuali deformazioni e problematiche legate alla rimozione di *binder*. Inoltre questa volta la sinterizzazione è avvenuta con entrambe le flange laterali della fornace aperte, in modo da garantire un corretto e sufficiente afflusso di ossigeno ai pezzi (comunque termicamente schermati dai blocchi di materiale refrattario). Il ciclo termico reale impostato in macchina presenta una durata della rampa di debinding leggermente inferiore rispetto al ciclo teorico da datasheet, a causa di specifici vincoli di programmazione del *controller* del forno. Come preliminarmente verificato tramite il modello analitico, tale traslazione temporale non altera in alcun modo le cinetiche di densificazione e le conseguenti proprietà meccaniche, limitandosi a traslare rigidamente l'innesco del ritiro volumetrico. Pertanto, nelle successive analisi parametriche, il ciclo "*SLOW* Reale" verrà assunto come *baseline* di riferimento.

I risultati ottenuti dal ciclo di sinterizzazione sono esattamente in linea con i dati indicati da *Zetamix*. In particolare, dalla Tabella 5.10, è possibile osservare come i valori di variazione percentuale delle dimensioni lungo x, y e z dei vari provini rientrano nell'indicazione del $21.5\% \pm 1\%$ presenti nel datasheet del materiale, ad unica differenza dello spessore medio dei cilindri vuoti e della larghezza media dei provini a sezione rettangolare. Quest'ultima, in particolare, si attesta a circa due punti percentuali al di sotto della variazione nominale.
Questo scostamento può dipendere da due fattori concomitanti:

- Anisotropia del percorso di stampa: poiché sezioni così sottili sono formate

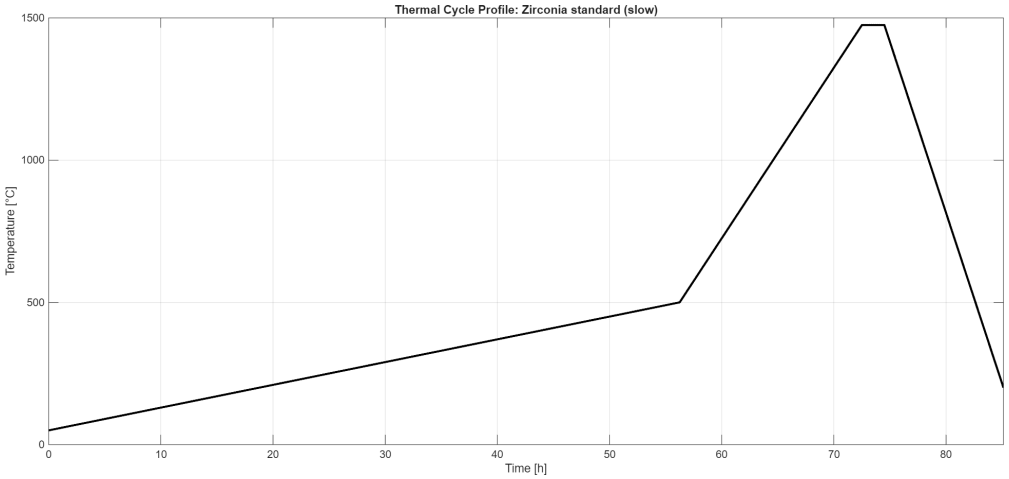

Figura 5.17: Ciclo di debinding e sinterizzazione Zirconia standard

quasi esclusivamente da perimetri che si contraggono in modo differente rispetto al riempimento massivo

- Misurazione: su dimensioni dell'ordine di pochi millimetri, la naturale rugosità superficiale dei layer stampati incide proporzionalmente in maniera più marcata sulla misura finale, falsando leggermente il calcolo percentuale del ritiro rispetto a quote più ampie.

Si fa notare che il parametro di densificazione percentuale non è stato valutato per lo stato *green*, in quanto il componente risulta essere un materiale composito (zirconia e *binder*). Il calcolo di una densità relativa basata sul valore teorico della zirconia pura risulterebbe pertanto privo di significato fisico a causa dell'ingente frazione volumetrica occupata dal legante polimerico. Tale parametro acquisisce valenza a valle del debinding termico e della sinterizzazione, confermando l'avvenuto consolidamento della sola matrice ceramica.

I provini hanno presentato comunque un leggero *warping* alle estremità, di entità assolutamente non paragonabile a quanto avvenuto nel processo di sinterizzazione del Lotto 1. Questo dettaglio ed un confronto tra i pezzi dopo la fase di debinding chimico (del Lotto 3) e dopo la sinterizzazione, sono visibili in Figura 5.18 e 5.19.

5.2.3 Terzo lotto di stampa

La tipologia ed il numero di provini del terzo lotto di stampa sono gli stessi del secondo. Tale scelta è stata fatta in modo da poter confrontare l'effetto di un diverso ciclo termico su pezzi nominalmente "identici". A supporto di tale studio, sono state effettuate delle simulazioni con il codice *MATLAB* per prevedere l'effetto

Parametro	***Green***	***Brown***	***Sintered***	**Var. Tot. [%]**
Cilindri vuoti				
Altezza [mm]	6.15 ± 0.01	6.07 ± 0.02	4.90 ± 0.03	$-20.34\,\%$
Diam. ext. [mm]	35.35 ± 0.10	34.44 ± 0.07	27.78 ± 0.02	$-21.40\,\%$
Spessore [mm]	1.87 ± 0.02	1.84 ± 0.03	1.50 ± 0.03	$-19.91\,\%$
Massa [g]	4.12 ± 0.01	3.78 ± 0.01	3.53 ± 0.01	$-14.31\,\%$
Volume [mm^3]	1206.95	1143.51	604.57	$-49.91\,\%$
Densità [g/cm^3]	3.42	3.31	5.85	$+71.12\,\%$
Densificazione [%]	–	**54.6 %**	**96.6 %**	–
Provini da flessione				
Lunghezza [mm]	82.20 ± 0.06	80.30 ± 0.09	64.71 ± 0.05	$-21.28\,\%$
Alt. media [mm]	3.64 ± 0.01	3.63 ± 0.02	2.91 ± 0.01	$-20.01\,\%$
Larg. media [mm]	5.05 ± 0.04	5.02 ± 0.03	4.13 ± 0.02	$-18.34\,\%$
Massa [g]	5.18 ± 0.01	4.78 ± 0.01	4.44 ± 0.01	$-14.29\,\%$
Volume [mm^3]	1512.96	1463.31	777.96	$-48.58\,\%$
Densità [g/cm^3]	3.42	3.27	5.71	$+66.69\,\%$
Densificazione [%]	–	**54.0 %**	**94.3 %**	–

Tabella 5.10: Evoluzione dimensionale, volumetrica e della densificazione dal *green body* al *sintered body* (Lotto 2). La variazione percentuale totale è calcolata tra lo stato iniziale (*green*) e finale (*sintered*).

Figura 5.18: Dettaglio di bending alle estremità

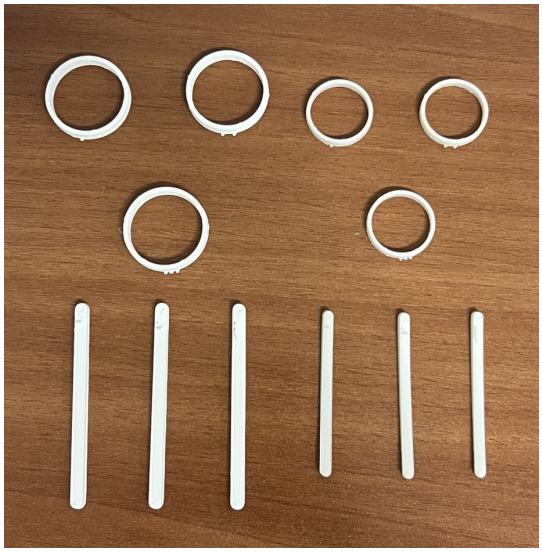

Figura 5.19: Confronto tra *brown* e *sintered* body

su densificazione, shrinkage e modulo elastico della variazione di tre parametri caratterizzanti i cicli di sinterizzazione:

- Temperatura massima
- Dwell time
- Inclinazione della rampa termica

In particolare, sono stati analizzati sei cicli differenti, rappresentati in Figura 5.20 (insieme a quello standard), dei quali:

- Tre simulano una diminuzione di T_{max} di, rispettivamente, $100 - 150 - 200°C$, rispetto a quella indicata dal fornitore
- Uno considera un *dwell time* di 6 ore (@ $T_{max} = 1325°C$)
- Uno una rampa termica con inclinazione doppia rispetto allo standard
- Un ibrido con un'inclinazione di rampa pari al 75% di quella standard e *dwell time* dimezzato.

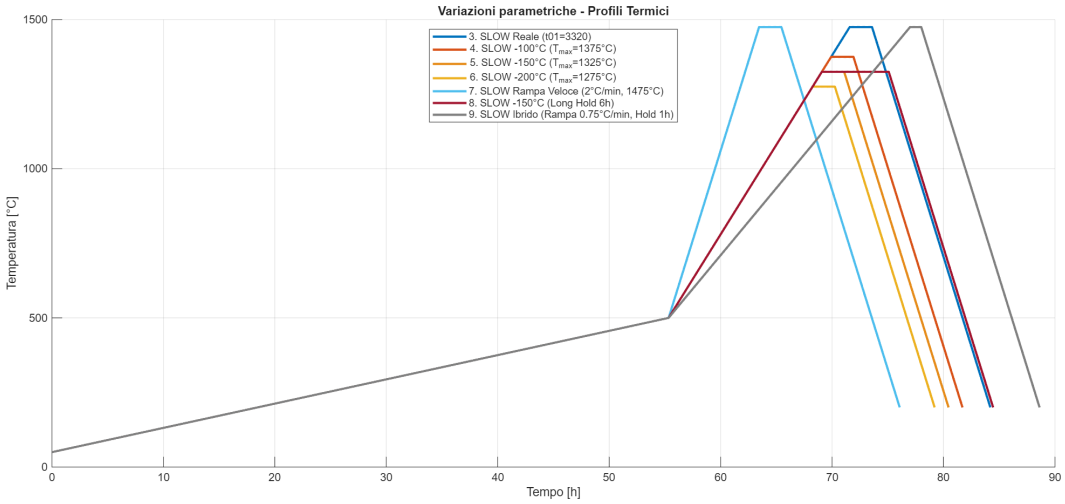

Figura 5.20: Cicli termici differenti analizzati

I grafici con gli andamenti delle proprietà fisiche e meccaniche sono rappresentati a partire dalla cinquantesima ora di processo, esclusivamente per motivi di visualizzazione, in quanto nella precedente fase di debinding termico non si registrano variazioni importanti.

Analizzando le curve di densificazione in Figura 5.21, emerge chiaramente come l'abbassamento della temperatura di picco (T_{max}) faccia diminuire notevolmente

la percentuale di densità teorica raggiunta. È fondamentale evidenziare che la relazione tra l'abbassamento della temperatura e il deficit di densità finale non è lineare, bensì di natura esponenziale. Questo poiché i meccanismi di diffusione allo stato solido responsabili della chiusura delle porosità sono attivati termicamente, e la cinetica di densificazione è dunque governata dalla legge di Arrhenius (4.1). Infatti i valori raggiunti sono i seguenti:

- Ciclo con $T_{max} = 1375°C$ - $\rho = 0.92$
- Ciclo con $T_{max} = 1325°C$ - $\rho = 0.84$
- Ciclo con $T_{max} = 1275°C$ - $\rho = 0.71$

Tuttavia, il modello matematico evidenzia anche il ruolo di compensazione della cinetica temporale: a parità di temperatura, l'estensione della fase isotermica consente di aumentare il valore di densità finale. Fornire infatti un tempo di mantenimento prolungato permette ai meccanismi diffusivi, seppur rallentati dalla ridotta T_{max}, di continuare a trasportare materia verso i colli di sinterizzazione, incrementando la densità finale e la conseguente rigidezza strutturale del componente. Il ciclo **8**, grazie all'*holding time* aumentato di 4 ore rispetto a quello del ciclo standard, nonostante una $T_{max} = 1325°C$, riesce a garantire una densità finale di $\rho = 0.90$, il 7% superiore di quella ottenuta col ciclo a pari T_{max} e minore *dwell time*.

Analizzando l'influenza del tasso di riscaldamento (*heating rate*), i risultati del modello analitico mostrano come una variazione della pendenza della rampa termica non produca scostamenti significativi sulla densità finale del componente. Tale comportamento teorico è matematicamente coerente: l'integrale della densificazione è dominato dal tempo di permanenza alla massima temperatura (fase isoterma), mentre il contributo cumulato durante la fase transitoria di riscaldamento risulta trascurabile.

Tuttavia, da un punto di vista tecnologico e sperimentale, il tasso di riscaldamento rappresenta un parametro di processo estremamente critico. Nella realtà fisica, una rampa termica eccessivamente ripida innesca severi gradienti di temperatura tra la superficie esterna del componente ed il *core* interno. Questa disomogeneità termica si traduce in una densificazione differenziale e nell'insorgere di tensioni residue che, nei materiali ceramici fragili, portano a distorsioni geometriche e innesco di cricche. Inoltre, una salita troppo rapida rischia di occludere prematuramente la porosità superficiale, intrappolando eventuali gas residui all'interno del componente e precludendone l'evacuazione. Per tali ragioni pratiche, i cicli termici ottimizzati mantengono rampe di riscaldamento lente e controllate (tipicamente 1-2°C/min).

Come direttamente deducibile dalle equazioni costitutive del modello (4.4), l'andamento del ritiro lineare (Figura 5.22) risulta strettamente accoppiato all'evoluzione della densità. I cicli termici a temperatura ridotta, non raggiungendo la

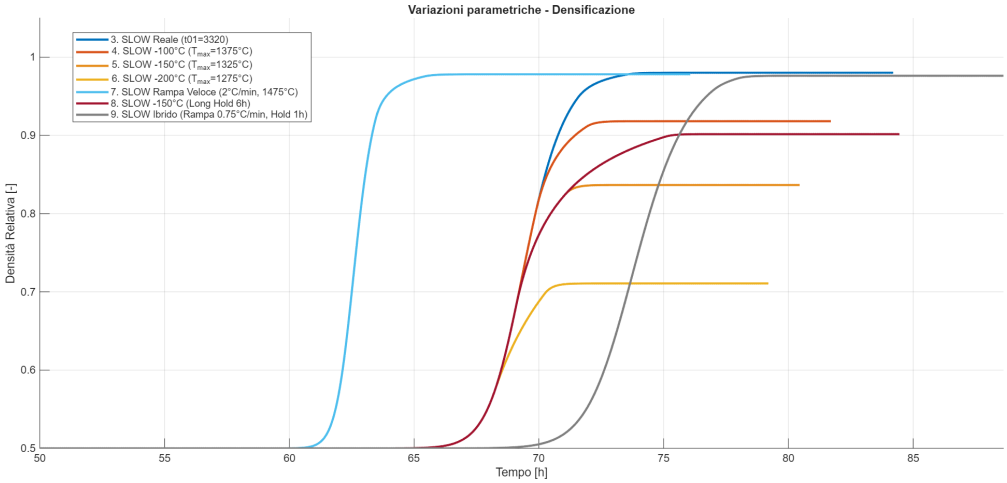

Figura 5.21: Densificazione al variare del ciclo termico

piena densificazione, manifestano conseguentemente uno *shrinkage* finale inferiore, indice diretto di un'incompleta chiusura delle porosità. I cicli **3**,**7** e **9** si attestano ad un valore finale del 19.8%, leggermente al di sotto del 21.5% $\pm$ 1% indicato sul datasheet del materiale, mentre i cicli con differenti T_{max} variano da un ritiro del 18.2% per il numero **4** fino al 10.9% per il **6** a temperatura minima ipotizzata. L'impatto di ciò sulle proprietà meccaniche del materiale diventa evidente analizzando l'evoluzione del modulo elastico (Figura 5.23). La rigidezza del ceramico è infatti soggetta a un duplice effetto: da un lato il naturale decadimento reversibile a causa della temperatura, dall'altro una dipendenza "strutturale" dal livello di porosità del materiale, dunque dalla densità relativa, modellata nel codice tramite una legge esponenziale (4.2). Il raggiungimento di soli 70 GPa del ciclo con temperatura massima di 1275°C, lo rende decisamente inappropriato, in quanto tale valore limiterebbe drasticamente le potenziali applicazioni del materiale, specialmente considerando il limite opposto, caratterizzato dai 183 – 184 GPa dei cicli numero **3**,**7** e **9**.

Il profilo termico selezionato per la sinterizzazione di questo lotto di stampa è il numero **5**, caratterizzato da una $T_{max} = 1325$°C.

Le misurazioni dello stato *green* sono disponibili in Tabella 5.11 e 5.12 e mostrano delle minime variazioni rispetto a quelle del Lotto 2 solamente in corrispondenza dei valori di diametro esterno per i cilindri vuoti e di altezza delle travette.

La successiva fase di debinding chimico per il terzo lotto ha confermato i trend osservati in precedenza: la perdita di massa si è attestata tra il 7 e l'8 %, riconfermando il corretto avvenimento del processo. Infine i dati medi relativi anche ai pezzi post-sinterizzazione con T_{max} ridotta sono riassunti nella Tabella 5.13 e quantificano l'avvenuto consolidamento del materiale, pur evidenziando alcune

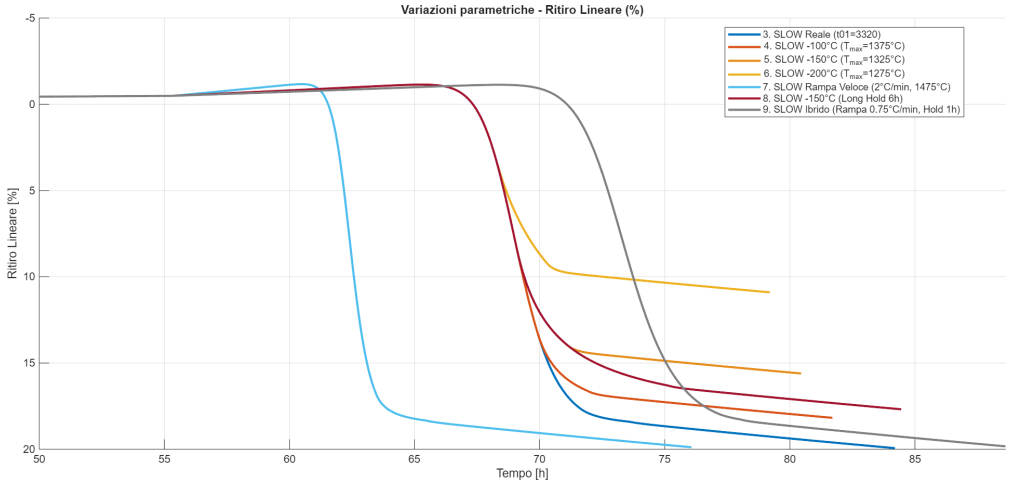

Figura 5.22: Shrinkage al variare del ciclo termico

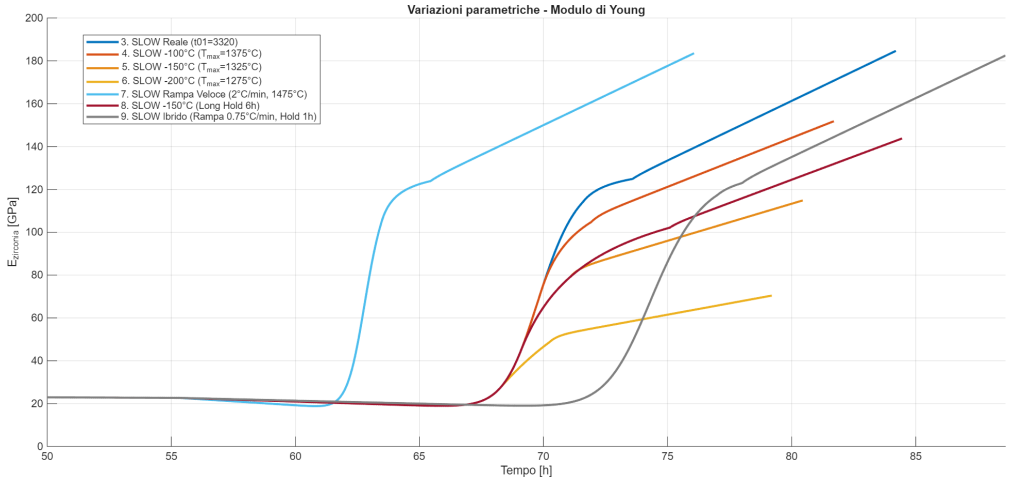

Figura 5.23: Modulo di Young al variare del ciclo termico

peculiarità legate alla geometria dei campioni e alle condizioni al contorno del processo termico. In primo luogo, si osserva una marcata deviazione standard (± 0.41 mm) associata al diametro esterno dei cilindri sinterizzati. Questa dispersione dimensionale risulta imputabile a due fattori concomitanti:

- Il ciclo termico a temperatura ridotta non ha smussato efficacemente le cuciture generate durante la stampa, le cui sporgenze hanno influito sui punti di presa del calibro
- Mantenendo le flange del forno aperte, la specifica posizione del cilindretto n.1 sul setto di sinterizzazione potrebbe averlo esposto a micro-flussi d'aria, il che

		Diametro Esterno [mm]		Spessore [mm]		
ID Provino	**Altezza [mm]**	**Misura 1**	**Misura 2**	**Misura 1**	**Misura 2**	**Massa [g]**
Cilindro 1	6.15	35.10	35.37	1.83	1.95	4.09
Cilindro 2	6.17	35.19	35.28	1.83	1.89	4.11
Cilindro 3	6.21	35.17	35.04	1.84	1.83	4.11
Media	**6.18**	**35.15**	**35.23**	**1.83**	**1.89**	**4.10**
Dev. St.	±0.03	±0.05	±0.17	±0.01	±0.06	±0.01

Tabella 5.11: Dimensioni e massa dei campioni cilindrici vuoti - Stato pre-debinding (Lotto 3)

		Altezza [mm]			Larghezza [mm]			
ID Provino	**L [mm]**	**Lato 1**	**Centro**	**Lato 2**	**Lato 1**	**Centro**	**Lato 2**	**Massa [g]**
B1	82.39	3.72	3.70	3.73	5.01	5.02	5.10	5.14
B2	82.44	3.80	3.72	3.74	4.94	4.99	5.03	5.16
B3	82.43	3.74	3.72	3.73	5.01	4.96	5.05	5.16
Media	**82.42**	**3.75**	**3.71**	**3.73**	**4.99**	**4.99**	**5.06**	**5.15**
Dev. st.	±0.03	±0.04	±0.01	±0.01	±0.04	±0.03	±0.04	±0.01

Tabella 5.12: Dimensioni e massa dei provini da flessione - Stato pre-debinding (Lotto 3)

si è tradotto in una temperatura locale marginalmente inferiore, limitandone il ritiro radiale e rendendolo di fatto un "*outlier*" dimensionale (più grande) rispetto agli altri replicati (come osservabile in Tabella 8.3 in appendice).

Tali motivazioni concorrono a spiegare anche la netta discrepanza nell'incremento di densità calcolato tra lo stato *green* e quello *sintered*: i provini da flessione registrano infatti un aumento relativo attorno al +60%, mentre per i cilindri l'incremento si attesta attorno al +50%. La sovrastima del diametro esterno, causata dalla rugosità superficiale e amplificata dall'anomalia del provino 1, incide in modo quadratico nel calcolo del volume del solido forato. Ne consegue un'inevitabile sovrastima del volume di inviluppo e una conseguente sottostima della densità apparente finale calcolata per i cilindri.

Parametro	***Green***	***Brown***	***Sintered***	**Var. Tot. [%]**
Cilindri vuoti				
Altezza [mm]	6.18 ± 0.03	6.15 ± 0.01	5.17 ± 0.06	$-16.34\,\%$
Diam. ext. [mm]	35.19 ± 0.12	34.45 ± 0.08	29.06 ± 0.41	$-17.42\,\%$
Spessore [mm]	1.86 ± 0.05	1.85 ± 0.05	1.54 ± 0.04	$-17.20\,\%$
Massa [g]	4.10 ± 0.01	3.77 ± 0.01	3.52 ± 0.01	$-14.15\,\%$
Volume [mm^3]	1203.60	1165.70	688.35	$-42.81\,\%$
Densità [g/cm^3]	3.41	3.23	5.11	$+50.12\,\%$
Densif. geom. [%]	–	**53.5 %**	**84.5 %**	–
Provini da flessione				
Lunghezza [mm]	82.42 ± 0.03	80.24 ± 0.04	66.56 ± 0.06	$-19.24\,\%$
Alt. media [mm]	3.73 ± 0.03	3.70 ± 0.01	3.04 ± 0.02	$-18.50\,\%$
Larg. media [mm]	5.01 ± 0.05	4.94 ± 0.02	4.07 ± 0.02	$-18.76\,\%$
Massa [g]	5.15 ± 0.01	4.79 ± 0.01	4.42 ± 0.01	$-14.17\,\%$
Volume [mm^3]	1540.30	1466.70	823.53	$-46.53\,\%$
Densità [g/cm^3]	3.34	3.27	5.37	$+60.51\,\%$
Densif. geom. [%]	–	**54.0 %**	**88.7 %**	–

Tabella 5.13: Evoluzione dimensionale, volumetrica e densificazione geometrica dal *green body* al *sintered body* (Lotto 3, $T_{max} = 1325°C$). La variazione percentuale totale è calcolata tra lo stato iniziale (*green*) e finale (*sintered*).

5.2.4 Analisi comparativa dei cicli termici (Lotto 2 - Lotto 3)

Dal confronto delle caratteristiche macroscopiche dei provini dei due lotti sinterizzati in Figura 5.24 e 5.25 emergono degli aspetti salienti:

- I pezzi del Lotto 3 hanno dimensioni leggermente maggiori, a conferma di un ritiro lineare meno marcato
- La colorazione conseguente al processo a T_{max} ridotta è di un bianco più opaco ed intenso rispetto alla lieve traslucenza del secondo lotto
- I provini da flessione del Lotto 3 presentano una notevole riduzione dei fenomeni di *warping* e *bending*

I dati medi delle misurazioni, riassunti nella Tabella 5.14, forniscono una validazione quantitativa delle osservazioni macroscopiche. Essendo il processo guidato termicamente, la riduzione della temperatura massima a 1325°C ha limitato la diffusione atomica, ostacolando la completa eliminazione della porosità e bloccando la densificazione a valori inferiori. In particolare i provini cilindrici vuoti hanno subito una riduzione di densificazione rispetto al ciclo standard del 12%, mentre quelli da

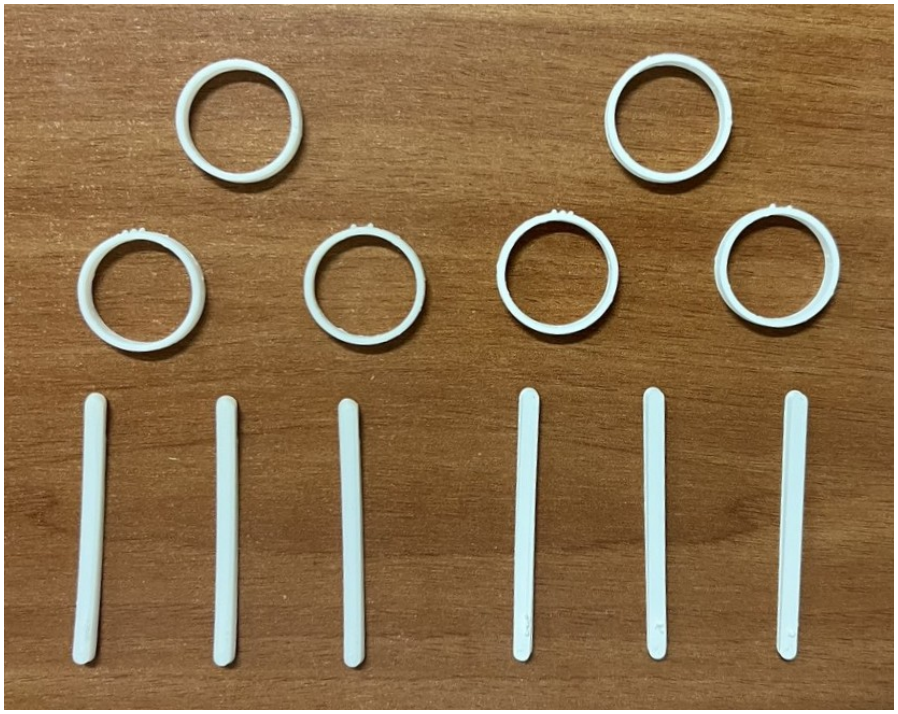

Figura 5.24: Confronto macroscopico a seguito del processo di sinterizzazione: a sinistra i campioni del Lotto 2 (ciclo termico standard), a destra quelli del Lotto 3 (ciclo a temperatura ridotta, $T_{max} = 1325°C$)

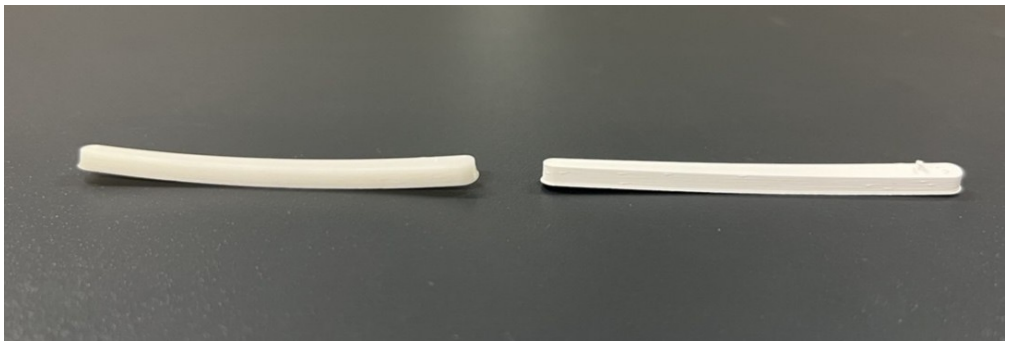

Figura 5.25: Confronto del fenomeno di *warping* post-sinterizzazione: Lotto 2 (sinistra) a confronto con il Lotto 3 (destra)

flessione una riduzione del 5.6%. Questa differenza è data prevalentemente dalla geometria e dalla strategia di deposizione: nei cilindri, stampati prevalentemente tramite perimetri concentrici, la ridotta energia termica del Lotto 3 non è stata sufficiente a garantire la completa chiusura dei micro-vuoti tra le linee di estrusione adiacenti. Al contrario, il volume massiccio dei provini da flessione, caratterizzato

da un riempimento interno (*infill*) a reticolo incrociato, ha fornito maggiori vincoli strutturali interni, favorendo una compattazione tridimensionale più efficace anche a temperature inferiori. Tali differenze microstrutturali giustificano inoltre le variazioni riscontrate visivamente: dal punto di vista ottico, la marcata opacità e la colorazione più bianca dei campioni del Lotto 3 sono un'evidenza diretta della maggiore porosità residua. All'interno della matrice ceramica, infatti, i pori agiscono come centri di *scattering* per la radiazione luminosa, a causa del salto di indice di rifrazione che si crea all'interfaccia tra la zirconia e l'aria intrappolata. Quando la luce attraversa il componente, incontra queste numerose discontinuità (a cui si aggiungono anche i bordi di grano ed eventuali residui di *binder*) che impediscono la propagazione continua dei fotoni ed inducono continue deviazioni ed una riflessione diffusa, che conferiscono al materiale il tipico aspetto bianco e opaco. Al contrario, l'elevata densificazione raggiunta dal Lotto 2 minimizza i centri di diffusione interni, permettendo al materiale di esibire la sua caratteristica traslucenza [31]. Infine, la limitata entità del ritiro volumetrico nel Lotto 3 ha indotto uno sviluppo di tensioni inferiori durante la sinterizzazione, garantendo un miglioramento della planarità dei provini da flessione e una netta riduzione dei fenomeni di *warping* e *bending* all'estremità, comunemente accentuati dalle isoterme ad alta temperatura.

Parametro	**Lotto 2** (1475°C)	**Lotto 3** (1325°C)
Cilindri vuoti		
Altezza [mm]	4.90 ± 0.03	5.17 ± 0.06
Diametro ext. [mm]	27.78 ± 0.02	29.06 ± 0.41
Spessore [mm]	1.50 ± 0.03	1.54 ± 0.04
Densità [g/cm^3]	5.85	5.11
Densificazione [%]	**96.6 %**	**84.5 %**
Provini da flessione		
Lunghezza [mm]	64.71 ± 0.05	66.56 ± 0.06
Altezza media [mm]	2.91 ± 0.01	3.04 ± 0.02
Larghezza media [mm]	4.13 ± 0.02	4.07 ± 0.02
Densità [g/cm^3]	5.71	5.37
Densificazione [%]	**94.3 %**	**88.7 %**

Tabella 5.14: Confronto diretto delle proprietà geometriche e volumetriche a fine ciclo termico tra i provini sinterizzati con profilo standard (Lotto 2) e quelli processati a temperatura massima ridotta (Lotto 3).

Capitolo 6

Test di flessione a tre punti, calibrazione del modello e microscopia ottica

I test di *bending* a tre punti che hanno portato alla rottura dei provini per la determinazione dei moduli elastici effettivi e delle tensioni di rottura sono stati effettuati tramite la macchina di prova a singola colonna *Instron 68SC-5* (Figura 6.1), dotata di una cella di carico fino a 5 kN, uno spazio verticale di test di 1118 mm ed una risoluzione di controllo di posizione di 9.5 nm, i cui ulteriori parametri principali sono esposti in Tabella 6.1.

La preparazione della prova è consistita nel settaggio di alcuni parametri in base alla *ASTM C 1161*:

- Distanza tra i due punti di appoggio inferiori imposta a L = 40mm di distanza (per provini di tipologia "B")
- Velocità di discesa del carico imposta a 0.5 mm/min per garantire che i ratei di deformazione siano nell'ordine di $1.0 \cdot 10^{-4} s^{-1}$

Si sono inoltre inseriti i dati dei singoli provini necessari al software per il calcolo dello sforzo (e conseguentemente del modulo di Young) partendo dalla teoria classica della trave:

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2} \tag{6.1}$$

dove:

- P = forza di rottura
- L = distanza tra i supporti inferiori

Figura 6.1: Macchina di test: *Instron 68SC-5*

- b = larghezza provino
- d = spessore provino

È stato effettuato anche un test preliminare con un provino in *PLA* per verificare il corretto funzionamento dell'impianto. Un dettaglio con tutti i provini rotti a seguito della campagna di test è disponibile in Figura 6.2.

Il *post-processing* dei dati grezzi salvati durante il processo è stata effettuata tramite *MATLAB* ed i relativi grafici sono visualizzabili in Figura 6.3 e 6.4, mentre

Parameter	**Value**
Force Capacity	5 kN
Crosshead Travel	868 mm
Vertical Test Space	1118 mm
Horizontal Test Space	100 mm
Maximum Speed	2540 mm/min
Minimum Speed	0.001 mm/min
Maximum Return Speed	2540 mm/min
Position Control Resolution	9.5 nm
Frame Axial Stiffness	8.5 kN/mm
Maximum Force at Full Speed	2.5 kN
Maximum Speed at Full Force	1270 mm/min
Footprint Dimensions ($h \times w \times d$)	1410 × 460 × 615 mm
Weight	62 kg
Maximum Power Requirements	700 VA

Tabella 6.1: Specifiche tecniche del sistema di prova Instron 68SC-5. Dati estratti dal datasheet ufficiale del produttore [32].

i valori puntuali ricavati e misurati direttamente dal software della macchina sono riportati in Tabella 6.2.

Le diminuzioni istantanee osservabili nei grafici corrispondono a delle micro-rotture avvenute in fase di testing prima della distruzione dei singoli provini, probabilmente date da difetti interni derivanti dalla stampa o dal processo di sinterizzazione. Si sono presentate durante il test di tutti i pezzi, in maniera più o meno numerosa. Nonostante questi influiscano notevolmente sul test effettivo e sul raggiungimento di un dato valore di tensione di rottura, è possibile osservare, in particolare dalla Figura 6.4, come in generale i provini del secondo lotto di stampa, sinterizzati con ciclo nominale, abbiano resistito maggiormente all'applicazione del carico.

Il valore del Modulo di Young sperimentale risulta coerente all'interno dei provini appartenenti al medesimo lotto, con uno scostamento massimo circoscritto a soli 4.61 GPa. Calcolando le medie sperimentali e confrontandole con le predizioni del modello *MATLAB* (Figura 5.23), emergono i seguenti risultati:

- **Lotto 2 ($T_{max} = 1475°$C):** a fronte di un valore teorico calcolato di $E = 184.6$ GPa, il modulo elastico medio sperimentale si attesta a 159.12 GPa. Si registra pertanto un *offset* di 25.48 GPa (sovrastima del modello numerico).
- **Lotto 3 ($T_{max} = 1325°$C):** a fronte di una predizione numerica di $E = 115.7$ GPa, il dato medio sperimentale risulta pari a 134.28 GPa. In questo scenario si rileva un *offset* di 18.58 GPa (sottostima del modello numerico).

Figura 6.2: Provini a seguito del test di flessione a tre punti

Lotto	**Provino**	E **[GPa]**	σ_f **[MPa]**	ϵ_f **[%]**	W **[J]**
Lotto 2 (1475°C)	1	159.40	709.08	0.48	0.09
	2	161.29	758.07	0.51	0.10
	3	156.68	591.09	0.41	0.06
Lotto 3 (1325°C)	1	132.94	562.21	0.45	0.07
	2	136.02	450.49	0.38	0.05
	3	133.89	451.61	0.36	0.04

Tabella 6.2: Risultati puntuali delle prove di flessione a tre punti per i singoli campioni dei due lotti testati. Vengono riportati il Modulo Elastico (E), la resistenza a flessione (σ_f), la deformazione a rottura (ϵ_f) e l'energia assorbita prima del cedimento (W).

Tale discrepanza tra teoria e pratica era attesa e comune lavorando con manifattura

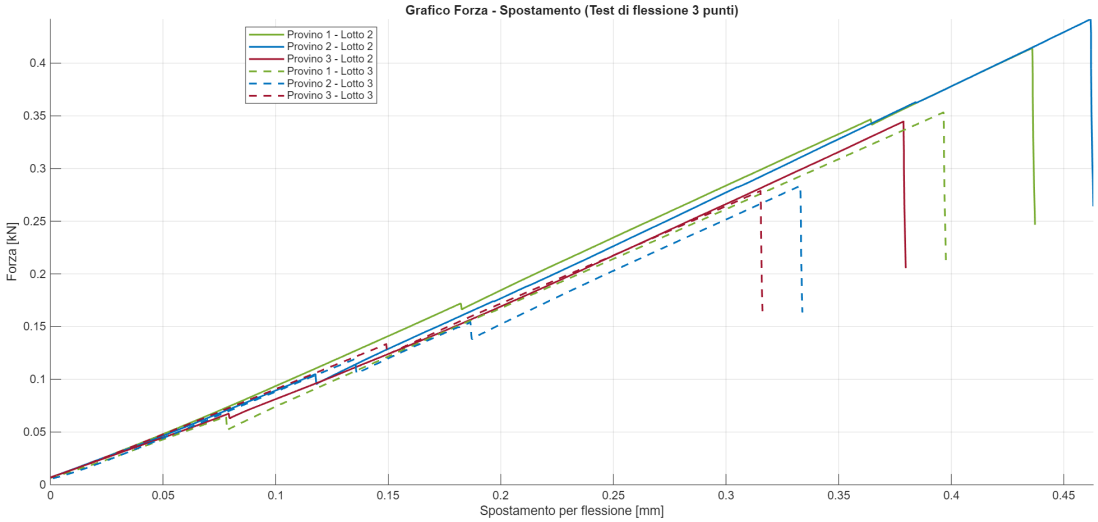

Figura 6.3: Curva forza-spostamento del test di flessione a 3 punti

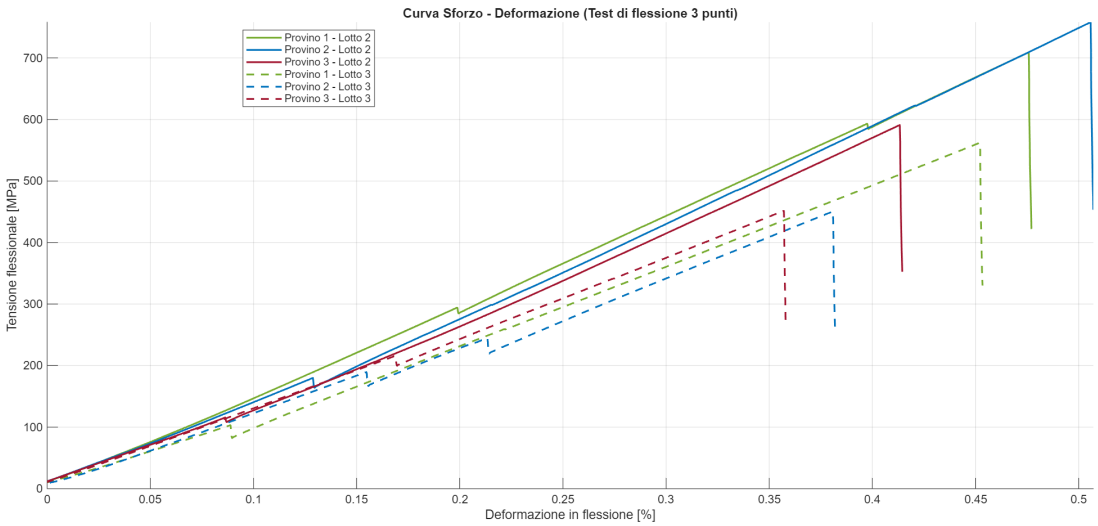

Figura 6.4: Curva sforzo-deformazione del test di flessione a 3 punti

additiva: i modelli analitici tendono infatti a sovrastimare la rigidezza di un materiale "ideale", faticando a cogliere appieno la penalizzazione indotta dalla disomogeneità strutturale e dalla debole adesione inter-layer tipiche della tecnologia FDM.

Analizzando i valori della tensione di rottura a flessione (σ_f), emerge chiaramente l'impatto del grado di densificazione sulle prestazioni meccaniche finali:

- **Lotto 2 ($T_{max} = 1475°$C):** ha raggiunto una resistenza media di 686.08 MPa,

un risultato di assoluto rilievo per un componente ceramico realizzato tramite estrusione di filamento.

- **Lotto 3 (T_{max} = 1325°C):** ha mostrato un calo prestazionale del 28.9%, arrestandosi a un valore medio di 488.10 MPa.

Per contestualizzare adeguatamente questi risultati, è opportuno confrontarli con le proprietà meccaniche tipiche della zirconia 3Y-TZP prodotta tramite metodi di manifattura convenzionali: questa vanta solitamente un modulo elastico compreso tra 200 e 210 GPa e una resistenza a flessione che si attesta tra i 900 e i 1200 MPa [33].

Il divario prestazionale tra il materiale *bulk* e i campioni ottimali del Lotto 2 (circa -20% per la rigidezza e -30% per la resistenza) è intrinsecamente attribuibile al processo di manifattura additiva. La deposizione *layer-by-layer* induce inevitabilmente difettosità microstrutturali, quali vuoti interstiziali, solchi superficiali tra i cordoni e anisotropia direzionale. Questi difetti agiscono come concentratori di sforzo e siti preferenziali per l'innesco delle cricche, limitando le prestazioni macroscopiche rispetto al materiale puramente massivo.

Un ulteriore parametro registrato dal software di prova è l'energia a rottura (W), espressa in Joule. Fisicamente, questo valore corrisponde all'integrale della curva forza-spostamento (l'area sottesa fino al punto di cedimento) e fornisce una misura quantitativa della capacità del componente di assorbire energia elastica prima della rottura catastrofica. Essendo i materiali ceramici caratterizzati da una natura intrinsecamente fragile e priva di deformazione plastica, le variazioni di questa energia sono indicatori cruciali della tenacità del pezzo. I dati riportati in Tabella 6.2 evidenziano un marcato crollo di questo parametro: si passa da una media di 0.08 J per i campioni del Lotto 2 a 0.05 J per il Lotto 3 (riduzione pari al -37.5%). I pori non chiusi si comportano infatti come un reticolo diffuso di "micro-cricche", abbattendo drasticamente l'energia necessaria per far propagare la frattura attraverso la matrice ceramica e rendendo il componente estremamente vulnerabile.

6.1 Calibrazione del modello matematico

Come anticipato a valle dell'analisi di sensibilità, per ottenere una corrispondenza quantitativa tra le predizioni analitiche e il reale comportamento dei provini, si è resa necessaria una calibrazione dei parametri del modello. Nello specifico, l'attenzione si è concentrata sui due parametri che governano la legge di rigidezza del materiale in funzione della densità relativa: il modulo elastico nominale a densità unitaria ($E_{0,z}$) e l'esponente della densità ($n_{E,z}$). I dati estratti dalle prove di flessione a tre punti sono stati impiegati come *target* sperimentali per il *tuning* del codice *MATLAB*.

Riduzione del modulo nominale ($E_{0,z}$)

Nel modello preliminare, il valore di rigidezza massima era stato impostato a $E_{0,z} = 205$ GPa, corrispondente al modulo della zirconia 3Y-TZP piena nominale, tipicamente ottenuta per lavorazione sottrattiva. Tuttavia, un componente realizzato tramite estrusione di filamento, pur raggiungendo una densificazione pressoché completa, non potrà mai eguagliare le prestazioni del materiale massivo ideale, in quanto la natura *layer-by-layer* induce un certo grado di anisotropia, oltre che un'adesione non sempre perfetta e la presenza di micro-vuoti interstiziali. Per integrare questo "effetto" della manifattura nell'algoritmo, il parametro $E_{0,z}$ è stato ridotto ad un valore di 180 GPa.

Adattamento dell'esponente di decadimento ($n_{E,z}$)

Parallelamente, si è proceduto alla ricalibrazione dell'esponente $n_{E,z}$, il quale definisce la severità con cui la porosità residua abbatte il modulo elastico secondo la relazione fenomenologica $E(\rho) = E_0 \cdot \rho^{n_E}$. L'impostazione originaria prevedeva una dipendenza cubica ($n_{E,z} = 3.0$), un valore tipicamente associato a matrici con porosità caotica e disorganizzata, in cui la mancanza di continuità strutturale causa un crollo drastico della rigidezza. Questa assunzione causava infatti una marcata sottostima della rigidezza per i provini del Lotto 3 sinterizzati a 1325°C.

Tuttavia, nelle strutture FFF porose, il reticolo di vuoti tende a distribuirsi in modo parzialmente continuo e direzionale tra i *path* di estrusione, come visualizzabile nelle microscopie in Figura 6.9 e 6.10. Questa particolare morfologia rende il componente parzialmente sinterizzato assimilabile ad una struttura reticolare. In queste architetture, i layer depositati formano una struttura continua che regge il carico in modo più efficiente. Di conseguenza, il decadimento meccanico risulta più graduale, ed è descritto più accuratamente dai modelli teorici derivati dalla formulazione di Gibson ed Ashby, oggi ampiamente utilizzati per la stima delle proprietà meccaniche in ambito *additive manufacturing* [34].

La relazione fondamentale che lega il modulo elastico macroscopico alla densità relativa in questi modelli è espressa dalla seguente equazione:

$$\frac{E(\rho)}{E_0} = C \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{n_E} \tag{6.2}$$

dove E_0 e ρ_0 rappresentano rispettivamente il modulo elastico e la densità del materiale massivo teorico, C è una costante geometrica di proporzionalità (assunta unitaria nell'algoritmo implementato) ed n_E è l'esponente, il quale varia tipicamente in un range compreso tra 1.5 e 2.5 [34] e va adattato di caso in caso. Impostando dunque $E_0 = 180$ GPa ed $n_E = 2$:

- La simulazione del ciclo termico nominale è in grado di assestarsi su un valore di 165.4 GPa, riducendo l'offset con la prova reale a 6.28 GPa

- La curva del ciclo a temperatura ridotta termina con un valore di 121.1 GPa, migliorando la predizione di circa il 4%

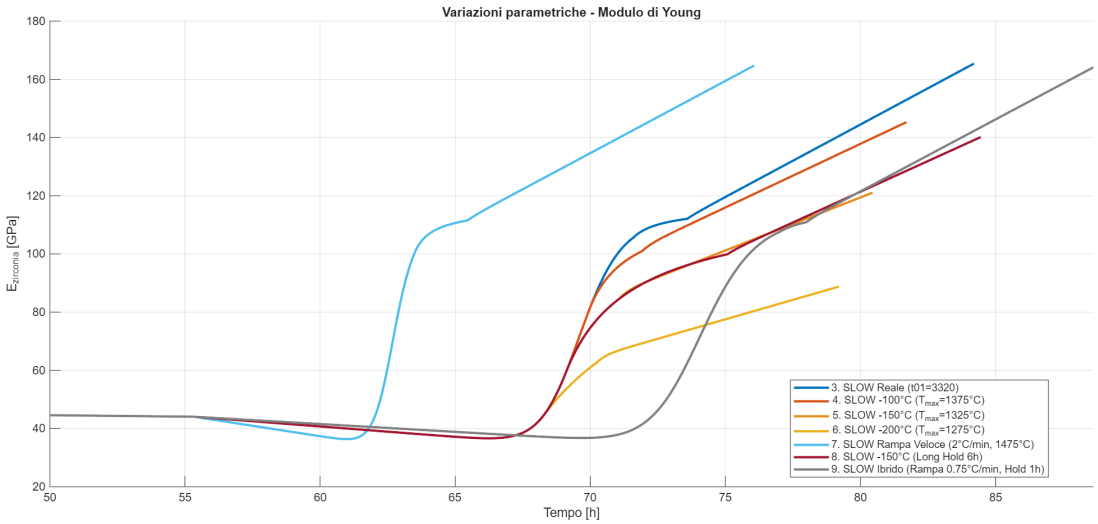

Figura 6.5: Modulo elastico al variare del ciclo termico con parametri aggiornati

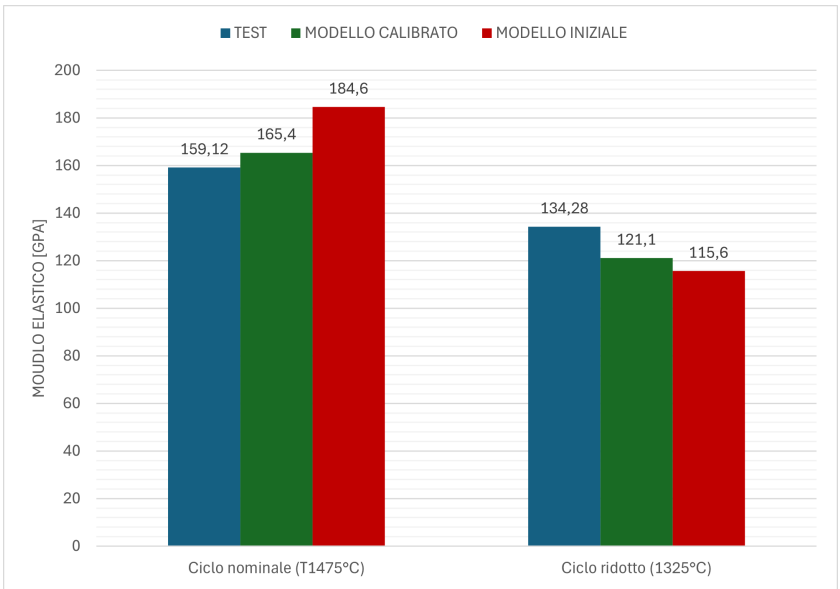

Figura 6.6: Confronto del modulo elastico finale: dati sperimentali a confronto con il modello numerico prima e dopo la calibrazione dei parametri

Impatto della cinetica di densificazione sul warping

Come discusso nella sezione relativa all'analisi di sensibilità dei parametri (Sezione 4.7), la calibrazione deve necessariamente tenere conto anche delle variabili termodinamiche, prima fra tutte l'energia di attivazione (Q).

Il warping è strettamente guidato dallo sfasamento cinetico tra le due fasi: una variazione dell'energia di attivazione (Q_z o Q_s) sposta l'innesco della densificazione sull'asse temporale e delle temperature, dunque nel caso in cui la discrepanza cinetica tra l'acciaio e la zirconia risulti elevata, si verificherà uno scenario in cui un materiale subisce un drastico ritiro volumetrico mentre l'altro si trova ancora in uno stato inerte e rigido (o viceversa), e questa asincronia amplifica l'incurvamento istantaneo.

Pertanto, sebbene il presente modello sia stato meccanicamente tarato per riprodurre la rigidezza sperimentale, per ottenere una predizione esatta del *warping* finale sarà fondamentale, nei futuri sviluppi, affiancare una calibrazione cinetica.

6.2 Analisi morfologica tramite microscopio ottico

A seguito della fase di test e rottura dei provini, è stata svolta un'analisi delle superfici di frattura tramite l'utilizzo di un microscopio ottico. L'osservazione ha permesso di correlare la macro-porosità indotta dal ciclo termico con la reale architettura interna del componente stampato.

Dalle Figure 6.9 e 6.10 emergono caratteristiche comuni ad entrambi i lotti, strettamente legate al processo di stampa e alle dinamiche termiche del processo. In primo luogo, si nota un evidente allargamento della sezione trasversale nella porzione superiore delle immagini (corrispondente alla base del componente, ovvero la superficie a contatto con il piano di stampa e, successivamente, con la piastra di supporto durante la sinterizzazione). Questo allargamento, noto in ambito *additive manufacturing* come effetto "*elephant foot*", e la concomitante presenza di una macro-zona centrale semicircolare caratterizzata da un'assenza di porosità visibili, sono riconducibili a due fattori:

- Durante l'estrusione, i primi layer vengono depositati a velocità ridotta e beneficiano del contatto prolungato con il piatto di stampa riscaldato. Questo riduce drasticamente i gradienti termici rispetto agli strati superiori (i quali sono esposti all'atmosfera non controllata della camera) e mantiene il legante polimerico a una viscosità inferiore, favorendo una compenetrazione ottimale dei cordoni adiacenti.

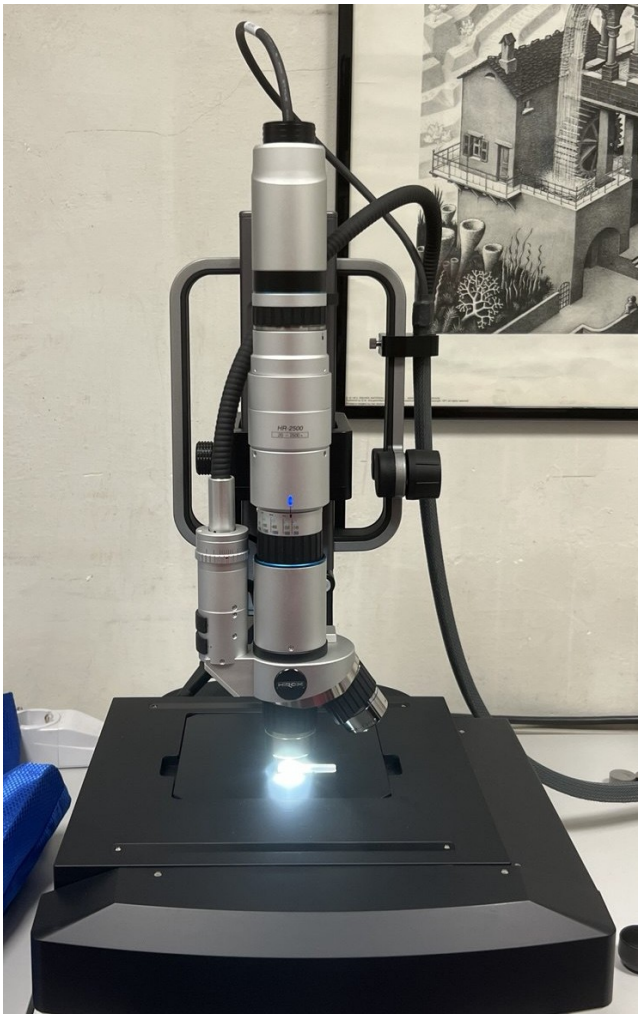

Figura 6.7: Osservazione del provino rotto tramite microscopio ottico

- L'attrito con la base d'appoggio in fornace ostacola parzialmente il libero ritiro volumetrico trasversale dei primissimi layer, contribuendo a mantenere la sezione leggermente svasata

Infine, spostando l'attenzione sui bordi esterni della sezione, è chiaramente visibile la rugosità superficiale laterale tipica della tecnologia FDM, generata dai confini effettivi dei singoli *layer* depositati. Poiché ogni cordone estruso viene schiacciato dall'ugello contro lo strato sottostante, esso tende ad assumere una sezione ellittica sui lati liberi. La successiva sovrapposizione verticale di questi strati genera fisiologicamente un profilo a "gradini" (fenomeno noto come *stair-stepping*).

La fonte di luce diretta del microscopio sulla sezione evidenzia la traslucenza del provino del secondo lotto e mette in risalto la migliore coalescenza del materiale,

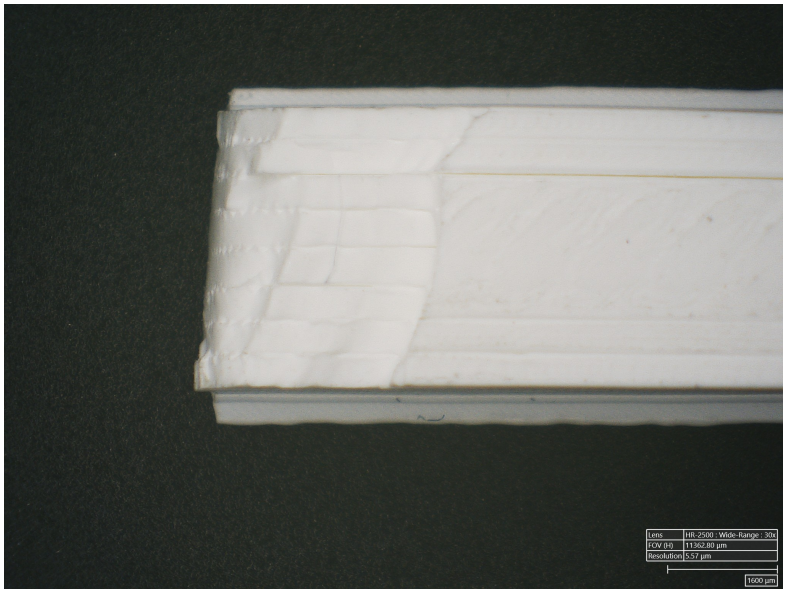

Figura 6.8: Vista dall'alto della superficie di frattura - Provino del Lotto 3

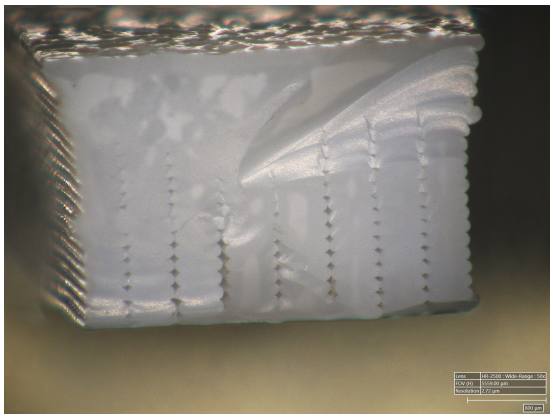

Figura 6.9: Lotto 2 (1475°C): morfologia densa con cordoni di stampa ben fusi e porosità residua trascurabile

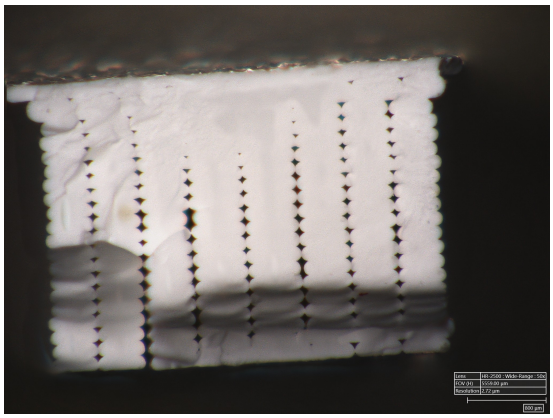

Figura 6.10: Lotto 3 (1325°C): porosità marcata, distribuita linearmente lungo le interfacce di deposizione

in quanto la temperatura di plateau più elevata ha permesso una più efficace formazione e accrescimento dei colli di sinterizzazione. Questa struttura interna densa giustifica fisicamente gli elevati valori di resistenza a flessione ($\sigma_f \approx 686$ MPa) e convalida la scelta di un modulo elastico nominale elevato ($E_0 = 180$ GPa) per la simulazione del materiale ottimamente sinterizzato. La zona apparentemente semicircolare che, a questo livello di ingrandimento, risulta priva di porosità, è molto più vasta rispetto al provino del terzo lotto. In quest'ultimo inoltre spicca

una colorazione più opaca e una più marcata coesione tra pori adiacenti, la quale genera difettosità di entità macroscopicamente maggiore. La topologia ricorrente dei pori in entrambe le sezioni è composta da un reticolo continuo di solchi e canali che corrono parallelamente alle direttrici di deposizione originarie, mentre la morfologia dei singoli pori risulta perfettamente coerente con il modello teorico indicato in Figura 2.9, secondo cui la forma "triangolare" e appuntita deriva da una combinazione tra la temperatura relativamente contenuta degli strati inferiori ed un'efficienza di flusso elevata. Questa evidenza microscopica costituisce la prova fisica che convalida l'utilizzo dell'esponente di penalizzazione ridotto ($n_{E,z} = 2$) introdotto nel modello *MATLAB*.Al contempo, tuttavia, le morfologie appuntite dei canali continui infragiliscono drasticamente il componente dal punto di vista dell'energia a rottura, agendo come severi concentratori di sforzo per la rapida propagazione instabile delle cricche.

Le immagini ottenute sono state analizzate tramite il software di elaborazione *ImageJ*, il quale, tramite una modifica dei parametri di brillantezza e contrasto, permette di isolare le porosità in modo da calcolarne l'effettiva percentuale sulla sezione. Le ombre proiettate dalle superfici sporgenti di frattura sulle parti sottostanti della sezione non hanno garantito un *processing* dell'immagine impeccabile, come visibile in Figura 6.11 e 6.12, ma comunque adatto alla stima della rispettiva percentuale di densificazione, estendibile con buona approssimazione a tutto il resto della lunghezza dei provini.

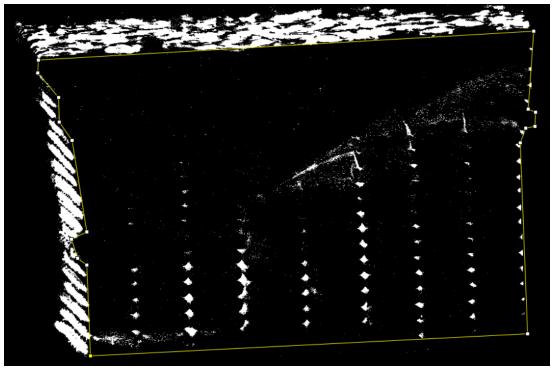

Figura 6.11: Immagine processata della sezione del provino appartenente al Lotto 2

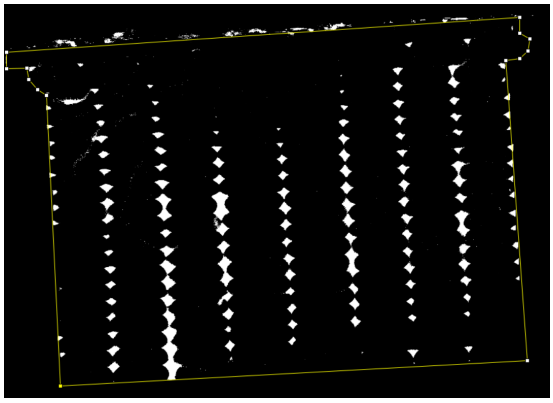

Figura 6.12: Immagine processata della sezione del provino appartenente al Lotto 3

L'analisi ha restituito i seguenti valori di densificazione bidimensionale:

- $\rho = 98.08\%$ per il provino del Lotto 2 (Figura 6.11)
- $\rho = 95.34\%$ per il provino del Lotto 3 (Figura 6.12)

È interessante notare come entrambi i valori risultino decisamente elevati, discostandosi positivamente dai valori di densità volumetrica media calcolati in Tabella 5.14 . Nello specifico, si registra uno scarto in eccesso di circa 4 punti percentuali per il Lotto 2 e ben 6 punti percentuali per il Lotto 3.

Tale discrepanza evidenzia la profonda differenza fisica e geometrica tra i due metodi di misurazione. Da un lato, le estremità del calibro si appoggiano sulle creste più sporgenti della rugosità superficiale, e considerando l'intera estensione del componente, il calcolo tende ad inglobare gli effetti di lievi difettosità macroscopiche lungo l'asse longitudinale, quali leggere torsioni o incurvamenti. Di conseguenza, il calcolo genera un volume d'inviluppo, il quale considera come "materiale pieno" anche tutti gli spazi vuoti derivanti dallo scostamento del pezzo reale rispetto alla forma perfetta. Ciò porta ad una sovrastima del volume e a una conseguente sottostima della densità. Dall'altro lato, l'analisi tramite *ImageJ* si basa su un'area di calcolo tracciata manualmente che, ricalcando fedelmente la reale morfologia locale della sezione, esclude le approssimazioni di forma del calibro, restituendo matematicamente una densità più elevata. Nonostante ciò, è fondamentale ribadire che anche tale metodo non è esente da incertezze di misura: come accennato in precedenza, l'irregolarità morfologica tipica di una superficie di frattura genera zone d'ombra e sovrapposizioni tridimensionali che impediscono un *processing* perfetto.

In conclusione, l'ampia discrepanza percentuale rilevata è da attribuirsi alla combinazione simultanea di questi due fattori: un approccio volumetrico macroscopico penalizzato dalle tolleranze geometriche della stampa 3D ed un approccio bidimensionale microscopico affetto da distorsioni ottiche.

Capitolo 7

Simulazione della trave bimorfa con modello calibrato

Terminata la calibrazione dei parametri fenomenologici relativi alla zirconia 3Y-TZP, si è proceduto alla strutturazione della simulazione numerica del componente ibrido multimateriale. Seguendo i ragionamenti nella Sezione 6.1, il modello relativo alla frazione metallica (acciaio 316L) è stato opportunamente adeguato per rispecchiare le peculiarità del processo FDM. In particolare, si è ridotto il modulo elastico nominale a densità piena del metallo della stessa percentuale ($\sim 12.2\%$) individuata sperimentalmente per la zirconia. Tale assunzione porta il modulo nominale dell'acciaio stampato ideale a $E_{0_{316L}} = 170$ GPa. Analogamente, è stato adottato un esponente del modello di Gibson-Ashby $n_E = 2.2$ per la valutazione del decadimento della rigidezza in funzione della porosità residua.

Le grandezze geometriche inserite nel codice per l'analisi di Eulero-Bernoulli corrispondono alle dimensioni medie misurate sperimentalmente sui provini del Lotto 3 nello stato di *brown body* (post-debinding chimico), in quanto rappresentano la geometria di partenza del ciclo termico di sinterizzazione:

- Lunghezza iniziale $L = 80.3$ mm
- Larghezza $b = 4.94$ mm
- Spessore layer metallico $s_{316L} = 2.5$ mm
- Spessore layer ceramico $s_z = 1.2$ mm

Al fine di individuare il *trade-off* ottimale tra densificazione, integrità strutturale e minimizzazione delle distorsioni (*warping*), sono stati analizzati e confrontati quattro profili termici distinti (Figura 7.1):

- **Ciclo nominale Zirconia ($T_{max} = 1475°C$):** profilo termico di riferimento standard, caratterizzato da rampe lente per massimizzare la densificazione della fase ceramica.
- **Ciclo sperimentale Lotto 3 ($T_{max} = 1325°C$):** ciclo a temperatura ridotta impiegato durante la campagna di prove in laboratorio.
- **Ciclo nominale Acciaio 316L ($T_{max} = 1350°C$):** profilo termico di riferimento dettato dai vincoli metallurgici per prevenire la fusione o il degrado della lega metallica.
- **Ciclo ibrido ottimizzato ($T_{max} = 1350°C$):** profilo ingegnerizzato specificamente per il *co-sintering* del bimorfo. È stato progettato introducendo una rampa di riscaldamento post-debinding accelerata ($\times 1.5$ rispetto allo standard) e raddoppiando l'*holding time*. Questa scelta mira a compensare, tramite il parametro temporale, il deficit termico imposto alla zirconia per salvaguardare l'acciaio.

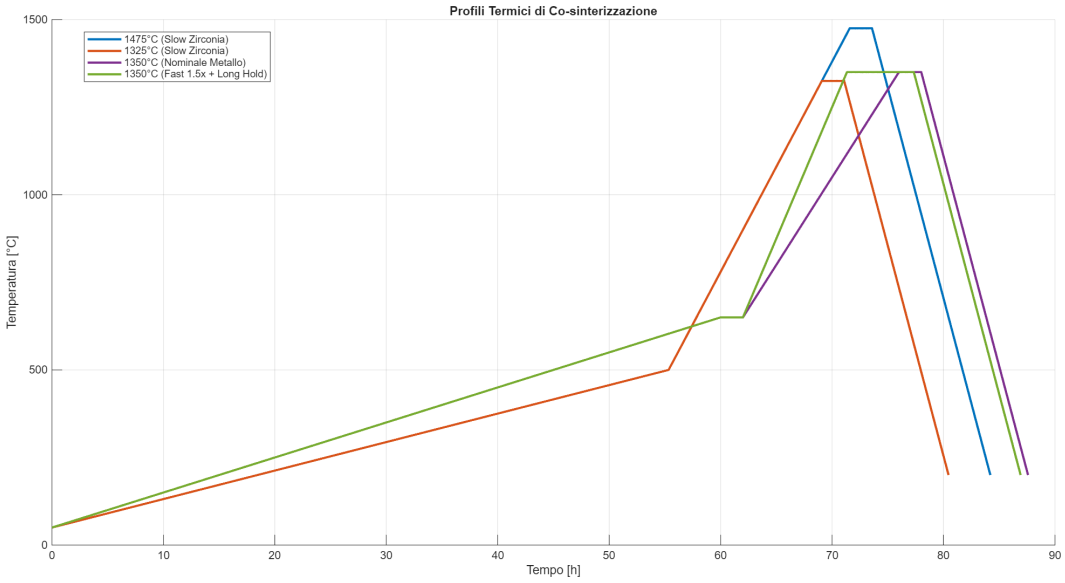

Figura 7.1: Profili termici di co-sinterizzazione implementati nella simulazione numerica.

L'analisi dell'evoluzione della densità relativa (Figura 7.2) evidenzia un disallineamento intrinseco tra i due materiali. In ogni simulazione, l'acciaio raggiunge valori di densità superiori rispetto alla zirconia, poiché l'energia termica di attivazione richiesta per avviare la coalescenza dei grani metallici è inferiore: il metallo inizia a ritirarsi a temperature sensibilmente più basse e ha un tempo di evoluzione

maggiore. Tale discrepanza risulta particolarmente marcata nel ciclo a 1325°C, sebbene il confronto con le precedenti misurazioni tramite *ImageJ* suggerisca che il modello matematico tenda a sottostimare la densità finale della fase ceramica a basse temperature. In questo contesto, il ciclo ibrido (rampa rapida e *holding* prolungato) mostra risultati promettenti: fornendo un maggiore apporto energetico integrale a 1350°C, permette alla zirconia di raggiungere il 93% di densità teorica, contro il modesto 88% ottenuto tramite il ciclo nominale dell'acciaio a pari temperatura.

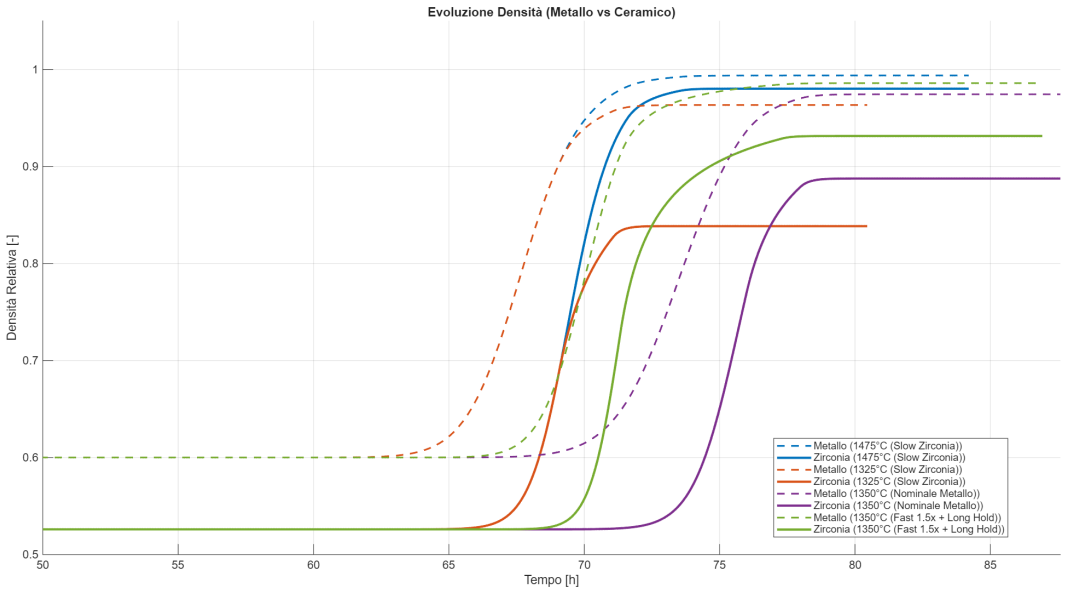

Figura 7.2: Evoluzione della densità relativa della trave bimorfa al variare dei cicli termici.

Per quanto concerne l'evoluzione del modulo elastico (Figura 7.3), le dinamiche di *thermal softening* rivelano criticità fondamentali durante la fase isoterma. Nei cicli spinti ad alte temperature, la rigidezza del metallo crolla drasticamente a valori compresi tra gli 8 e i 16 GPa. Questo fenomeno in realtà corrisponde alla *failure* fisica nel ciclo nominale della zirconia ($T_{max} = 1475$°C): a tale temperatura, il modello matematico attesta il modulo dell'acciaio a 8.5 GPa unicamente per via del limite inferiore di protezione numerica imposto nel codice per evitare la singolarità della matrice di rigidezza esposto nell'equazione 4.9.

Nella realtà, essendo 1475°C una temperatura ampiamente superiore a quella di *solidus* dell'acciaio, si assisterebbe alla completa liquefazione del substrato metallico. Ciò conferma la necessità di limitare la temperatura massima ai 1350°C nominali del metallo. Nuovamente, il profilo ibrido si configura come l'ottimo termomeccanico, salvaguardando lo stato solido del metallo durante l'isoterma e garantendo moduli

elastici residui a freddo perfettamente bilanciati ($E_z \approx 149$ GPa ed $E_s \approx 144$ GPa).

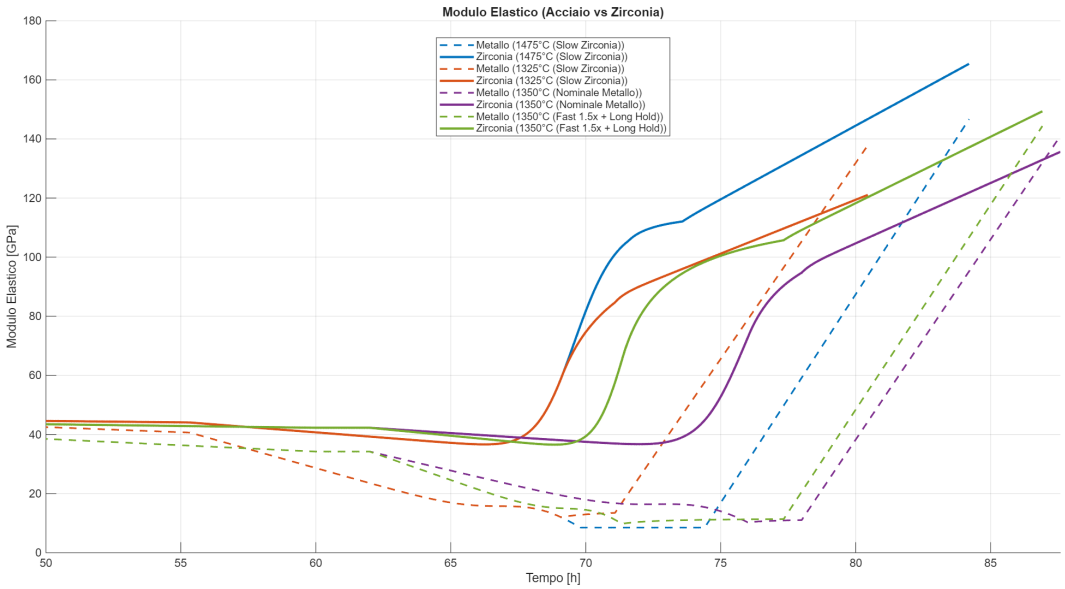

Figura 7.3: Evoluzione temporale del modulo elastico al variare dei cicli di co-sinterizzazione.

Il focus principale della simulazione in questo caso però risiede nell'analisi predittiva dell'incurvamento complessivo del componente (*warping*), quantificato tramite la deflessione dell'estremo libero della trave (w_{tip}) nel tempo (Figura 7.4).

L'andamento delle curve rivela l'esistenza di tre regimi meccanici distinti, corrispondenti alle fasi del ciclo termico. In primo luogo, si osserva un severo warping transitorio durante la rampa di riscaldamento. Tale deflessione negativa nell'ordine degli $80 - 88$ mm è generata dall'interazione dei due materiali: l'acciaio, contraendosi precocemente a temperature intermedie, genera un momento flettente preponderante su una zirconia ancora non propriamente densificata.

Durante la successiva fase di plateau isotermo, la temperatura si stabilizza ($\Delta T = 0$), annullando di fatto le deformazioni termiche differenziali (ϵ_{th}). In questo intervallo, il rammollimento termico dei materiali rimane massimo e l'evoluzione della curvatura è dettata esclusivamente dal disallineamento nei ritiri da sinterizzazione (ϵ_{sh}).

Terminata l'isoterma, inizia la fase di raffreddamento, durante la quale si osserva un warping residuo finale. In questo transitorio discendente, la cinetica di densificazione si arresta quasi istantaneamente a causa del crollo del termine esponenziale di Arrhenius. Da questo momento, la variazione di curvatura è governata da due fenomeni concorrenti:

- Il disallineamento dei coefficienti di dilatazione termica: l'acciaio possiede un *CTE* intrinsecamente superiore alla zirconia e subisce pertanto una contrazione più marcata
- L'abbassamento delle temperature permette all'acciaio di recuperare bruscamente la sua elevata rigidezza strutturale originaria

Questi effetti generano un severo momento flettente che determina la deflessione permanente a temperatura ambiente. Da questo punto di vista, il ciclo a 1325°C risulta l'unico in grado di riportare la deformazione asintoticamente a zero.Al contrario, il ciclo ibrido, pur garantendo proprietà meccaniche superiori ad alta temperatura, comporta una deformazione residua di circa 12 mm.

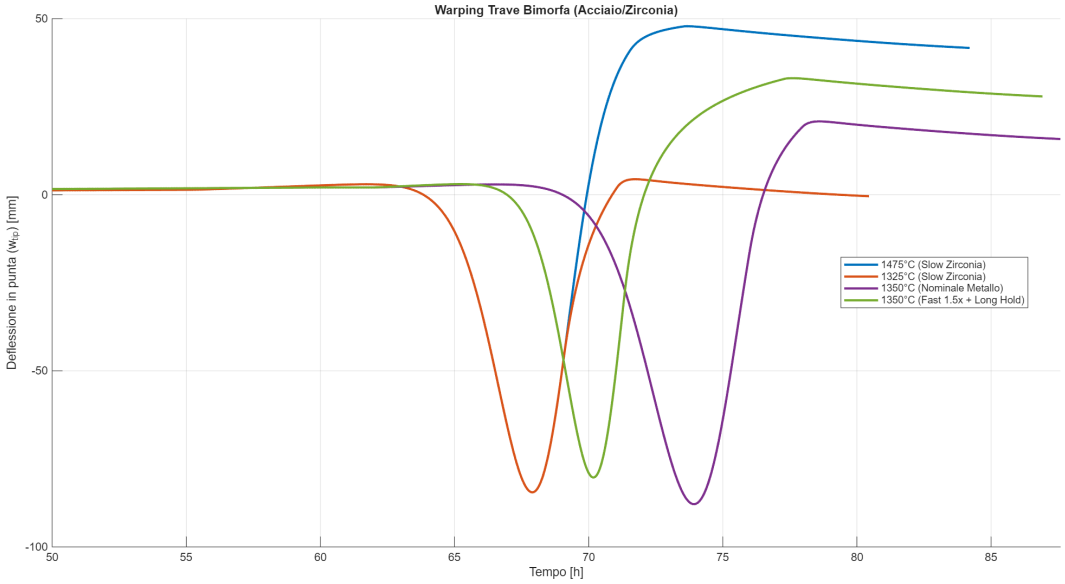

Figura 7.4: Evoluzione predittiva del warping (deflessione in punta) della trave bimorfa.

L'analisi modellistica dimostra che la progettazione della co-sinterizzazione multimateriale non ammette una soluzione termica univoca, ma richiede inequivocabilmente un *trade-off*. Se da un lato l'abbassamento delle temperature annulla il warping residuo a discapito della densificazione ceramica, dall'altro l'ottimizzazione tramite cicli ibridi massimizza le proprietà meccaniche ma non riesce a sopprimere le distorsioni geometriche finali. Tale evidenza numerica dimostra come, in componenti aerospaziali caratterizzati da una forte asimmetria degli spessori (es. metallo strutturale massivo e *coating* ceramico sottile), l'ottimizzazione del solo profilo di temperatura risulti insufficiente.

Capitolo 8

Conclusioni e sviluppi futuri

Il presente lavoro di tesi ha permesso di analizzare le sfide legate alla fabbricazione di componenti ceramici avanzati mediante tecnologia Fused Deposition Modeling (FDM). L'integrazione tra indagine sperimentale e modellazione numerica ha portato ai seguenti risultati fondamentali:

- **Impatto del ciclo termico:** Si è dimostrato quantitativamente come la temperatura di *plateau* del processo governi non solo la densificazione macroscopica, ma determini l'effettiva chiusura delle porosità topologiche inter-layer tipiche della manifattura additiva. Il ciclo nominale (1475°C) ha garantito proprietà meccaniche di assoluto rilievo per la zirconia ($E \approx 159$ GPa, $\sigma_f \approx 686$ MPa), mentre temperature inferiori hanno innescato un crollo dell'energia a rottura a causa dell'effetto di concentrazione degli sforzi generato dai canali porosi.

- **Calibrazione e validità del modello analitico:** L'osservazione microscopica e l'analisi dei dati meccanici hanno fisicamente giustificato l'adozione del modello di Gibson-Ashby all'interno del codice *MATLAB*. Questa assunzione, unita alla calibrazione sperimentale dei parametri, ha ridotto l'offset iniziale del modello termomeccanico. L'algoritmo si è così configurato come un valido strumento di indagine qualitativa e fenomenologica, fornendo una base fisica solida per le successive indagini.

- **Potenzialità e limiti del processo FDM per ceramici avanzati:** La campagna sperimentale ha permesso di valutare le reali capacità operative di questa tecnologia. Da un lato, sono emersi limiti intrinseci legati ai difetti della deposizione a strati (vuoti interstiziali, rugosità superficiale) e alle tempistiche dilatate dell'intero ciclo produttivo (stampa, *debinding* e sinterizzazione), che risultano comunque mitigabili tramite un'ottimizzazione dello *slicing*, dei parametri di stampa e dei profili termici. Dall'altro lato, il processo FDM

abbatte drasticamente le barriere all'ingresso per la manifattura ceramica, consentendo di operare in un ambiente di laboratorio standard senza i costi legati agli stampi o le misure di sicurezza richieste per la manipolazione delle polveri libere. Il risultato più significativo del lavoro, tuttavia, risiede nella validazione prestazionale del materiale ottenuto: nonostante la semplicità dell'approccio FDM e le imperfezioni microstrutturali indotte, si è dimostrata la fattibilità di produrre componenti in vera zirconia strutturale. I valori meccanici registrati al termine del processo ottimale, in particolare per quanto concerne il modulo di Young e la resistenza a flessione, si sono rivelati di assoluto rilievo, confermando che questa tecnologia è concretamente in grado di restituire materiali funzionali.

Sviluppi futuri: verso la manifattura multimateriale

Sebbene la campagna sperimentale si sia concentrata sull'ottimizzazione e caratterizzazione della singola fase ceramica, l'obiettivo ultimo della ricerca rimane la manifattura di componenti ibridi metallo-ceramici co-sinterizzati. Grazie alle indicazioni preliminari fornite dal modello analitico della zirconia, è stato possibile compiere un primo passo in questa direzione, effettuando una simulazione del comportamento di un componente bimateriale.

Come discusso nel Capitolo 7, simulando l'accoppiamento tra la zirconia ed il substrato in acciaio, il modello è in grado di stimare le tensioni residue e lo scostamento termomeccanico differenziale (*warping*) durante l'intero ciclo termico. Per giustificare e rendere affidabile la produzione di tali architetture industriali, le future attività di ricerca dovranno articolarsi lungo le seguenti direttrici:

Caratterizzazione e calibrazione della fase metallica

In primo luogo, si rende necessaria una campagna sperimentale dedicata esclusivamente al metallo, speculare a quella conclusa per la zirconia. La caratterizzazione dimensionale e fisica, i test flessionali e la valutazione della porosità residua permetteranno di estrarre i parametri fenomenologici reali. Ciò consentirà di calibrare il modello anche per la seconda fase, abbandonando l'uso di parametri teorici o di letteratura ed aumentando l'affidabilità predittiva dell'algoritmo.

Evoluzione verso la modellazione FEM 3D

Il modello matematico sviluppato in *MATLAB*, essendo basato sulla teoria analitica della trave di Eulero-Bernoulli, rappresenta un eccellente punto di partenza per comprendere la fisica del problema, ma presenta delle notevoli semplificazioni. Lo

sviluppo di questa ricerca consisterà nel passaggio a simulazioni avanzate agli elementi finiti (FEM), in cui un modello numerico tridimensionale permetterà di valutare i reali gradienti termici all'interno del componente e del forno, di simulare la meccanica del contatto all'interfaccia (inclusi i fenomeni di delaminazione locale e le cricche) e di calcolare la mappatura esatta degli sforzi su geometrie complesse e non prismatiche, superando le approssimazioni del modello attuale.

Design for Additive Manufacturing e produzione bi-materiale

Forti di un modello calibrato per entrambe le fasi, si potrà avviare in sicurezza la campagna di stampa e co-sinterizzazione fisica dei provini ibridi. In questa fase, i risultati numerici diventeranno la base per le logiche di *Design for Additive Manufacturing*. Le simulazioni analitiche hanno già implicitamente dimostrato che una transizione netta e planare tra metallo e ceramica concentra sforzi critici, massimizzando il rischio di distacco durante il ritiro asincrono. Sfruttando la libertà geometrica della stampa 3D a doppia estrusione e la potenza dei solutori FEM, sarà possibile ottimizzare la topologia della superficie di contatto, sostituendo la separazione netta con pattern a zig-zag o geometrie di *interlocking* tridimensionale. In tal modo sarà possibile massimizzare l'area di adesione meccanica e distribuire in modo più graduale le tensioni d'interfaccia, ottenendo componenti finali geometricamente conformi e pronti per applicazioni aerospaziali ad elevata prestazione.

Appendice
Dati sperimentali

Tabella 8.1: Dati grezzi dimensionali e di massa per tutti i campioni in zirconia del Lotto 1, misurati nelle fasi di pre-debinding, post-debinding e post-sinterizzazione. (*Lato 1 indica l'estremità provvista delle tacche identificative)

Geometria	**Parametro**	**Pre-Debinding**					**Post-Debinding**					**Post-Sinterizzazione**				
		#1	**#2**	**#3**	**#4**	**#5**	**#1**	**#2**	**#3**	**#4**	**#5**	**#1**	**#2**	**#3**	**#4**	**#5**
Cilindri	Altezza [mm]	3.74	3.72	3.71	3.73	3.71	3.71	3.70	3.68	3.65	3.70	3.07	3.12	3.09	3.06	3.03
	Diametro 1 [mm]	31.49	31.61	31.56	31.56	31.40	31.15	31.06	31.15	31.07	31.06	25.86	26.08	25.80	25.73	25.57
	Diametro 2 [mm]	31.45	31.54	31.63	31.50	31.53	31.23	31.14	31.13	31.15	31.12	25.93	26.03	25.83	25.57	25.60
	Massa [g]	10.03	10.02	9.98	9.96	9.97	9.23	9.23	9.19	9.18	9.17	8.65	8.64	8.60	8.58	8.57
Provini B	Lunghezza [mm]	57.06	57.04	57.08	56.92	–	55.79	55.90	55.94	55.92	–	–	–	–	–	–
	Alt. Lato 1* [mm]	3.39	3.24	–	3.45	–	3.38	3.29	–	3.42	–	2.88	3.15	–	3.15	–
	Alt. Centro [mm]	3.48	3.43	3.17	3.47	–	3.43	3.48	3.21	3.41	–	3.03	3.03	2.83	3.27	–
	Alt. Lato 2 [mm]	3.43	3.48	3.39	3.44	–	3.39	3.39	3.13	3.43	–	3.08	3.04	2.86	3.41	–
	Larg. Lato 1* [mm]	5.09	5.46	–	5.13	–	5.13	5.21	–	5.02	–	4.29	5.08	–	4.55	–
	Larg. Centro [mm]	5.04	5.06	5.17	5.15	–	4.96	5.03	5.12	5.04	–	4.58	4.80	4.81	4.61	–
	Larg. Lato 2 [mm]	5.08	5.11	5.22	5.10	–	5.12	5.11	5.27	5.03	–	4.71	4.64	4.77	4.91	–
	Massa [g]	3.46	3.51	3.26	3.49	1.40	3.17	3.22	2.99	3.19	1.29	3.00	3.04	2.82	3.02	–
Provini C	Lunghezza [mm]	113.79	113.66	113.71	113.80	113.74	111.86	111.78	111.81	111.71	111.80	–	–	–	–	–
	Alt. Lato 1* [mm]	7.28	7.27	7.29	7.24	7.26	7.22	7.15	7.22	7.19	7.20	6.01	5.98	6.01	5.95	6.07
	Alt. Centro [mm]	7.40	7.28	7.26	7.25	7.29	7.25	7.26	7.23	7.24	7.27	6.16	6.10	6.11	6.10	6.31
	Alt. Lato 2 [mm]	7.02	7.05	7.07	7.18	7.19	6.99	7.04	7.02	7.17	7.17	6.40	6.37	6.62	6.95	7.10
	Larg. Lato 1* [mm]	10.03	10.25	10.22	10.21	10.20	10.01	10.12	9.87	10.15	10.08	8.40	8.44	8.38	8.50	8.45
	Larg. Centro [mm]	10.08	9.95	9.97	10.17	10.00	9.88	9.89	9.85	9.90	9.87	8.60	8.25	8.42	8.86	8.50
	Larg. Lato 2 [mm]	10.15	10.20	10.14	9.98	10.19	10.02	10.01	10.02	10.07	10.11	9.60	8.24	9.53	9.72	9.63
	Massa [g]	28.42	28.51	28.46	28.48	28.53	26.50	26.57	26.53	26.52	26.57	24.52	24.61	24.55	24.59	24.65

Tabella 8.2: Dati grezzi dimensionali e di massa per tutti i campioni in zirconia del Lotto 2, misurati nelle fasi di pre-debinding, post-debinding e post-sinterizzazione. (*Lato 1 indica l'estremità provvista delle tacche identificative)

Geometria	**Parametro**	**Pre-Debinding**			**Post-Debinding**			**Post-Sinterizzazione**		
		#1	**#2**	**#3**	**#1**	**#2**	**#3**	**#1**	**#2**	**#3**
Cilindri	Altezza [mm]	6.14	6.15	6.15	6.07	6.05	6.08	4.87	4.90	4.92
	Diametro 1 [mm]	35.18	35.47	35.31	34.46	34.53	34.47	27.64	27.68	27.85
	Diametro 2 [mm]	35.53	35.43	35.18	34.58	34.32	34.30	27.91	27.86	27.76
	Massa [g]	4.11	4.13	4.13	3.77	3.78	3.79	3.53	3.54	3.53
Provini B	Lunghezza [mm]	82.14	82.25	82.22	80.40	80.22	80.27	64.70	64.67	64.76
	Alt. Lato 1* [mm]	3.71	3.63	3.66	3.62	3.64	3.69	2.89	2.93	2.95
	Alt. Centro [mm]	3.61	3.64	3.60	3.59	3.60	3.59	2.92	2.95	2.90
	Alt. Lato 2 [mm]	3.64	3.67	3.62	3.61	3.67	3.63	2.91	2.88	2.89
	Larg. Lato 1* [mm]	5.06	5.01	5.12	5.05	4.94	4.98	4.16	4.11	4.15
	Larg. Centro [mm]	5.04	5.05	5.06	5.03	4.97	5.05	4.15	4.07	4.12
	Larg. Lato 2 [mm]	5.02	5.02	5.10	5.07	5.06	5.01	4.12	4.13	4.13
	Massa [g]	5.17	5.19	5.18	4.77	4.79	4.78	4.43	4.45	4.44

Tabella 8.3: Dati grezzi dimensionali e di massa per tutti i campioni in zirconia del Lotto 3, misurati nelle fasi di pre-debinding, post-debinding e post-sinterizzazione. (*Lato 1 indica l'estremità provvista delle tacche identificative)

Geometria	**Parametro**	**Pre-Debinding**			**Post-Debinding**			**Post-Sinterizzazione**		
		#1	**#2**	**#3**	**#1**	**#2**	**#3**	**#1**	**#2**	**#3**
Cilindri	Altezza [mm]	6.15	6.17	6.21	6.15	6.17	6.13	5.22	5.11	5.19
	Diametro 1 [mm]	35.10	35.19	35.17	34.47	34.39	34.40	29.51	28.59	28.96
	Diametro 2 [mm]	35.37	35.28	35.04	34.60	34.47	34.38	29.60	28.74	28.94
	Massa [g]	4.09	4.11	4.11	3.76	3.77	3.77	3.51	3.52	3.53
Provini B	Lunghezza [mm]	82.39	82.44	82.43	80.21	80.23	80.29	66.52	66.63	66.53
	Alt. Lato 1* [mm]	3.72	3.80	3.74	3.70	3.70	3.70	3.05	3.04	3.02
	Alt. Centro [mm]	3.70	3.72	3.72	3.69	3.71	3.69	3.01	3.05	3.01
	Alt. Lato 2 [mm]	3.73	3.74	3.73	3.69	3.70	3.70	3.06	3.05	3.04
	Larg. Lato 1* [mm]	5.01	4.94	5.01	4.92	4.93	4.91	4.04	4.08	4.04
	Larg. Centro [mm]	5.02	4.99	4.96	4.96	4.92	4.95	4.09	4.06	4.05
	Larg. Lato 2 [mm]	5.10	5.03	5.05	4.98	4.93	4.93	4.10	4.05	4.08
	Massa [g]	5.14	5.16	5.16	4.78	4.80	4.78	4.41	4.42	4.42

Bibliografia

[1] Adelina Miteva e Anna Bouzekova-Penkova. «Some aerospace applications of functionally graded materials». In: *Aerospace Research in Bulgaria* 33 (2021), pp. 196–209. DOI: 10.3897/arb.v33.e14 (cit. a p. 2).

[2] Christian Spreafico. «Additive manufacturing of solid oxide fuel cells. A comprehensive review of patent literature». In: *Journal of Power Sources* 625 (2025), p. 235702. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.235702 (cit. a p. 2).

[3] ISO/ASTM International. *ISO/ASTM 52900:2021(en), Additive manufacturing – General principles – Terminology*. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland, 2021. URL: https://www.iso.org/standard/74514.html (cit. a p. 5).

[4] 3D Hubs. *The 3D Printing Handbook*. https://www.hubs.com/guides/3d-printing/. 2025 (cit. a p. 6).

[5] Leary, Martin. *Design for Additive Manufacturing*. Capitolo: Additive Manufacturing Materials and Technologies. Elsevier, 2019. ISBN: 978-0-12-816721-2 (cit. a p. 8).

[6] Nidhin Divakaran, Jyoti Prakash Das, Ajay Kumar P V, Smita Mohanty, Ananthakumar Ramadoss, Sanjay Kumar Nayak. «Comprehensive review on various additive manufacturing techniques and its implementation in electronic devices». In: *Journal of Manufacturing Systems* 62 (2022). DOI: 10.1016/j.jmsy.2022.01.002 (cit. a p. 9).

[7] Brian N. Turner, Robert Strong e Scott A. Gold. «A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling». In: *Rapid Prototyping Journal* 20.3 (2014), pp. 192–204. DOI: 10.1108/RPJ-01-2013-0012 (cit. alle pp. 11, 13).

[8] Oleg Kulikov e Klaus Hornung. «Novel processing aid based on modified Silly Putty®». In: *Journal of Vinyl and Additive Technology* (2006). DOI: 10.1002/vnl.20082 (cit. a p. 11).

[9] Raphaël Comminal, Marcin P. Serdeczny, David B. Pedersen e Jon Spangenberg. «Numerical Modeling of the Strand Deposition Flow in Extrusion-based Additive Manufacturing». In: *Additive Manufacturing* 20 (2018). DOI: 10.1016/j.addma.2017.12.013 (cit. a p. 14).

[10] Vladimir E. Kuznetsov, Alexey N. Solonin, Azamat G. Tavitov, Oleg D. Urzhumtsev e Anna H. Vakulik. «Increasing strength of FFF three-dimensional printed parts by influencing on temperature-related parameters of the process». In: *Rapid Prototyping Journal* 26.1 (2020), pp. 107–121. DOI: 10.1108/RPJ-01-2019-0017 (cit. a p. 15).

[11] Joamin Gonzalez-Gutierrez, Santiago Cano, Stephan Schuschnigg, Christian Kukla, Janak Sapkota e Clemens Holzer. «Additive Manufacturing of Metallic and Ceramic Components by the Material Extrusion of Highly-Filled Polymers: A Review and Future Perspectives». In: *Materials* 11.3 (2018), p. 412. DOI: 10.3390/ma11050840 (cit. a p. 18).

[12] Maria Zaitceva, Anton Sotov, Anatoliy Popovich e Vadim Sufiiarov. «Stainless Steel 316L Fabricated by Fused Deposition Modeling Process: Microstructure, Geometrical and Mechanical Properties». In: *Journal of Manufacturing and Materials Processing* 8.6 (2024), p. 259. DOI: 10.3390/jmmp8060259 (cit. a p. 17).

[13] Chao Liu, Yuanbin Deng, Daniel Gruner, Anke Kaletsch, Tim Gestrich e Christoph Broeckmann. «Densification, deformation, and delamination during co-sintering process of metal-ceramic laminates». In: *Journal of the American Ceramic Society* (2024). DOI: 10.1111/jace.20190 (cit. a p. 19).

[14] Zetamix. *Filaments – Technical Ceramic and Metal Filaments*. https://zetamix.fr/en/category/filaments-en/. 2025 (cit. a p. 19).

[15] Y. Zheng et al. «Investigation on the Attainment of High-Density 316L Stainless Steel with Selective Laser Sintering». In: *Materials* 17.1 (2023), p. 110. DOI: 10.3390/ma17010110 (cit. a p. 20).

[16] Boštjan Berginc, Zlatko Kampuš e Borivoj Šuštaršič. «The influence of MIM and sintering-process parameters on the mechanical properties of 316L SS». In: *Materiali in tehnologije* 40.5 (2006), pp. 193–198 (cit. a p. 22).

[17] M. Wagner, J. Engel, R. Spolenak et al. «Filament extrusion-based additive manufacturing of 316L stainless steel: Effects of sintering conditions on the microstructure and mechanical properties». In: *Additive Manufacturing* 56 (2022), p. 102928. DOI: 10.1016/j.addma.2022.103147 (cit. a p. 22).

[18] Shibani Das. «Study of decomposition behaviour of binders and the effect of binder type on strength and density of alumina samples». B.Tech. Thesis. National Institute of Technology (NIT) Rourkela, 2011. URL: https://www.academia.edu/116837429/Study_of_decomposition_behaviour_of_binders_and_the_effect_of_binder_type_on_strength_and_density_of_alumina_samples (cit. a p. 23).

[19] Suk-Joong L. Kang. «What We Should Consider for Full Densification when Sintering». In: *Materials* 13.16 (2020), p. 3578. DOI: 10.3390/ma13163578 (cit. a p. 23).

[20] GGS Ceramics. *La guida definitiva alla Zirconia*. https://ggsceramic.com/it/notizia/la-guida-definitiva-alla-zirconia. 2025 (cit. a p. 24).

[21] David J. Green, Peter Z. Cai e Gary L. Messing. «Residual Stresses in Alumina-Zirconia Laminates». In: *Journal of the European Ceramic Society* 19.13-14 (1999), pp. 2511–2517. DOI: 10.1016/S0955-2219(99)00103-X (cit. a p. 24).

[22] Tao Liu, Xiaofang Zhang, Xiangnan Wang, Jingkun Yu e Lin Li. «A review of zirconia-based solid electrolytes». In: *Ionics* 22.12 (2016), pp. 2249–2262. DOI: 10.1007/s11581-016-1880-1 (cit. a p. 25).

[23] Ronald C. Garvie, Richard H. J. Hannink e Richard T. Pascoe. «Ceramic steel?» In: *Nature* 258.5537 (1975), pp. 703–704. DOI: 10.1038/258703a0 (cit. a p. 25).

[24] Precision Ceramics. *Material Properties Data Sheets: Zirconia and Alumina*. https://precision-ceramics.com/it/materials/proprieta/tabella/ (cit. a p. 25).

[25] Tim Slawik, Anne Günther, Tassilo Moritz e Alexander Michaelis. «Co-Sintering behaviour of zirconia-ferritic steel composites». In: *AIMS Materials Science* 3.3 (2016), pp. 1160–1176. DOI: 10.3934/matersci.2016.3.1160 (cit. a p. 26).

[26] Chao Liu et al. «Analysis of uniaxial viscosity and activation energy of deformation for 3Y-TZP by bending creep test». In: *Ceramics International* (2023). DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.04.103 (cit. a p. 41).

[27] Z. Y. Liu, N. H. Loh, K. A. Khor e S. B. Tor. «Sintering activation energy of powder injection molded 316L stainless steel». In: *Scripta Materialia* 44.7 (2001), pp. 1131–1137. DOI: 10.1016/S1359-6462(01)00664-9 (cit. a p. 44).

[28] K. Veera Venkata Nagaraju, S. Kumaran e T. Srinivasa Rao. «Densification kinetics of P/M austenitic (316L) stainless steels processed by rapid microwave hybrid heating method at various conditions». In: *Advances in Materials and Processing Technologies* 8.3 (2021), pp. 3539–3552. DOI: 10.1080/2374068X.2021.1970993 (cit. a p. 44).

[29] L. Gardner, A. Insausti, K. T. Ng e M. Ashraf. «Elevated temperature material properties of stainless steel alloys». In: *Journal of Constructional Steel Research* 66.5 (2010), pp. 534–546. DOI: 10.1016/j.jcsr.2009.12.016 (cit. a p. 45).

[30] Willi Pabst, Eva Gregorová e Martin Černý. «Isothermal and adiabatic Young's moduli of alumina and zirconia ceramics at elevated temperatures». In: *Journal of the European Ceramic Society* 33.15-16 (2013), pp. 3085–3093. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.012 (cit. a p. 47).

[31] Yu Zhang. «Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent». In: *Dental Materials* 30.10 (2014), pp. 1195–1203. DOI: 10.1016/j.dental.2014.08.375 (cit. a p. 76).

[32] Instron. *6800 Series Low Force Universal Testing Systems*. Illinois Tool Works Inc. 2026. URL: https://www.instron.com/en/products/testing-systems/universal-testing-systems/low-force-universal-testing-systems/6800-series/ (cit. a p. 79).

[33] Morgan Advanced Materials. *Nilcra® Zirconia 3Y-TZP Grade - Material Data Sheet*. https://www.morgantechnicalceramics.com/media/ql0imk0v/nilcra-zirconia-3y-tzp-grade.pdf (cit. a p. 82).

[34] Seyed Kamal Jalali, Mohammad Javad Beigrezaee, Diego Misseroni e Nicola Maria Pugno. «A modified Gibson-Ashby model for functionally graded lattice structures». In: *Mechanics of Materials* 188 (2024), p. 104822. DOI: 10.1016/j.mechmat.2023.104822 (cit. a p. 83).