

POLITECNICO DI TORINO
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali
per l'Industria 4.0



Tesi di Laurea Magistrale
Materiali ceramici a base di allumina ottenuti con
tecnologie di Additive Manufacturing indirette

Relatore

Prof. Federica Bondioli

Prof. Elisa Padovano

Candidato

Giacomo Gigante

Luglio 2026

Abstract

Il presente lavoro di tesi ha come obiettivo l'ottimizzazione della produzione di materiali ceramici a base di allumina ottenuti con tecnologie di additive manufacturing indirette, in particolare mediante il processo di Liquid Deposition Modeling (LDM). Queste tecnologie permettono di realizzare componenti a geometria complessa, ma, nel caso dei materiali ceramici, esse presentano alcune criticità legate principalmente alle fasi successive di debinding e sinterizzazione, che possono portare al collasso strutturale dei componenti.

L'attività sperimentale si è focalizzata in una prima fase sulla caratterizzazione di pellet commerciali ad alto contenuto di allumina, attraverso analisi reologiche e tecniche di analisi termiche e composizionali (TGA, DSC, XRD, ATR-FTIR). I pellet in questione, prodotti dall'azienda *INMATECH Technologies GmbH*, hanno come denominazione commerciale *INMAFEED K1008*. Questi pellet sono stati successivamente utilizzati per la realizzazione di campioni tramite stampa LDM presso l'azienda *WASP (Massa Lombarda, Italia)*, con diverse geometrie. I campioni ottenuti sono stati sottoposti a diversi trattamenti di debinding e poi caratterizzati in termini di perdita di massa e densità.

Nella seconda parte dell'attività sperimentale, sono stati analizzati alcuni feedstock ceramici sviluppati da gruppi di ricerca del Politecnico di Torino. Inizialmente, sono state caratterizzate le materie prime per la produzione dei pellet, costituite da materiali compositi allumina/polimero, attraverso prove di *ash content* e analisi reologica, al fine di valutarne l'effettivo contenuto ceramico (come controllo di quanta allumina sia stata effettivamente inglobata nella matrice polimerica, durante la miscelazione) e la processabilità. Successivamente, il materiale con la formulazione ritenuta ottimale è stato fornito all'azienda *Wasp* per la produzione di pellet con cui sono stati realizzati dei campioni tramite stampa LDM.

Le geometrie ottenute sono state infine sottoposte a trattamenti di debinding in modo tale da confrontarne il comportamento con quello dei pellet commerciali.

Indice

Abstract	i
Introduzione	1
1. Additive Manufacturing dei materiali ceramici	3
1.1 Liquid Deposition Modeling (LDM)	5
1.2 Feedstock ceramici	8
1.3 Debinding e sinterizzazione	12
2. Materiali e metodi	15
2.1 Pellet commerciali	15
2.1.1 Ash content	16
2.1.2 Reologia	17
2.1.3 Diffrazione a raggi X (XRD)	18
2.1.4 Analisi termogravimetrica (TGA)	19
2.1.5 Calorimetria differenziale (DSC)	20
2.1.6 Spettroscopia ATR-FTIR	21
2.2 Campioni stampati (materiale commerciale)	22
2.2.1 Debinding	23
2.3 Materie prime	26
2.3.1 Ash content	26
2.3.2 Reologia	27
2.4 Pellet sintetizzati	28
2.5 Campioni stampati (materiale sintetizzato)	29
2.5.2 Debinding	29
2.5.3 Microscopia elettronica a scansione (SEM) e spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDS)	33
3. Risultati e discussione	35
3.1 Caratterizzazione dei pellet commerciali	35
3.1.1 Determinazione dell'Ash Content	35
3.1.2 Caratterizzazione reologica	35
3.1.1 Identificazione della fase cristallina mediante XRD	36
3.1.2 Analisi termogravimetrica	37
3.1.3 Calorimetria differenziale	38

3.1.4	Identificazione dei gruppi funzionali del legante mediante spettroscopia ATR-FTIR	39
3.1.5	Considerazioni finali sulla caratterizzazione	41
3.2	Caratterizzazione dei campioni (materiale commerciale)	43
3.3	Caratterizzazione delle formulazioni sintetizzate	51
3.3.1	Determinazione dell'Ash Content	51
3.3.2	Caratterizzazione reologica	52
3.3.3	Considerazioni finali sulla caratterizzazione	54
3.4	Caratterizzazione dei campioni (materiale sintetizzato)	56
3.4.1	Analisi della porosità mediante SEM e della composizione chimica mediante EDS	62
4.	Conclusioni	65
	Bibliografia	67

Introduzione

L'Additive Manufacturing (AM), detta anche stampa 3D, nasce negli anni '80 principalmente per la realizzazione di modelli e prototipi [1]. Secondo lo standard ISO/ASTM 52900:2021, l'AM è "un processo di unione dei materiali finalizzato alla creazione di oggetti a partire da modelli 3D, generalmente tramite la deposizione strato su strato, in contrapposizione alle metodologie di produzione sottrattiva" [2].

Questa tecnologia si è diffusa molto negli ultimi anni, principalmente grazie alla sua flessibilità. Secondo la filosofia dell'AM, infatti, per la realizzazione di un componente, è sufficiente la scelta di un modello 3D e di un materiale idoneo [3]. Si possono quindi realizzare diverse geometrie, senza modificare l'intero processo produttivo, come avviene, invece, nelle tecnologie tradizionali [3]. Inoltre, con l'AM, si ottengono componenti simili alla forma finale, limitando notevolmente le lavorazioni meccaniche necessarie e, di conseguenza, i costi di processo e lo spreco di materiale.

È proprio grazie a queste caratteristiche che l'Additive Manufacturing negli ultimi anni si è diffusa in molti campi di applicazione, come, ad esempio, nel campo aerospaziale, biomedicale, automotive ed energetico [4].

L'AM è molto sviluppata per i polimeri e i materiali metallici. Non lo è altrettanto per i materiali ceramici, principalmente a causa delle particolari proprietà di questi materiali, che ne rendono complessa la stampabilità e l'ottenimento di componenti di qualità. Tuttavia, negli ultimi anni, è aumentata la necessità di introdurre le tecnologie AM per i materiali ceramici, soprattutto per la produzione in piccola serie. Infatti, le tecnologie tradizionali presentano numerose limitazioni come il costo, l'elevato livello di usura di stampi ed utensili e la limitata flessibilità nella realizzazione di geometrie complesse. Queste criticità possono essere superate con l'AM [5].

Tra le diverse tecnologie di Additive Manufacturing applicabili ai materiali ceramici, il presente studio si concentra sul processo di Liquid Deposition Modeling (LDM). Nella produzione di componenti ceramici, la LDM è considerata una tecnica di Additive Manufacturing indiretta, poiché richiede l'impiego di un legante polimerico per conferire al materiale le caratteristiche necessarie per la stampa, che dovrà essere rimosso in seguito [5].

Il processo consiste nell'estrusione a caldo di un feedstock, cioè una miscela contenente le polveri ceramiche ed il legante polimerico (binder), dopo essere stato portato ad una temperatura tale da avere una viscosità adatta al processo. Si ottiene così il verde, ossia il

componente stampato con il legante al suo interno. Quindi, si effettuano i processi di debinding e sinterizzazione per eliminare il legante e per densificare il materiale.

Nel presente lavoro di tesi, è stato studiato il comportamento dell'allumina sottoposta a stampa LDM. L'allumina rappresenta il materiale ceramico più studiato e diffuso a livello industriale, grazie alle sue particolari caratteristiche che combinano un'elevata stabilità termica e chimica ad ottime proprietà meccaniche [6, 7]. Tra queste si annoverano una durezza Vickers tipicamente compresa tra 15 e 23 GPa e una resistenza a compressione compresa tra 2000 e 4000 MPa [8, 9].

Le sue applicazioni spaziano dal settore biomedicale all'industria elettronica e della difesa, fino alla produzione di materiali refrattari e abrasivi, trovando inoltre impiego nell'industria del vetro e del cemento [9].

Il binder scelto per la produzione dei campioni è l'acido polilattico (PLA). Questo polimero termoplastico è uno dei più utilizzati in questo ambito perché ha una viscosità che diminuisce rapidamente all'aumentare della temperatura ed una capacità di incorporare elevate quantità di filler [10, 11].

Le proprietà termiche e l'elevata resistenza a trazione del PLA conferiscono al componente una buona stabilità dimensionale, che permette di ottenere un ritiro estremamente contenuto durante la fase di raffreddamento e solidificazione, in seguito alla stampa del materiale [12, 13, 14]. Inoltre, tra i principali vantaggi del PLA figurano l'elevata disponibilità sul mercato, il basso costo e la non tossicità [15].

Nel presente lavoro di tesi è stato analizzato il processo di stampa LDM di componenti in allumina, con particolare attenzione all'ottimizzazione della formulazione del feedstock e dei trattamenti di debinding e sinterizzazione. L'attività sperimentale è stata avviata attraverso l'analisi di un feedstock commerciale per individuare le principali caratteristiche composizionali, termiche e reologiche richieste dal processo. Successivamente, sono state caratterizzate nuove formulazioni a base di PLA ed allumina, sintetizzate presso il Politecnico di Torino, valutando anche l'effetto dell'aggiunta di acido stearico come additivo. Infine, sono stato studiato ed ottimizzato il trattamento di debinding con l'obiettivo di limitare le deformazioni, evitare eventuali collassi strutturali dei componenti ed ottenere adeguate proprietà finali.

1. Additive Manufacturing dei materiali ceramici

Tutte le tecnologie di Additive Manufacturing condividono il seguente principio: un modello 3D, creato attraverso un CAD (*Computer-Aided Design*), viene suddiviso in layer attraverso un software. Successivamente, la stampante crea l'oggetto strato per strato (Figura 1) [1].

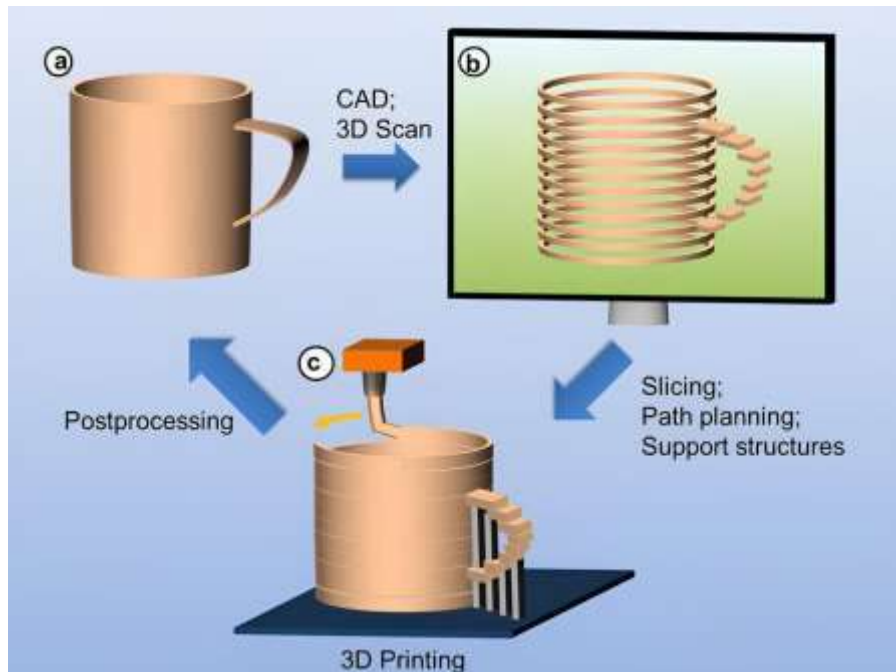


Figura 1: principio base dell'AM [1]

Il principale vantaggio è la realizzazione di componenti *near-net-shape* della geometria desiderata [6]. Questo aspetto è molto importante nei materiali ceramici, poiché le tecnologie tradizionali richiedono processi di lavorazione meccanica molto lunghi e costosi, con l'utilizzo frequente di utensili diamantati. Questi processi, in molti casi, possono arrivare a costituire fino all'80% dei costi di produzione e richiedono tempi molto lunghi [16]. Tale limite rappresenta uno dei principali fattori per cui, negli ultimi anni, l'interesse dell'AM nel campo dei materiali ceramici è aumentato notevolmente. L'AM, infatti, consente di ridurre notevolmente la necessità di lavorazioni meccaniche post-processo. Un altro vantaggio fondamentale delle tecniche di AM, soprattutto per la produzione a bassa scala, è quello di evitare la costruzione di stampi, che comporta tempi di produzione lunghi e costi elevati [16].

Secondo lo standard ISO/ASTM 52900:2021, le tecniche di Additive Manufacturing si classificano in due gruppi: processi diretti (single-step) ed indiretti (multi-step) [2, 17]. Per i materiali ceramici, le uniche due tecniche che permettono di realizzare la formatura ed il

consolidamento in un solo step sono il Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) e il Direct Energy Deposition (DED) [18]. Tutte le altre tecniche sono processi indiretti, in cui, dopo la stampa, si ottiene un componente verde che deve essere sottoposto a debinding e sinterizzazione. In questa categoria si annoverano tecnologie come il Binder Jetting, la Liquid Deposition Modeling (LDM) e la Stereolitografia [18].

1.1 Liquid Deposition Modeling (LDM)

La Liquid Deposition Modeling (LDM) fa parte delle tecniche di Additive Manufacturing basate sull'estrusione [19]. Nella Figura 2 è illustrato in modo schematico il processo di LDM. Esso inizia con il riscaldamento del feedstock in modo da ottenere una viscosità ottimale. Il materiale viene quindi estruso attraverso un ugello e depositato sulla piattaforma di lavoro. La deposizione avviene strato su strato mediante il movimento relativo tra ugello e piattaforma, che può variare in funzione della configurazione della stampante. Al termine della deposizione di ciascun layer, viene realizzato lo strato successivo fino al completamento del componente. Parallelamente, è possibile stampare un materiale di supporto attraverso un secondo ugello, che verrà rimosso in seguito. La piattaforma è riscaldata al fine di mantenere il materiale depositato a temperature elevate, per poter aderire al piatto e legarsi con gli strati successivi [15].

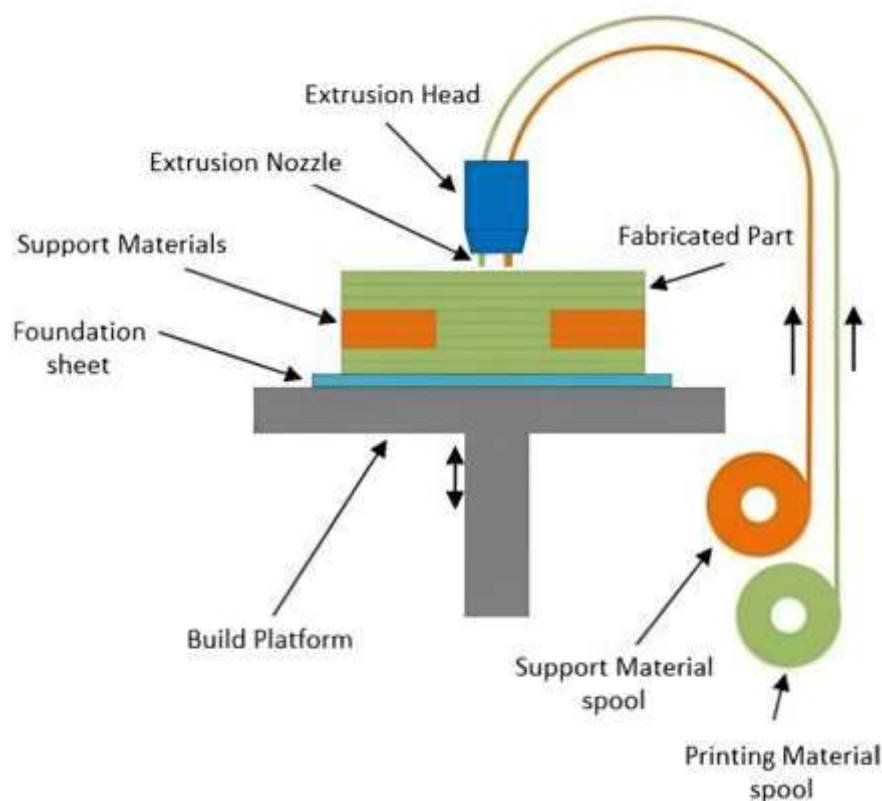


Figura 2: immagine schematica del processo di LDM [15]

Ci sono diversi parametri di processo che determinano le proprietà meccaniche e la qualità del componente finale, come la velocità e la temperatura dell'ugello, il pattern e la densità di riempimento, l'angolo di orientazione, lo spessore dello strato e la temperatura del piano [15]. Questi parametri influenzano l'adesione tra i layer, la densità del materiale e l'eventuale formazione di difetti come delaminazioni e cricche, oltre che la finitura superficiale del componente e le sue proprietà meccaniche [6, 17].

Nel caso dei materiali ceramici, il processo utilizza un feedstock costituito da polvere ceramica e da un legante polimerico. A seguito della stampa, si ottiene il componente verde, che ancora contiene al suo interno il legante. Si esegue, quindi, un trattamento di debinding e si ottiene, così, il "*brown*", ossia il componente contenente soltanto il filler inorganico. Quest'ultimo, infine, viene sottoposto a sinterizzazione per ottenere il pezzo densificato. A questo punto, si possono effettuare delle lavorazioni meccaniche e di finitura superficiale, in modo da raggiungere la forma finale del componente [4]. Tali lavorazioni sono molto ridotte rispetto al caso delle tecnologie tradizionali di formatura dei materiali ceramici [16]. Oltre a questo aspetto, le altre caratteristiche che hanno determinato la diffusione di questa tecnologia per i materiali ceramici sono riportate nella Tabella 1 [4, 18].

Tuttavia, ci sono anche alcune limitazioni (Tabella 1): la difficile processabilità di materiali fragili caratterizzati da alta temperatura di fusione, come i materiali ceramici, rende complicato ottenere prodotti di qualità e con elevate proprietà meccaniche. Per questo motivo l'ottimizzazione del feedstock e dei processi di debinding e sinterizzazione rappresenta un passaggio fondamentale nell'impiego della tecnologia LDM [18, 20].

Tabella 1: vantaggi e svantaggi del processo LDM [4, 18]

VANTAGGI	SVANTAGGI
Basso costo dei materiali e della tecnologia	Bassa velocità di produzione
Grande varietà di materiali	Finitura superficiale limitata
Bassi costi di produzione e manutenzione	Accuratezza e risoluzione limitate dal diametro dell'ugello
Facilità di utilizzo	Presenza di difetti (deformazioni, <i>warping</i> e ritiro)
Bassa tossicità del processo e consumi ridotti di energia	Necessità di strutture di supporto per geometrie complesse
Bassa temperatura di esercizio	Limitata resistenza meccanica dei componenti prodotti

1.2 Feedstock ceramici

Il feedstock del processo è costituito da polveri ceramiche disperse in un legante polimerico (binder). Le sue proprietà, come la reologia e la dispersione delle particelle inorganiche, influenzano significativamente le proprietà del componente finale [4].

La concentrazione di polveri ceramiche rappresenta uno dei parametri fondamentali nella progettazione dei feedstock destinati al processo di Liquid Deposition Modeling. L'aumento del contenuto di fase ceramica consente infatti di raggiungere elevate densità finali del componente [21]. Tuttavia, concentrazioni elevate di particelle ceramiche determinano un incremento della viscosità del feedstock e una conseguente riduzione dell'estrusionabilità del materiale [21, 22].

Per descrivere la variazione della viscosità in funzione della concentrazione di particelle solide, si utilizza spesso il modello di Krieger–Dougherty per le sospensioni altamente caricate, descritto dalla seguente equazione:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-[\eta]\phi_{max}}$$

dove η_r è la viscosità relativa della sospensione, η è la viscosità del feedstock, η_0 è la viscosità del binder, ϕ rappresenta la frazione volumetrica di particelle solide, ϕ_{max} è la massima frazione volumetrica impaccabile, mentre $[\eta]$ è la viscosità intrinseca, parametro che dipende principalmente dalla forma e dalle interazioni tra le particelle [23].

Dall'equazione si osserva che la viscosità aumenta con la frazione volumetrica di particelle e tale incremento diventa progressivamente più accentuato all'avvicinarsi della massima frazione volumetrica impaccabile ϕ_{max} , fino a divergere per valori di ϕ prossimi a ϕ_{max} .

Inoltre, nel caso di polveri submicrometriche, le forze attrattive di Van der Waals svolgono un ruolo determinante nella tendenza all'agglomerazione tra le particelle. La presenza di agglomerati incrementa ulteriormente la resistenza al flusso del feedstock, rendendo più difficile l'estrusione attraverso l'ugello di stampa e richiedendo pressioni di alimentazione più elevate [24, 25]. Nei casi più critici, gli agglomerati danno origine a strutture disomogenee all'interno del feedstock che possono evolvere in regioni localmente addensate, responsabili del blocco del flusso [26]. Per limitare tali fenomeni, il binder e le polveri devono avere una buona compatibilità, in modo tale da garantire l'omogeneità durante la miscelazione ed evitare la separazione di fase durante il processo di stampa [25]. È inoltre importante ottenere un'elevata bagnabilità delle particelle ceramiche da parte del binder, al fine di favorirne la dispersione e limitare la formazione di agglomerati [21].

Il binder solitamente è un sistema costituito da tre componenti:

- Binder principale (50-90%): è il componente predominante ed il primo che viene rimosso nella fase di debinding [27];
- Binder secondario o *backbone* (fino al 50%): serve a non far collassare la struttura del componente marrone [27];
- Additivi (fino al 10%): possono essere agenti disperdenti, compatibilizzanti, plastificanti, cere e stabilizzanti e servono ad ottenere una distribuzione omogenea delle polveri nel feedstock e ad aumentare la processabilità del materiale [27].

I materiali utilizzati come binder devono soddisfare specifici requisiti, tra cui adeguata processabilità e compatibilità con la fase ceramica. Inoltre, devono essere facilmente rimovibili nella fase di debinding [16].

Di solito, il binder primario è un polimero termoplastico con basso peso molecolare al fine di garantire una bassa viscosità del feedstock [20]. Tra questi si annoverano il poliossimetilene (POM), il polipropilene (PP), l'acido polilattico (PLA), il polietilenglicole (PEG) e il polietilene a bassa densità (LDPE) [20]. Il *backbone* è generalmente costituito da una poliolefina, come il polietilene (PE) e il polipropilene (PP) [4]. L'additivo più utilizzato è l'acido stearico (SA), il quale facilita la dispersione delle polveri ceramiche attraverso il seguente meccanismo: il gruppo carbossilico si ancora alla superficie delle particelle di ossido formando, in questo modo, un sottile strato esterno sulla superficie della particella. Questo strato genera una repulsione sterica tra le particelle, contrastando le forze di attrazione di Van der Waals che tenderebbero a farle agglomerare [4, 28, 21].

Il compounding, ovvero la preparazione del composito tramite miscelazione della polvere ceramica con il binder polimerico, è una delle tecniche più adatte per la realizzazione dei feedstock ceramici per l'Additive Manufacturing, in quanto consente di ottenere una composizione omogenea del materiale. In questo processo è fondamentale garantire una distribuzione uniforme delle particelle all'interno della matrice polimerica, al fine di limitare fenomeni di segregazione durante la stampa che favoriscono la formazione di difetti e di ritiri anisotropi durante le successive fasi di debinding e sinterizzazione [4].

Il compounding può essere eseguito in modalità *batch* o continua:

- Compounding *batch*: utilizza miscelatori ad alto taglio (come i miscelatori a lame a Z o sigma) o mulini a rulli [28]. Questi strumenti sono ideali per piccole quantità di materiale [21].
- Compounding continuo: è il metodo più diffuso per grandi volumi e utilizza estrusori a bivate o rulli di taglio [28]. Gli estrusori bivate co-rotanti sono particolarmente efficaci perché

l'alto sforzo di taglio generato aiuta a rompere gli agglomerati di polvere e a disperdere le singole particelle in modo uniforme [4].

Dopo il compounding, il materiale omogeneizzato viene solitamente tagliato in pellet (granuli). Questi pellet vengono utilizzati per l'alimentazione uniforme della macchina di stampa oppure possono essere ulteriormente estrusi (con un estrusore a vite singola) per formare filamenti [28, 21].

Il feedstock, quindi, può trovarsi nella forma di filamento o di pellet. Nel primo caso, Il filamento solido viene spinto da ruote controrotanti verso un riscaldatore (*liquefier*) e, successivamente, verso l'ugello. Nel caso in cui il processo è alimentato con pellet, invece, si utilizzano estrusori a vite per la stampa del materiale [4]. Le due tipologie di macchinario sono mostrate in Figura 3.

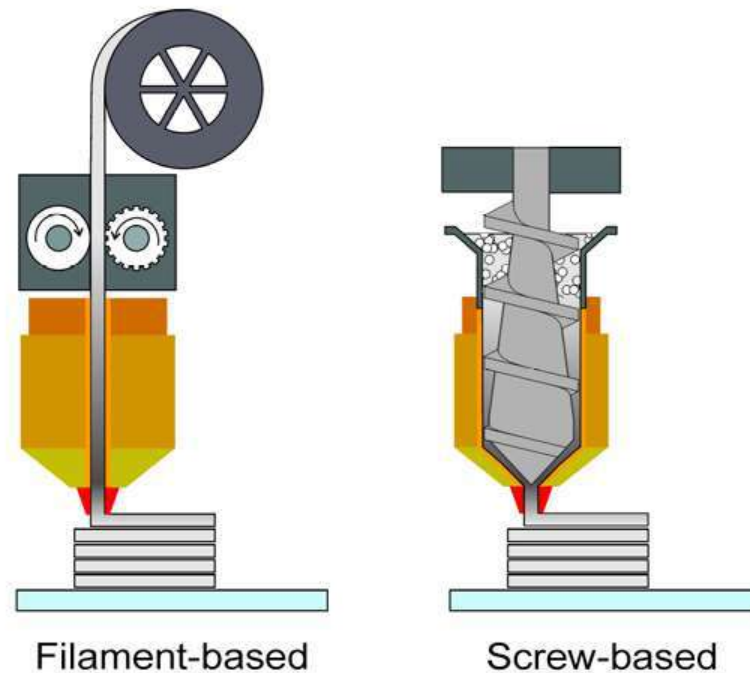


Figura 3: differenti tipologie di macchinari per LDM [4]

I filamenti sono limitati dalla necessità di essere flessibili, in quanto devono essere avvolti in bobine. Inoltre, devono avere una rigidità sufficiente ad evitare fenomeni di instabilità meccanica a compressione (*buckling*) [16]. Al contrario, i pellet non presentano queste limitazioni e ciò consente di aumentare il contenuto di carica solida del feedstock, con conseguente incremento della viscosità [28].

La reologia del feedstock è il fattore più critico per il processo LDM poiché influenza direttamente sia l'estrusionabilità del materiale attraverso l'ugello che la sua capacità di mantenere la forma una volta depositato [16]. Tutti i feedstock utilizzati per la stampa di materiali ceramici devono mostrare un comportamento *shear-thinning* [16]. Ciò significa che la viscosità del materiale diminuisce all'aumentare della velocità di taglio durante l'estrusione, facilitando il passaggio attraverso l'ugello, per poi aumentare rapidamente una volta depositato, garantendo la stabilità strutturale del pezzo [21]. Durante l'estrusione, la viscosità varia tra 10 e 100 Pa s [16].

A causa di tutti questi aspetti, la progettazione e l'ottimizzazione del feedstock rappresentano uno step cruciale nei processi di additive manufacturing dei materiali ceramici, in quanto influenzano non solo la fase di stampa, ma anche il comportamento del materiale durante il debinding e la sinterizzazione, e, quindi, la qualità finale del componente.

1.3 Debinding e sinterizzazione

Nei processi di Additive Manufacturing indiretti, il componente ottenuto al termine della stampa, definito *green body*, non possiede ancora le proprietà meccaniche e strutturali del componente ceramico finale. Esso, infatti, contiene ancora al suo interno il legante polimerico. È necessario dunque effettuare un trattamento post-stampa di debinding e, successivamente, di sinterizzazione per densificare il materiale. Questi processi sono schematizzati nella Figura 4.

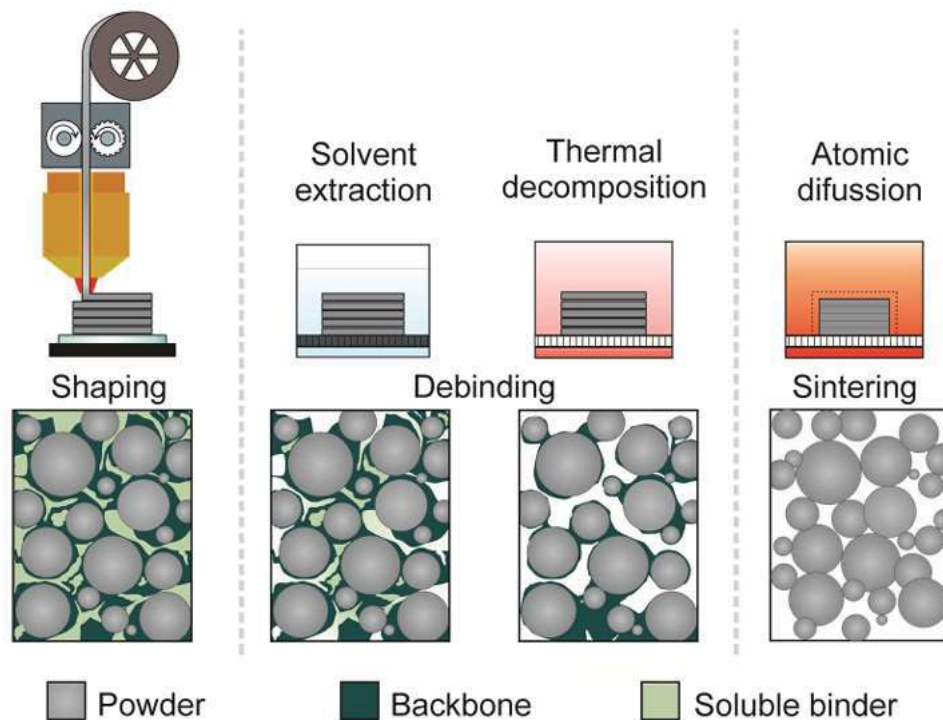


Figura 4: rappresentazione schematica degli step del processo di LDM indiretto e della rispettiva morfologia dei componenti presenti nel feedstock [4]

L'obiettivo fondamentale del debinding è quello di eliminare il binder primario dal componente. Una rimozione incompleta del binder è critica, poiché i residui carboniosi possono contaminare il materiale durante la sinterizzazione, compromettendo le proprietà meccaniche e la densità finale del componente [27].

Un altro obiettivo importante del debinding è il mantenimento della forma del componente durante il processo stesso. A questo scopo viene inserito il *backbone* all'interno della composizione del legante: mentre il legante primario viene rimosso durante il debinding, il *backbone* rimane inalterato, garantendo la stabilità strutturale del pezzo [27]. Esso, verrà poi rimosso nella fase di pre-sinterizzazione [4].

Attraverso il processo di debinding, partendo dal verde, si ottiene il componente marrone. In questa fase il pezzo è estremamente fragile e poroso, per cui deve essere maneggiato con estrema cura [27].

Durante il debinding, la rimozione del legante avviene attraverso fenomeni di dissoluzione, degradazione termica, evaporazione e diffusione dei prodotti gassosi all'interno della struttura porosa del componente [29].

In funzione del meccanismo di rimozione del binder, il debinding può essere realizzato mediante differenti approcci:

- Debinding termico: è il metodo più semplice, basato sull'applicazione di calore per degradare termicamente il binder e farlo diffondere fuori dal componente [4];
- Debinding chimico: è un metodo veloce ed efficiente che prevede l'immersione del pezzo in un solvente a basso peso molecolare ad una determinata temperatura, in modo tale da favorire la dissoluzione dei leganti [30];
- Debinding catalitico: è sviluppato specificamente per binder basati sul poliossimetilene (POM) e sfrutta la degradazione del POM tramite esposizione ad acido nitrico (HNO_3) [4].

Di solito, si divide il processo in due step: inizialmente si effettua un debinding chimico per dissolvere le catene polimeriche del binder primario e lasciare una rete di pori per facilitare la successiva rimozione del backbone. Successivamente, si effettua un debinding termico a 200-600°C [28]. In alcuni casi, il trattamento termico può proseguire fino a temperature più elevate, includendo uno step di pre-sinterizzazione finalizzato a consolidare parzialmente il componente e a ridurre la fragilità dopo la rimozione del binder.

Tuttavia, la fase di debinding rappresenta uno degli aspetti più critici nei processi di Additive Manufacturing dei materiali ceramici. La criticità principale deriva dalla velocità di decomposizione termica dei polimeri. Se è troppo elevata, il vapore che si forma non riesce ad evacuare il componente e rimane intrappolato e, quando la sua pressione parziale supera la pressione atmosferica, si ha la formazione di bolle che può causare il collasso strutturale del componente [4].

Per questo motivo, la scelta della modalità ed il controllo dei parametri di debinding, quali la velocità di riscaldamento, la temperatura e il tempo di mantenimento, risulta fondamentale per garantire una rimozione graduale e uniforme del binder e preservare l'integrità strutturale del componente.

L'ultimo step per ottenere un materiale densificato è la sinterizzazione. In questo stadio si passa da un insieme di polveri aggregate (*brown body*) al componente massivo [4]. La sinterizzazione è un trattamento termico che avviene a temperature elevate, generalmente comprese tra il 70% e il 90% della temperatura di fusione (espressa in Kelvin) del componente principale della polvere [20]. Durante il riscaldamento, il *backbone* viene eliminato e le particelle iniziano a interagire [4]. La forza motrice di questo processo è la riduzione dell'energia superficiale che, attraverso la diffusione atomica, spinge le particelle a creare dei legami tra loro, detti colli di sinterizzazione [21]. I colli, poi, continuano a crescere e, in questo modo, si riduce la porosità e si ottiene la densificazione del materiale [4].

Questo processo comporta una significativa riduzione volumetrica del componente (ritiro) che deve essere attentamente controllata affinché avvenga in maniera uniforme e isotropa, evitando deformazioni o perdita della geometria del componente.

2. Materiali e metodi

2.1 Pellet commerciali

I pellet analizzati (mostrati in Figura 5) hanno denominazione commerciale *INMAFEED K1008* e sono prodotti dall'azienda *INMATECH Technologies GmbH*.

Secondo quanto riportato nel datasheet fornito dal produttore, si tratta di un feedstock ceramico progettato per il processo di injection moulding, costituito da una polvere di allumina (Al_2O_3) con una purezza pari al 96% e da un legante termoplastico [31].

Il binder termoplastico è basato su poliolefine, tipicamente utilizzate nei processi di powder injection moulding, poiché garantiscono una buona processabilità del materiale e una rimozione controllata durante le fasi di debinding [32].

Nel datasheet fornito dal produttore si consiglia di effettuare un debinding a due stadi: una prima fase di dissoluzione in acqua, seguita da un debinding termico fino a 300 °C, che consente l'eliminazione del legante residuo. Inoltre, è specificata una temperatura di sinterizzazione fino a 1620 °C, in aria [31].

Il materiale si presenta sotto forma di granuli di colore bianco-grigiastro, con morfologia relativamente regolare, dimensioni medie di 3x3 mm² e densità di circa 3.8 g/cm³ [31].

Al fine di valutarne la composizione e il comportamento durante il processo di Liquid Deposition Modeling, il materiale è stato sottoposto a diverse prove di caratterizzazione, descritte nei paragrafi successivi.



Figura 5: pellet INMAFEED K1008 (INMATECH Technologies GmbH)

2.1.1 Ash content

L'analisi di *ash content* è una tecnica utilizzata per determinare il contenuto di residuo inorganico che rimane dopo la combustione di un campione di materiale composito [33].

L'analisi è stata effettuata seguendo la normativa ASTM D5630: un campione di pellet commerciale è stato pesato all'interno di un crogiolo precedentemente tarato [34]. Il campione è stato quindi riscaldato nella fornace a muffola (39/1100 LHM01, SNOL) mostrata in Figura 6, con una rampa di riscaldamento di 10 °C/min fino a una temperatura di 800 °C, seguita da un'isoterma di 2h in atmosfera d'aria. La temperatura di 800 °C è stata selezionata sulla base dei risultati dell'analisi TGA, al fine di garantire la completa rimozione della fase organica.

Le prove sono state eseguite su tre campioni per verificare la riproducibilità dei risultati ottenuti; al termine del trattamento termico, il residuo inorganico è stato pesato e la percentuale di allumina presente nei campioni è stata determinata con la seguente relazione:

$$\text{Ash content (\%)} = \frac{\text{Massa ash} \times 100}{\text{Massa campione}}$$

Infine, è stata calcolata la media delle tre prove e la deviazione standard.



Figura 6: fornace a muffola 39/1100 LHM01, SNOL [35]

2.1.2 Reologia

Le prove reologiche sono state effettuate attraverso il reometro rotazionale *Anton Paar MCR 702e CTD600* (*Anton Paar GmbH*), mostrato in Figura 7, al fine di individuare la finestra di estrusione ideale del materiale. Le prove sono state eseguite utilizzando una geometria a piatti paralleli. Il campione viene posizionato tra due piatti circolari, mantenuti a una distanza prefissata; durante la misura, il piatto superiore è sottoposto a moto rotazionale mentre quello inferiore rimane fisso. La rotazione genera un gradiente di velocità all'interno del materiale, consentendo di applicare differenti valori di *shear rate* e di determinare la risposta reologica del feedstock in termini di viscosità [36].

La temperatura di processo consigliata nella scheda tecnica del materiale è compresa tra 155 °C e 165 °C; per questo motivo, le prove sono state eseguite alle temperature di 155 °C, 160 °C e 165 °C.

I campioni sono stati preriscaldati in un forno, al fine di raggiungere una deformabilità tale da consentirne la distribuzione sul piatto inferiore. Successivamente, sono stati inseriti all'interno dello strumento e portati alla temperatura di analisi. Infine sono stati compressi fino a raggiungere una distanza tra i piatti di 500 µm e sottoposti a sollecitazione rotazionale, nell'intervallo di shear rate compreso tra 0,001 e 1000 1/s.



Figura 7: reometro Anton Paar MCR 702e CTD600 (*Anton Paar GmbH*) [37]

2.1.3 Diffrazione a raggi X (XRD)

Le ceneri dei pellet commerciali, recuperate al termine delle prove di *ash content*, sono state sottoposte ad analisi XRD, in modo tale da identificare le fasi cristalline presenti e per verificare la presenza di allumina dichiarata dal produttore.

La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica di caratterizzazione non distruttiva che si basa sulla capacità delle strutture cristalline di diffrangere i raggi X con modalità caratteristiche. Infatti, quando i raggi X interagiscono con una struttura atomica ordinata e periodica, si verificano delle interferenze costruttive che generano dei picchi nel diffrattogramma. La posizione e l'intensità di questi picchi sono caratteristici per ogni fase cristallina: il diffrattogramma ottenuto funge, quindi, da impronta digitale del materiale [38, 39].

Le prove sono state eseguite mediante il diffrattometro a raggi X (*Empyrean, Malvern Panalytical*), utilizzando radiazioni Cu-K α (lunghezza d'onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Lo strumento è visibile in Figura 8. Le scansioni sono state effettuate in un intervallo angolare 2θ compreso tra 10° e 90° , con uno step di 0.013° e un tempo di acquisizione di 60 s per step.

Successivamente, il diffrattogramma ottenuto dall'analisi è stato confrontato con il database di riferimento *COD24_HS4x*, tramite il software *X'Pert Highscore Plus*, per effettuare l'identificazione delle fasi cristalline.



Figura 8: diffrattometro a raggi X (*Empyrean, Malvern Panalytical*) [40]

2.1.4 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica (TGA) si basa sul monitoraggio continuo della massa di un campione in funzione della temperatura o del tempo, mentre il materiale viene sottoposto a un programma termico controllato in un'atmosfera specifica. Il sistema è costituito da una microbilancia di precisione collegata a un porta-campione alloggiato all'interno di un forno, il tutto gestito da un programmatore di temperatura ed un controllore (questa configurazione viene definita termo-bilancia). Il cuore della tecnica TGA è la capacità di registrare i cambiamenti di massa derivanti da vari fenomeni fisici e chimici come decomposizione, evaporazione di composti volatili e degradazione termica. Il risultato dell'analisi è un termogramma, ossia un grafico che riporta la percentuale di massa residua in funzione della temperatura [41].

Questa tecnica permette di ricavare informazioni sul comportamento termico del legante polimerico, in particolare sulla temperatura a cui avviene la sua degradazione. Questo aspetto è molto importante nella definizione dei cicli di debinding. Inoltre, si ottengono anche informazioni relative alla composizione dei pellet, in quanto si ricava la concentrazione in peso del legante.

Nel presente lavoro, l'analisi TGA è stata effettuata mediante l'analizzatore termogravimetrico (*SDTA851, Mettler Toledo*), mostrato in Figura 9. Il campione è stato riscaldato da 25 a 700°C ad una velocità di 10°C/min, in atmosfera ossidante.



Figura 9: analizzatore termogravimetrico (*SDTA851, Mettler Toledo*) [42]

2.1.5 Calorimetria differenziale (DSC)

L'analisi DSC è stata effettuata sui pellet commerciali per studiarne il comportamento termico, principalmente per ricavare la temperatura di fusione del legante polimerico, utile per identificare il materiale di cui è costituito.

La DSC è una tecnica analitica che misura la differenza nel flusso di calore necessario per aumentare la temperatura di un campione rispetto a un riferimento inerte, in funzione della temperatura o del tempo [43].

I calorimetri DSC presentano comunemente due posizioni per i campioni: una destinata al campione in esame e l'altra ad un campione di riferimento, che consiste in un crogiolo vuoto oppure contenente un materiale inerte. Durante il riscaldamento o il raffreddamento del campione, eventuali trasformazioni fisiche o chimiche comportano un assorbimento o un rilascio di calore, che vengono registrati come picchi endotermici oppure esotermici nel termogramma DSC [43].

L'analisi è stata eseguita mediante un calorimetro differenziale a scansione (*DSC 214 Polyma, NETZSCH*), mostrato in Figura 10. Le prove sono state condotte in atmosfera inerte di azoto, utilizzando crogioli in alluminio con coperchio forato per i campioni. Il campione è stato prima riscaldato da 30 a 180°C ad una velocità di 10°C/min, poi è stato raffreddato con uguale velocità; successivamente è stato sottoposto a un secondo ciclo di riscaldamento, nelle stesse condizioni del primo.



Figura 10: calorimetro differenziale a scansione (*DSC 214 Polyma, NETZSCH*) [44]

2.1.6 Spettroscopia ATR-FTIR

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) rappresenta lo strumento principale per l'identificazione chimica del legante polimerico. Questa tecnica si basa sull'assorbimento di radiazioni infrarosse da parte delle molecole, che induce vibrazioni nei legami chimici; tali vibrazioni sono uniche per ogni gruppo funzionale. Il risultato dell'analisi è uno spettro che riporta l'assorbanza (o la trasmittanza) in funzione del numero d'onda, caratteristico della struttura chimica del materiale analizzato [45, 46].

Nel presente studio, l'analisi è stata effettuata mediante uno spettrometro *FTIR Nicolet™ iS50* (Thermo Fisher Scientific Inc., USA), utilizzando la tecnica di riflessione totale attenuata (ATR). Lo strumento è visibile nella Figura 11. Successivamente, i picchi presenti nello spettro ottenuto dall'analisi sono stati associati ai legami chimici corrispondenti, per l'identificazione del materiale di cui è composto il binder.



Figura 11: spettrometro FTIR Nicolet™ iS50 (Thermo Fisher Scientific Inc., USA) [47]

2.2 Campioni stampati (materiale commerciale)

I pellet commerciali *INMAFEED K1008* sono stati utilizzati dall'azienda *WASP* per la produzione di diversi campioni mediante stampa LDM. Sono state realizzate molteplici geometrie, sia di piccole dimensioni (Figura 12) che di grandi dimensioni (Figura 13). Tra le prime si annoverano un cilindro cavo, una struttura cava a sezione quadrata, tre strutture cave a sezione quadrata con rinforzi diagonali ed una struttura cava a sezione quadrata con reticolo interno. Le geometrie di maggiori dimensioni comprendono invece un cilindro cavo, caratterizzato da un diametro di circa 70 mm, un'altezza di 30 mm ed uno spessore di 5,3 mm, ed una struttura cava a sezione quadrata con lato pari a 60 mm, altezza di 41 mm e spessore di 2,7 mm.

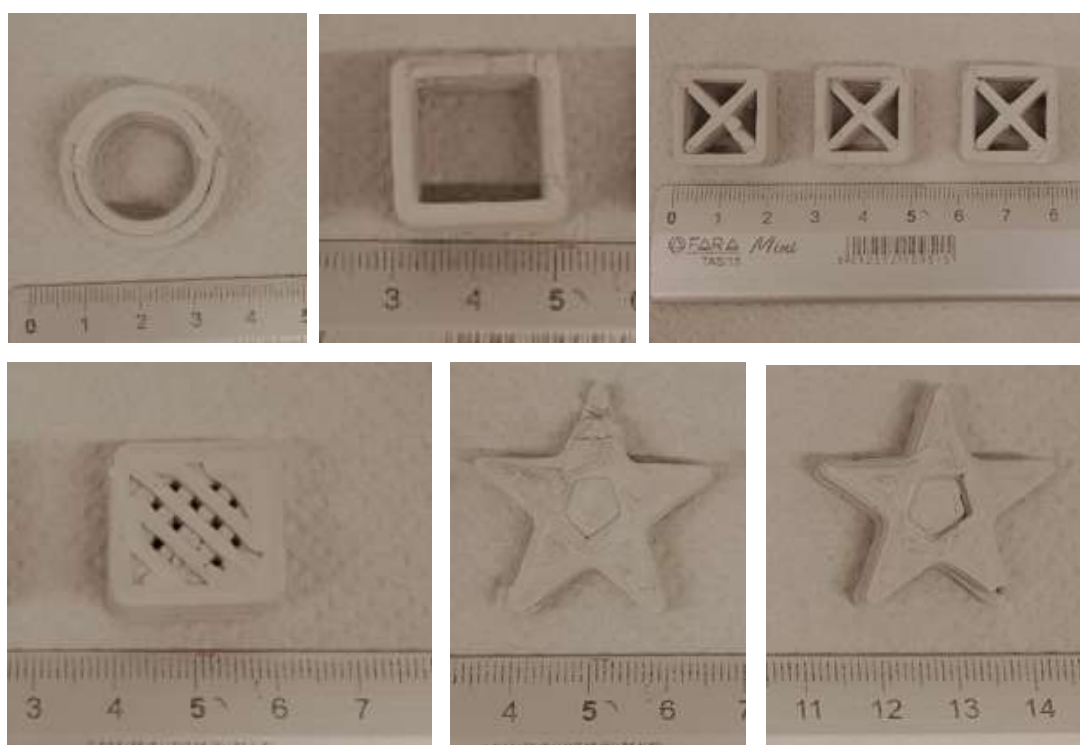


Figura 12: campioni di piccole dimensioni ottenuti mediante stampa LDM con pellet INMAFEED K1008; in ordine: cilindro cavo, quadrato cavo, quadrati con diagonali 1, 2 e 3, quadrato con reticolo, stella 1 e stella 2

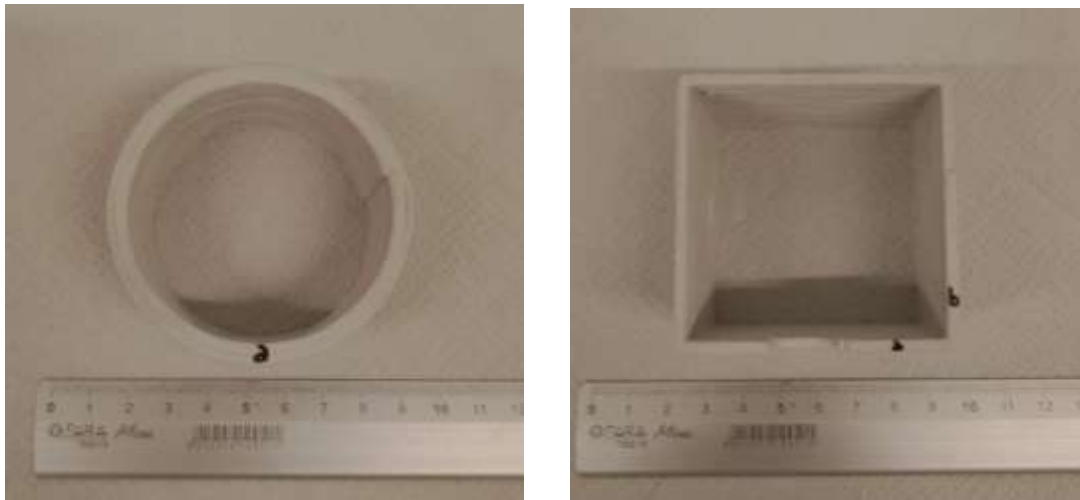


Figura 13: campioni di grandi dimensioni ottenuti mediante stampa LDM con pellet INMAFEED K1008.

Tali campioni sono stati caratterizzati mediante misure dimensionali effettuate con un calibro a corsoio digitale con risoluzione di 0,01 mm (*Mitutoyo Corporation, Kawasaki, Giappone*) e mediante il metodo di Archimede (solo i campioni di piccole dimensioni) al fine di valutare le variazioni di massa e di densità associate al processo di debinding e sinterizzazione. La prova di Archimede è stata eseguita determinando la massa dei campioni in aria e successivamente in acqua, dopo un'immersione di circa un'ora. Per ciascun campione, le misure sono state ripetute tre volte al fine di verificare la riproducibilità dei risultati ottenuti.

2.2.1 Debinding

Il debinding è stato eseguito secondo le indicazioni fornite dal produttore. Il trattamento prevede una prima fase di debinding in acqua a 40 °C sotto agitazione magnetica, seguita da un debinding termico in atmosfera d'aria. Quest'ultimo è stato effettuato nella fornace a muffola mostrata in Figura 14 secondo il ciclo riportato in Figura 15. La temperatura per il debinding in acqua è stata scelta in accordo con quanto riportato in letteratura per leganti polimerici contenenti PEG [48, 49].



Figura 14: fornace a muffola SNOL 10/1300 LSM01 [50]

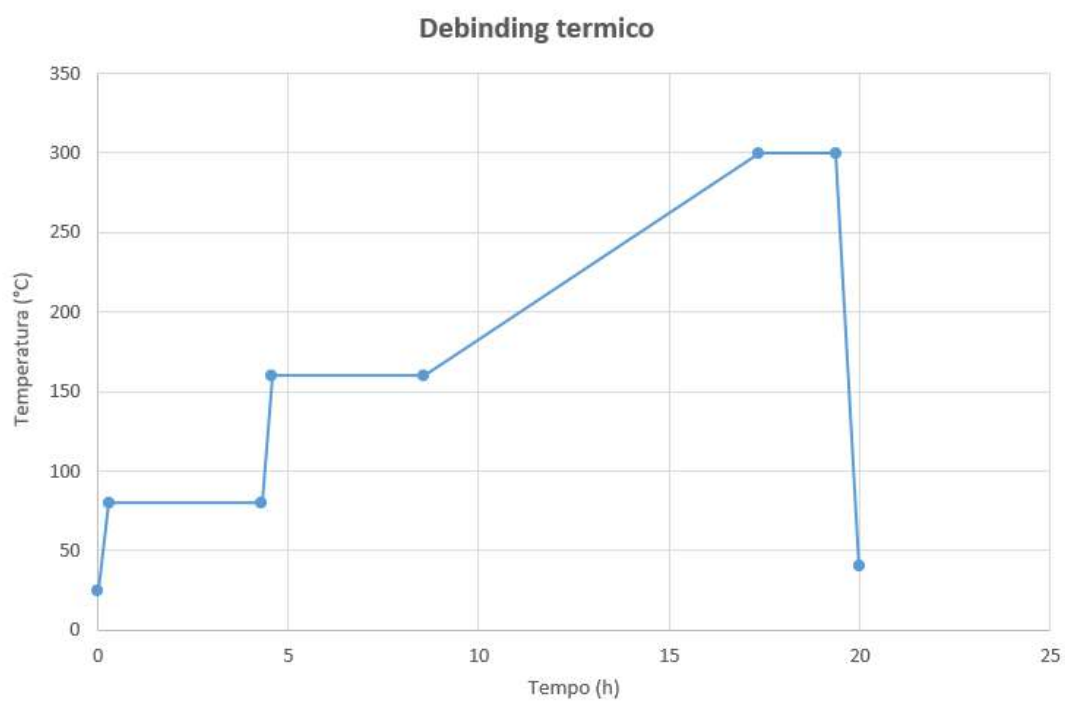


Figura 15: ciclo di debinding termico applicato ai campioni ottenuti mediante stampa LDM dei pellet INMAFEED K1008

In seguito al trattamento, i campioni sono stati nuovamente caratterizzati mediante misure dimensionali effettuate con un calibro a corsoio digitale con risoluzione di 0,01 mm (*Mitutoyo Corporation, Kawasaki, Giappone*) e tramite il metodo di Archimede, al fine di valutare il ritiro dimensionale, la densità e la perdita di massa associata al processo di debinding. La prova di Archimede è stata eseguita nelle modalità riportate nel paragrafo precedente.

2.3 Materie prime

Dopo la caratterizzazione dei pellet commerciali, l'attività sperimentale si è focalizzata sull'ottimizzazione di feedstock per la stampa LDM di componenti in allumina, a partire da formulazioni sviluppate da gruppi di ricerca del Politecnico di Torino.

Le materie prime sono compound costituiti da 85 wt% di allumina in polvere macinata ad umido con successivo essiccamento in atomizzatore e 15 wt% di PLA. Le diverse formulazioni differiscono nella presenza o meno dell'acido stearico come additivo e nei parametri di preparazione (queste informazioni sono descritte nella Tabella 2). I compound sono stati preparati mediante miscelazione con velocità del rotore di 50 rpm. La polvere di allumina è stata inserita nella matrice polimerica attraverso due metodologie:

- Metodo A: aggiunta iniziale di metà del polimero, seguita dall'inserimento dell' Al_2O_3 e della restante parte di polimero
- Metodo B: aggiunta graduale e alternata di polimero e Al_2O_3

Tabella 2: materie prime per la produzione dei pellet

Denominazione campione	Additivo	T di miscelazione (°C)	Durata miscelazione (min)	Metodo addizione Al_2O_3
Al6-85_230	-	230	3	B
Al6-85-SA_b3	Acido stearico (3 wt% rispetto all'allumina)	190	3	A
Al6-85-SA_c	Acido stearico (3 wt% rispetto all'allumina)	190	6	A

2.3.1 Ash content

L'analisi di *ash content* è stata eseguita al fine di determinare il contenuto di allumina effettivamente inglobato nella matrice polimerica. Anche in questo caso, le prove sono state condotte secondo la normativa ASTM D5630 [34]. I campioni sono stati riscaldati nella fornace a muffola (39/1100 LHM01, SNOL), mostrata in Figura 6 fino a 650 °C, in atmosfera ossidante.

Tale temperatura è stata scelta per garantire la completa eliminazione di eventuali residui carboniosi, considerando che la degradazione del PLA avviene nell'intervallo compreso tra 300 °C e 400 °C [10]. Il riscaldamento è stato effettuato con una rampa di 10 °C/min, seguita da un'isoterma di 30 min alla temperatura finale.

Le prove sono state eseguite tre volte per ciascuna formulazione e il valore di *ash content* è stato misurato mediante l'equazione riportata nel capitolo 2.1.1. Per ogni materiale sono stati infine determinati il valore medio e la deviazione standard del contenuto di allumina.

2.3.2 Reologia

Le prove reologiche sono state effettuate mediante il reometro rotazionale *Anton Paar MCR 702e CTD600* (*Anton Paar GmbH*), mostrato in Figura 7. Il campione contenente soltanto allumina e PLA è stato analizzato alle temperature di 200 e 210°C, mentre le due formulazioni contenenti acido stearico sono state analizzate a 180 °C, in quanto caratterizzate da una viscosità inferiore dovuta alla presenza dell'additivo. La preparazione dei campioni è stata effettuata nelle stesse modalità descritte nel paragrafo 2.1.2.

2.4 Pellet sintetizzati

La formulazione scelta per la realizzazione dei pellet è Al6-85, cioè l'allumina, con un contenuto pari all'85%, inglobata nella matrice di PLA, senza la presenza di additivi (in realtà, dalle prove *di ash-content* emerge che il contenuto effettivo di Al_2O_3 è dell'80%). I motivi della scelta saranno analizzati nel capitolo successivo.

I pellet (mostrati in Figura 16) sono stati realizzati da *Wasp*, mediante un estrusore bivate dotato di vasca di raffreddamento ad acqua e taglierina per la produzione di pellet dal filo estruso.



Figura 16: pellet di PLA-Al-80

2.5 Campioni stampati (materiale sintetizzato)

I pellet di PLA-Al-80 sono stati utilizzati da *Wasp* per la produzione, mediante stampa LDM, di cilindri di diametro pari a 60mm (figura 17). Questi campioni sono stati successivamente utilizzati per valutare diversi cicli di debinding e sinterizzazione, in modo tale da ottimizzare questi processi.



Figura 17: campione ottenuto mediante stampa LDM con pellet PLA-Al-80.

2.5.2 Debinding

Il debinding rappresenta una delle fasi più critiche nei processi di Additive Manufacturing dei materiali ceramici, poiché la rimozione non controllata del binder può causare deformazioni, formazione di cricche o collasso strutturale del componente. Questa criticità risulta particolarmente evidente nel caso di componenti di grandi dimensioni o caratterizzati da geometrie complesse, poiché queste caratteristiche possono ostacolare la diffusione dei prodotti gassosi derivanti dalla degradazione del legante, favorendo la formazione di difetti e deformazioni [4, 27, 29].

Per questo motivo, nel presente lavoro sono stati valutati differenti cicli di debinding sui campioni, al fine di individuare le migliori condizioni per ottenere una rimozione ottimale del binder e preservare l'integrità strutturale dei componenti.

I trattamenti termici sono stati effettuati all'interno della fornace a muffola mostrata nella Figura 14, in atmosfera d'aria.

Come valutazione preliminare del comportamento del materiale durante il debinding, è stato definito un ciclo termico iniziale, sulla base di informazioni riportate in letteratura. In generale, si utilizza una velocità di riscaldamento ridotta nelle regioni in cui il tasso di degradazione del binder è massimo (circa 350°C nel PLA [10]). In questo modo si consente ai gas di decomposizione di evacuare il componente, evitando così la formazione di bolle. Al contrario, negli intervalli in cui non si osservano perdite di massa significative, è possibile adottare rampe di riscaldamento più veloci [5, 27].

Il ciclo termico adottato per la prima prova di debinding è riportato nella Tabella 3.

Tabella 3: primo ciclo di debinding termico

Step	Intervallo (°C)	Velocità di riscaldamento (°C/min)	Isoterma
1	20-900	1	-
2	900-1200	5	2 h a 1200 °C

Nel trattamento termico, è compreso anche uno step di pre-sisterizzazione a 1200°C.

Il campione è collassato in seguito a questo ciclo, probabilmente a causa della permanenza prolungata a temperature in cui il PLA si trova nello stato fuso e perde stabilità meccanica. Il componente, quindi, si deforma sotto il proprio peso prima che abbia inizio il suo consolidamento. Questo fenomeno risulta critico principalmente a causa delle grandi dimensioni del campione.

A seguito del collasso del componente osservato dopo il primo trattamento termico, è stato definito un secondo ciclo di debinding sulla base di profili termici riportati in letteratura per feedstock a base di allumina e PLA [51]. In questa fase, si è ipotizzato che una rimozione più graduale del binder potesse favorire l'evacuazione dei prodotti di degradazione e ridurre le deformazioni del componente durante il trattamento termico.

Per questo motivo, il secondo ciclo è stato caratterizzato da velocità di riscaldamento inferiori rispetto al precedente, in particolare negli intervalli di temperatura associati alla degradazione del binder. Il profilo termico adottato è riportato in Tabella 4.

Tabella 4: secondo ciclo di debinding termico [51]

Step	Intervallo (°C)	Velocità di riscaldamento (°C/min)
1	20-600	0,5
2	600-1200	2

Ciononostante, al termine del ciclo il campione ha subito nuovamente un collasso strutturale.

A questo punto, si è scelto di passare ad un processo multistep, costituito da debinding chimico e successivo debinding termico. Inoltre, sono state selezionate velocità di riscaldamento più elevate, in modo tale da far evacuare il PLA rapidamente, senza dare il tempo al campione di collassare sotto il proprio peso.

Inizialmente, sono stati scelti dei solventi adatti alla dissoluzione del PLA. Tra quelli citati in letteratura, sono stati scelti il cloroformio e l'acetone. Il primo risulta essere uno dei solventi più efficaci, capace di rimuovere una frazione significativa della parte polimerica anche a temperatura ambiente [52, 53, 54]. L'acetone, invece, pur essendo un debole solvente a temperatura ambiente, diventa efficace se riscaldato a circa 40-50 °C [52, 53, 55].

Si è deciso di dividere un campione cilindrico in tre sezioni per effettuare prove di debinding con diversi solventi, in modo da selezionare il più efficace. Il primo campione è stato immerso in acetone, il secondo in cloroformio, mentre il terzo non è stato sottoposto a debinding chimico.

Le immersioni dei campioni sono state effettuate in becher mantenuti sotto cappa; i tempi di immersione sono riportati in Tabella 5.

Tabella 5: primo ciclo di debinding chimico

Campione	Solvente	Durata
a	Acetone	6 h
b	Cloroformio	5 min
c	Tal quale	-

Al termine del trattamento, è stato determinato il ritiro dimensionale associato a questa prima fase di debinding chimico, mediante l'utilizzo di un calibro a corsoio digitale con risoluzione di 0,01 mm (*Mitutoyo Corporation, Kawasaki, Giappone*).

I campioni sono poi stati sottoposti al debinding termico. Per non dare il tempo ai campioni di collassare, è stata impostata la velocità di riscaldamento massima del forno; il ciclo termico è stato quindi eseguito con una rampa di 20 °C/min fino a 1200 °C, in atmosfera d'aria, seguita da un'isoterma di 2 h.

Sulla base dei risultati ottenuti dai trattamenti preliminari di debinding chimico, descritti nel Capitolo 3, il cloroformio è stato individuato come il solvente più promettente tra quelli analizzati. Di conseguenza, è stato selezionato per le successive prove di ottimizzazione del processo di debinding.

Al fine di migliorare ulteriormente i risultati, sono stati eseguiti due nuovi trattamenti di debinding chimico, su due campioni con dimensioni simili a quelli precedenti, utilizzando nuovamente il cloroformio come solvente. I due trattamenti sono riportati nella Tabella 6. Il primo è identico a quello precedente, ma con un tempo di immersione ridotto, mentre nel secondo è stata adottata la tecnica di *vapor smoothing*, generalmente utilizzata con acetone su componenti in ABS ottenuti da tecniche di Additive Manufacturing.

Questa tecnica viene utilizzata principalmente per migliorare la finitura superficiale del componente e consiste nella diffusione molecolare all'interno della matrice polimerica da parte dei vapori di solvente, che causa l'aumento del volume libero tra le catene polimeriche. Questo fenomeno riduce drasticamente le forze intermolecolari, permettendo una migrazione locale delle catene che, sotto l'azione della tensione superficiale, fluiscono dalle creste delle stratificazioni verso le valli, livellando la morfologia superficiale [56].

Nel presente lavoro, un piccolo contenitore contenente cloroformio è stato inserito in un becher sotto cappa. Il becher è stato chiuso con un coperchio in modo tale da trattenere i vapori di cloroformio. Inoltre, sulle pareti del becher, è stata applicata della carta assorbente per aumentare la superficie di evaporazione e ottenere una distribuzione più omogenea dei vapori. Infine, il campione è stato inserito nel sistema per l'intera durata del trattamento.

Tabella 6: secondi cicli di debinding chimico in cloroformio

Campione	Modalità	Durata
a	Immersione	30 s
b	Vapor Smoothing	25 min

I campioni sono stati successivamente caratterizzati mediante misure di ritiro dimensionale effettuate con calibro a corsoio digitale con risoluzione di 0,01 mm (*Mitutoyo Corporation, Kawasaki, Giappone*).

Infine, è stato eseguito il debinding termico secondo le stesse modalità del trattamento precedente, ossia con una rampa di riscaldamento di 20 °C/min fino a 1200 °C, in atmosfera d'aria, seguita da un'isoterma di 2 h.

I campioni sono stati nuovamente caratterizzati mediante misure di ritiro dimensionale di perdita di massa sia relative al solo debinding termico che al trattamento totale di debinding.

2.5.3 Microscopia elettronica a scansione (SEM) e spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDS)

La microscopia elettronica a scansione (SEM) è stata utilizzata al fine di valutare la porosità dei campioni sottoposti a debinding.

Questa tecnica si basa sulla generazione di un fascio di elettroni ad alta energia da parte di un cannone elettronico, che viene focalizzato attraverso lenti elettromagnetiche sulla superficie del campione. Questo fascio scansiona la superficie secondo una griglia definita, penetrando nel materiale fino a una profondità di circa 1 µm [57, 58].

L'interazione tra elettroni primari e materia produce segnali specifici catturati da appositi rivelatori: questi segnali sono gli elettroni secondari, che forniscono informazioni dettagliate sulla topografia e morfologia superficiale, e gli elettroni retrodiffusi (*Back Scattered Electrons*), sensibili al numero atomico e utili per distinguere diverse fasi chimiche. L'intero processo avviene in condizioni di vuoto per prevenire la dispersione del fascio causata dalle molecole d'aria [57, 58].

Lo strumento utilizzato per questo scopo è il *Benchtop SEM JCM-7000 NeoScope™ (JEOL)*, visibile in Figura 18. Sono stati analizzati due campioni prelevati dai componenti sottoposti al

di debinding multistep, la cui prima fase consisteva nell'immersione in cloroformio. In particolare, il campione immerso per 5 min, e quello immerso per 30 s. Successivamente, mediante il software *ImageJ*, è stata determinata la porosità dei campioni al fine di valutarne la variazione in funzione della durata del trattamento.



Figura 18: Benchtop SEM JCM-7000 NeoScope™ (JEOL) [59]

La microscopia elettronica a scansione è stata successivamente integrata con la spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDS) al fine di verificare la composizione dei campioni dopo il trattamento di debinding.

L'EDS è una tecnica analitica che permette l'identificazione chimica dei campioni tramite l'analisi dei raggi X caratteristici. Il fenomeno avviene quando il fascio primario scalza un elettrone interno di un atomo, provocando il salto di un secondo elettrone per colmare la lacuna e la conseguente emissione di un raggio X con energia specifica per l'elemento. Questi segnali vengono catturati da un rivelatore a stato solido che converte l'energia dei fotoni in impulsi elettrici per generare uno spettro energetico. L'analisi di tale spettro consente di ottenere informazioni qualitative e quantitative sulla composizione elementare del volume d'interazione [57, 58].

3. Risultati e discussione

In questo capitolo vengono riportati e discussi i risultati ottenuti dalle attività sperimentali descritte nel capitolo precedente.

In una prima fase vengono riportati i risultati ottenuti dalla caratterizzazione dei pellet commerciali e dei campioni ottenuti da questi, tramite Liquid Deposition Modeling, al fine di valutarne composizione, comportamento termico e processabilità.

Successivamente, si analizzano i feedstock sviluppati presso gruppi di ricerca interni al Politecnico di Torino e i campioni ottenuti dalla formulazione ritenuta più adatta alla stampa LDM.

3.1 Caratterizzazione dei pellet commerciali

3.1.1 Determinazione dell'Ash Content

L'analisi di *ash content*, effettuata su tre campioni, ha evidenziato che i pellet *INMAFEED K1008* presentano un contenuto di carica inorganica pari a $84,39 \pm 0,02\%$. Tale valore risulta in ottimo accordo con la composizione dichiarata dal produttore, che riporta un contenuto di allumina pari a circa l'85 wt%, confermando quindi l'elevata concentrazione di fase ceramica all'interno del feedstock.

3.1.2 Caratterizzazione reologica

Le curve di viscosità ottenute dalle prove reologiche effettuate sui pellet *INMAFEED K1008* sono riportate in Figura 19. Si può notare come i pellet abbiano un comportamento fortemente pseudoplastico: la viscosità diminuisce progressivamente all'aumentare dello *shear rate*, mostrando un tipico comportamento *shear-thinning*. In particolare, si osserva una diminuzione della viscosità di diversi ordini di grandezza al crescere dello *shear rate*, passando da valori superiori a 10^8 mPa·s a basse velocità di taglio fino a valori prossimi a 10^2 - 10^3 mPa·s per *shear rate* elevati.

Questa caratteristica è fondamentale per la stampa LDM, poichè permette al feedstock di fluire attraverso l'ugello senza richiedere pressioni eccessive, per poi recuperare consistenza una volta depositato [21].

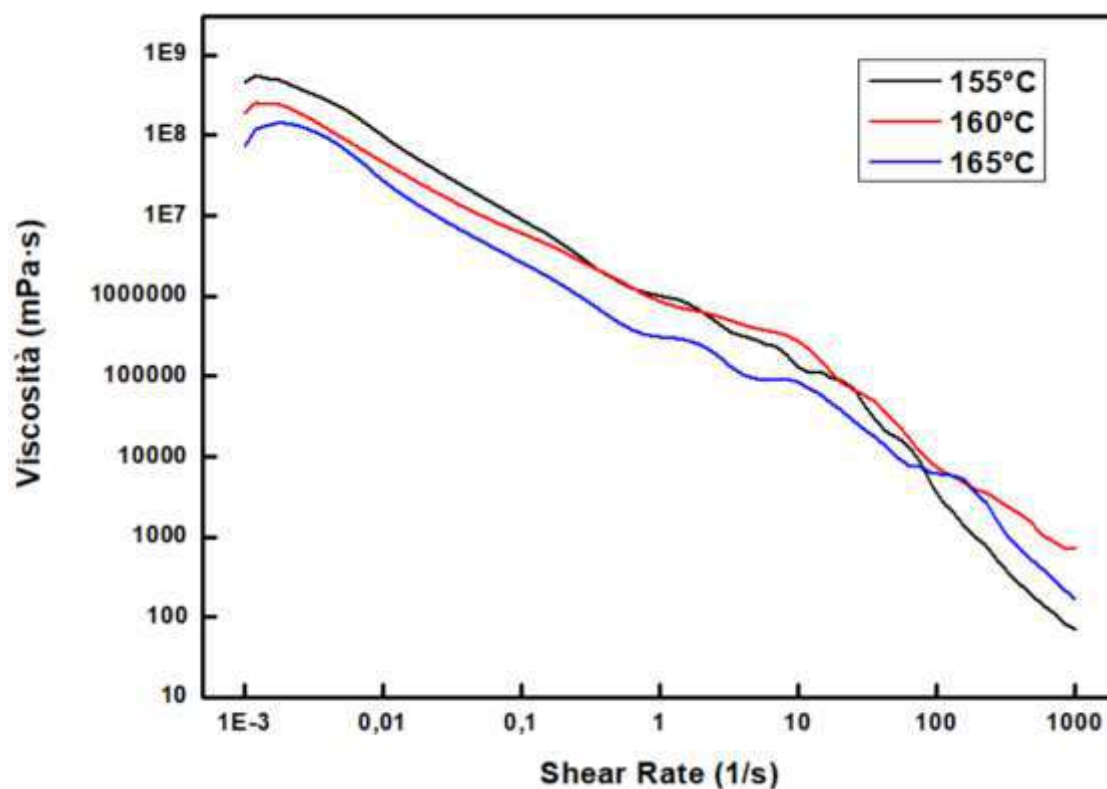


Figura 19: curve di viscosità dei pellet INMAFEED K1008

3.1.1 Identificazione della fase cristallina mediante XRD

Il diffrattogramma ottenuto mediante analisi XRD, visibile in Figura 20 mostra la presenza di picchi ben definiti attribuibili ai piani cristallografici caratteristici del corindone (α -allumina).

Inoltre, non si osservano picchi riconducibili a fasi secondarie o impurità cristalline, suggerendo una buona purezza della polvere ceramica utilizzata. La presenza esclusiva di α - Al_2O_3 nella fase ceramica dei pellet risulta coerente con quanto riportato nel datasheet del materiale.

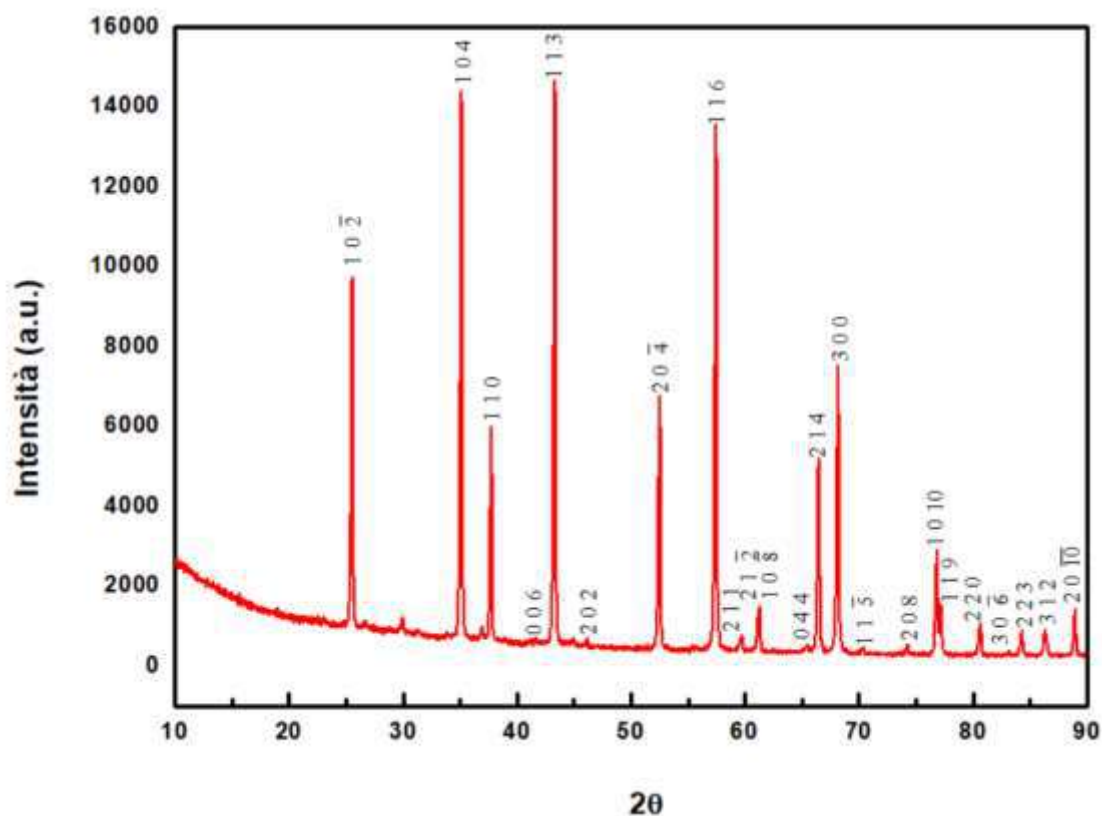


Figura 20: diffrattogramma dei pellet INMAFEED K1008

3.1.2 Analisi termogravimetrica

In figura 21 è riportata la curva termogravimetrica e la sua derivata, ottenute dall'analisi TGA effettuata sui pellet. La curva TGA evidenzia una perdita di massa complessiva pari al 15,55%, valore in accordo con quanto ottenuto mediante analisi di *ash content*.

L'andamento della curva evidenzia, inoltre, come la degradazione del binder avvenga nell'intervallo tra circa 200 e 500°C. In particolare, è possibile distinguere un primo step di degradazione principale, associato ad una perdita di massa pari a circa 13,82%, seguito da un secondo evento, meno intenso, corrispondente ad un'ulteriore perdita di circa 1,73%.

La derivata conferma la presenza di due distinti eventi di degradazione termica, evidenziando un picco principale nell'intervallo 200–400°C e un secondo picco, più piccolo, a circa 400–470°C. Tale comportamento può essere dovuto alla presenza di diversi polimeri all'interno del binder oppure a causa di differenti meccanismi di degradazione termica.

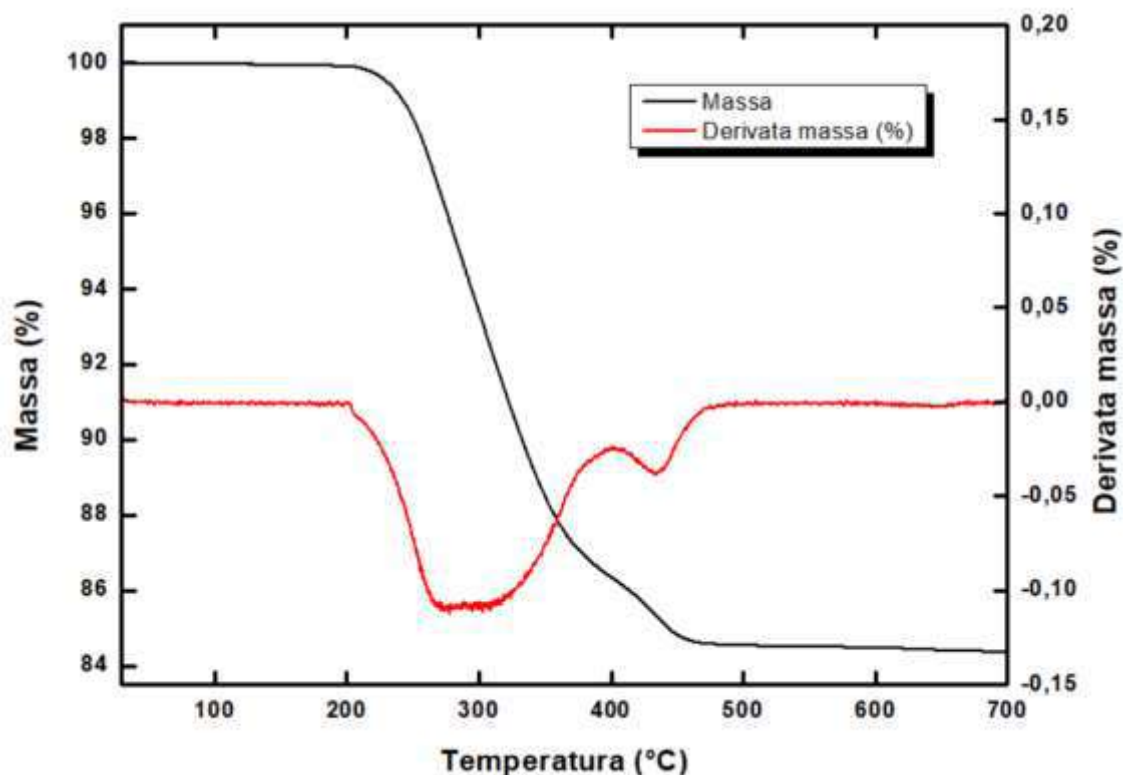


Figura 21: curva termogravimetrica e derivata dei pellet INMAFEED K1008

3.1.3 Calorimetria differenziale

La DSC dei pellet *INMAFEED K1008* è riportata in Figura 22; le curve sono state traslate verticalmente, per una migliore chiarezza grafica. La freccia riportata sul lato sinistro del grafico, orientata verso l'alto, indica la direzione degli eventi esotermici.

La curva relativa al primo riscaldamento presenta un picco endotermico con temperatura di *onset* pari a 60,2°C, attribuibile alla fusione della fase polimerica presente nel materiale. L'entalpia di fusione risulta pari a -13,35 J/g nel primo riscaldamento e a -11,18 J/g nel secondo.

Durante il raffreddamento si osserva, invece, un picco esotermico associato alla cristallizzazione del polimero, con una temperatura di *onset* pari a 42,8°C.

La leggera diminuzione dell'entalpia di fusione nel secondo ciclo può essere attribuita all'organizzazione cristallina del materiale che viene modificata in seguito al primo riscaldamento, risultando in una struttura meno ordinata.

L'assenza di ulteriori transizioni significative nell'intervallo di temperatura analizzato suggerisce che il binder sia costituito principalmente da una fase polimerica semicristallina con temperatura di fusione relativamente bassa.

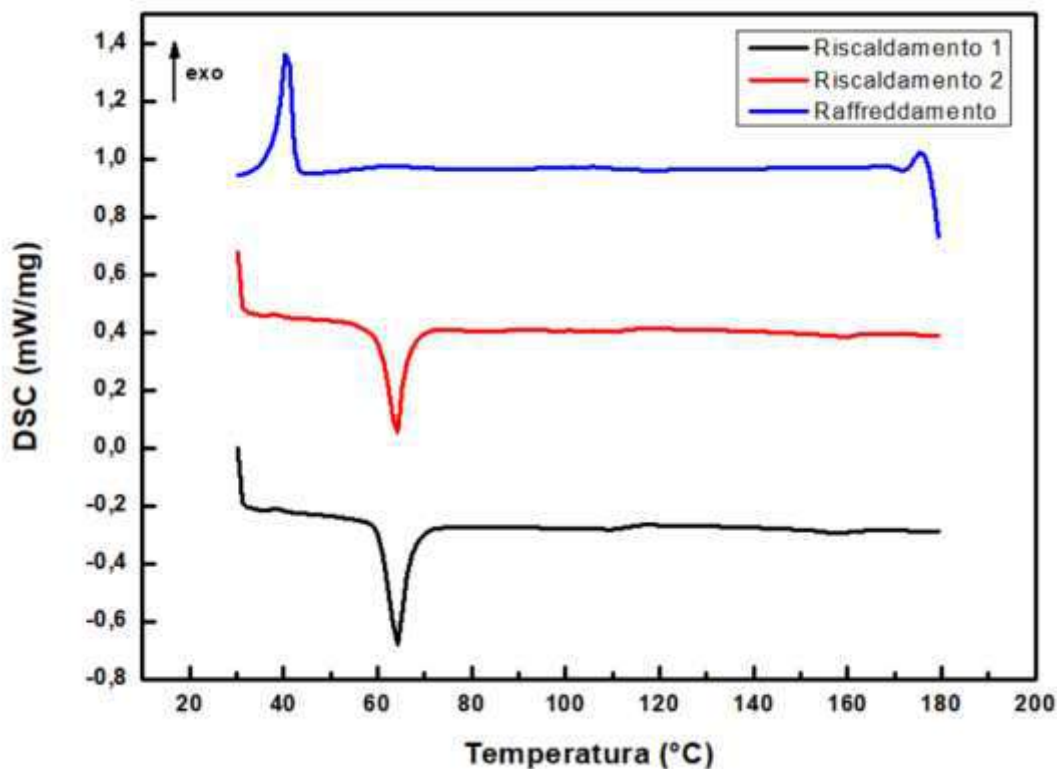


Figura 22: DSC dei pellet INMAFEED K1008

3.1.4 Identificazione dei gruppi funzionali del legante mediante spettroscopia ATR-FTIR

L'analisi ATR-FTIR effettuata sui pellet commerciali ha permesso di identificare i principali gruppi funzionali presenti nel binder termoplastico e, di conseguenza, di ipotizzare la natura dei polimeri che lo compongono.

Nello spettro ottenuto (Figura 23) si osservano due bande intense a 2917 cm^{-1} e 2849 cm^{-1} , attribuibili alle vibrazioni di *stretching* dei legami C–H della catena polimerica. Inoltre, il picco osservato a 1739 cm^{-1} è associabile allo *stretching* del gruppo carbonilico C=O del vinil-acetato (VA), suggerendo così la presenza di EVA (Etilen-Vinil Acetato) [60].

Ulteriori bande caratteristiche dell'EVA sono presenti a 1465 cm^{-1} (*scissoring* dei legami C–H del blocco etilenico), 1375 cm^{-1} (*rocking* del legame C-H), e a 1021 e 1240 cm^{-1} (*stretching* dei legami C–O del gruppo VA) [60].

Lo spettro mostra, inoltre, picchi attribuibili al PEG, in particolare triplo picco dello *stretching* dell'etere (C–O–C) osservato a 1148 , 1106 e 1060 cm^{-1} , tipico del PEG semicristallino [61].

I restanti picchi osservati nello spettro e le relative assegnazioni dei legami sono riportati in Tabella 7.

Nel complesso, i risultati FTIR risultano coerenti con quanto osservato nelle analisi DSC e TGA e confermano la presenza di un binder a base di poliolefine, probabilmente di Etilen-Vinil Acetato, insieme al PEG. La presenza del PEG risulta inoltre in accordo con la scheda tecnica del materiale, poiché questo polimero è altamente solubile in acqua [62].

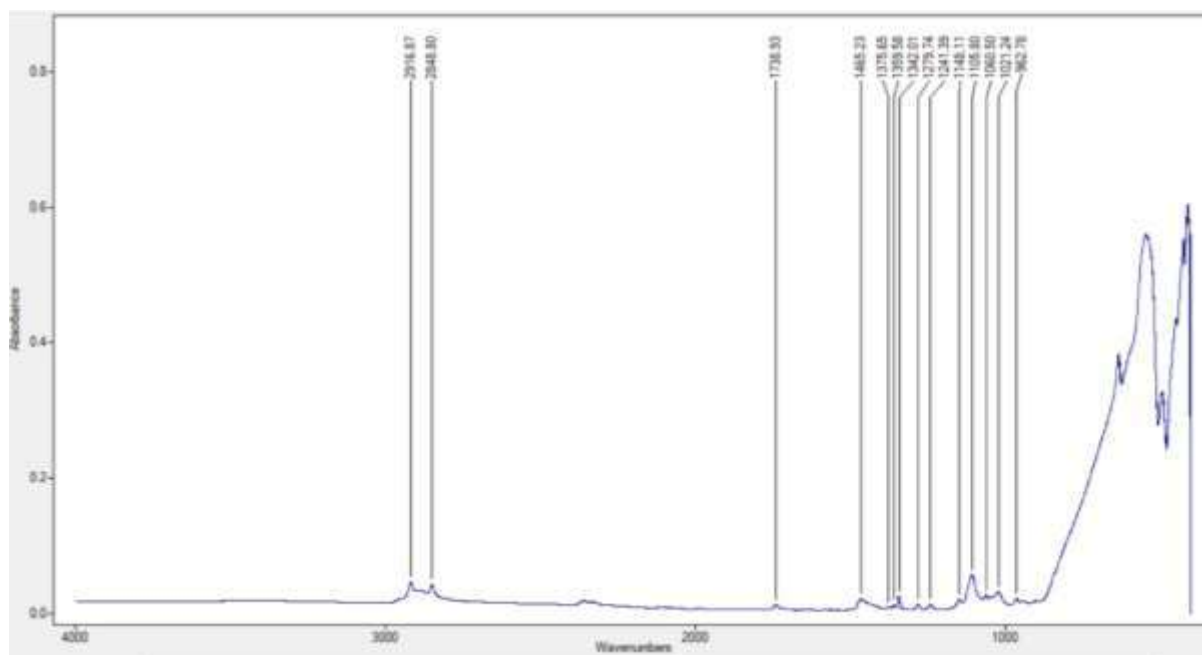


Figura 23: Spettro FTIR dei pellets INMAFEED K1008

Tabella 7: picchi dello spettro ATR-FTIR e loro assegnazioni

Numero d'onda (cm ⁻¹)	Assegnazione
2917	<i>Stretching</i> del legame C-H [60]
2849	<i>Stretching</i> del legame C-H [60]
1739	<i>Stretching</i> del legame C=O del Vinil-Acetato [60]
1465	<i>Scissoring</i> dei legami dei gruppi CH ₂ [60, 61, 63]
1375	<i>Rocking</i> del legame CH del Vinil-Acetato [60]
1360	Deformazione simmetrica (<i>wagging</i>) dei gruppi CH ₂ [61, 63]
1342	Deformazione simmetrica (<i>wagging</i>) dei gruppi CH ₂ [61, 63]
1280	<i>Twisting</i> dei gruppi CH ₂ [63]
1240	<i>Twisting</i> dei gruppi CH ₂ [63]; Stretching del legame C–O del Vinil-Acetato [60]
1148	Triplo picco dello stretching dell'etere (C-O-C) [61]
1106	Triplo picco dello stretching dell'etere (C-O-C) [61]
1060	Triplo picco dello stretching dell'etere (C-O-C) [61]
1021	<i>Stretching</i> del legame C–O del Vinil-Acetato [60]
963	<i>Twisting</i> del CH ₂ [63]

3.1.5 Considerazioni finali sulla caratterizzazione

Le analisi effettuate sui pellet *INMAFEED K1008* hanno evidenziato una composizione costituita da circa 84,4 wt% di allumina e 15,6 wt% di binder termoplastico. La composizione è stata ricavata dalle prove di *ash content* e, in seguito, confermata mediante TGA.

Le caratterizzazioni FTIR, DSC e TGA hanno inoltre permesso di identificare la composizione del binder, costituito principalmente da PEG, che rappresenta la componente principale, ed EVA, utilizzato come *backbone*.

L'analisi XRD ha confermato la presenza di allumina nella fase di corindone ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) senza evidenza di ulteriori fasi cristalline significative, confermando quindi l'elevata purezza della componente ceramica riportata nel datasheet del materiale (Al_2O_3 , 96% [31]).

L'identificazione della matrice polimerica è stata effettuata tramite spettroscopia ATR-FTIR, il cui spettro presenta i picchi caratteristici del PEG e del copolimero EVA. Tale risultato risulta coerente con quanto osservato mediante analisi DSC, ossia una temperatura di fusione del polimero di circa 60 °C, tipica del PEG.

Un'ulteriore conferma dell'identificazione dei polimeri utilizzati come binder deriva dall'analisi TGA, la quale mostra due distinti stadi di degradazione: il primo, compreso tra 200 e 400 °C, attribuibile alla degradazione del PEG accompagnata dal rilascio di acido acetico dell'EVA; il secondo, tra circa 400 e 470 °C, associato alla degradazione del *backbone* polietilenico dell'EVA.

Infine, le prove reologiche, hanno mostrato un comportamento *shear-thinning* del materiale alle diverse temperature analizzate, caratteristica fondamentale per la processabilità mediante LDM.

3.2 Caratterizzazione dei campioni (materiale commerciale)

La Tabella 8 riporta la perdita di massa dei campioni sottoposti al trattamento di debinding in acqua descritto nel Paragrafo 2.2.1. Tale perdita è attribuibile alla rimozione del PEG, che costituisce il componente idrosolubile del legante polimerico [62].

Tabella 8: perdita di massa dei campioni dopo il trattamento di debinding in acqua.

Campione	Massa iniziale (g)	Massa finale (g)	Perdita massa (%)
Cilindro cavo grande	71,9865±0,0006	68,1325±0,0001	5,354±0,001
Quadrato cavo grande	55,4673±0,0005	51,3768±0,0008	7,374±0,002
Cilindro cavo piccolo	9,8021±0,0004	9,1873±0,0002	6,272±0,004
Quadrato cavo piccolo	5,2457±0,0002	4,8648±0,0004	7,26±0,01
Quadrato con diagonali 1	4,3567±0,0002	4,0382±0,0002	7,311±0,006
Quadrato con diagonali 2	4,6052±0,0001	4,2784±0,0001	7,097±0,004
Quadrato con diagonali 3	4,9965±0,0003	4,6339±0,0001	7,257±0,003
Quadrato con reticolo	7,8793±0,0003	7,4133±0,0002	5,914±0,004
Stella 1	4,7111±0,0002	4,4180±0,0002	6,221±0,005
Stella 2	4,2461±0,0002	3,9858±0,0001	6,130±0,004

È possibile notare come la perdita di massa riscontrata nei campioni vari in funzione della geometria del componente. In particolare, la differenza osservata tra le diverse geometrie può essere attribuita ai fenomeni diffusivi che governano la rimozione del PEG. Infatti, secondo Krauss et al. (2006), il debinding in acqua è controllato dalla diffusione del PEG idratato attraverso la struttura porosa del componente; pertanto, geometrie caratterizzate da percorsi di diffusione più brevi favoriscono una maggiore estrazione del legante [64].

Tale comportamento è evidente nel confronto tra le geometrie di grandi dimensioni. Il componente cavo a sezione quadrata ha infatti mostrato una perdita di massa pari al 7,37%, superiore a quella del cilindro cavo (5,35%). Questa differenza è attribuibile al minore spessore delle pareti della struttura quadrata (2,7 mm rispetto a 5,3 mm), che riduce la distanza di diffusione e favorisce la rimozione del PEG durante il trattamento.

La rimozione del PEG durante questa fase di debinding in acqua ha lo scopo di generare una rete di pori interconnessi all'interno del componente, favorendo la successiva eliminazione della frazione residua del legante polimerico durante il debinding termico [48, 49, 64].

Nelle Figure 24 e 25 sono mostrati i campioni in seguito al trattamento di debinding termico illustrato in Figura 15.

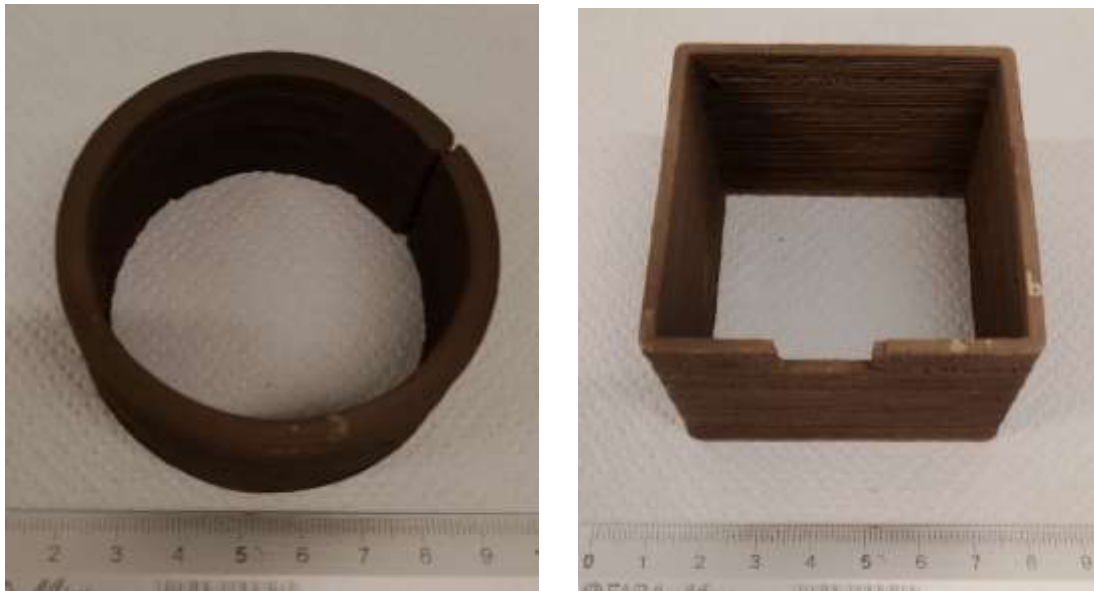


Figura 24: campioni di grandi dimensioni dopo il ciclo di debinding termico



Figura 25: campioni di piccole dimensioni dopo il ciclo di debinding termico; in ordine: cilindro cavo, quadrato cavo, quadrati con diagonali 1, 2 e 3, quadrato con reticolo, stella 1 e stella 2

L'analisi visiva dei campioni evidenzia il mantenimento della geometria iniziale in tutte le geometrie considerate. Tuttavia, come mostrato in Figura 26, il cilindro cavo di grandi dimensioni ha evidenziato la formazione di una cricca localizzata in corrispondenza della linea di giunzione tra l'inizio e la fine del percorso di deposizione del materiale durante la stampa. Tale difetto è probabilmente attribuibile alle tensioni sviluppate durante il debinding termico e potrebbe essere limitato diminuendo le velocità di riscaldamento del processo, consentendo una rimozione più graduale del legante ed una conseguente diminuzione delle tensioni interne generate.

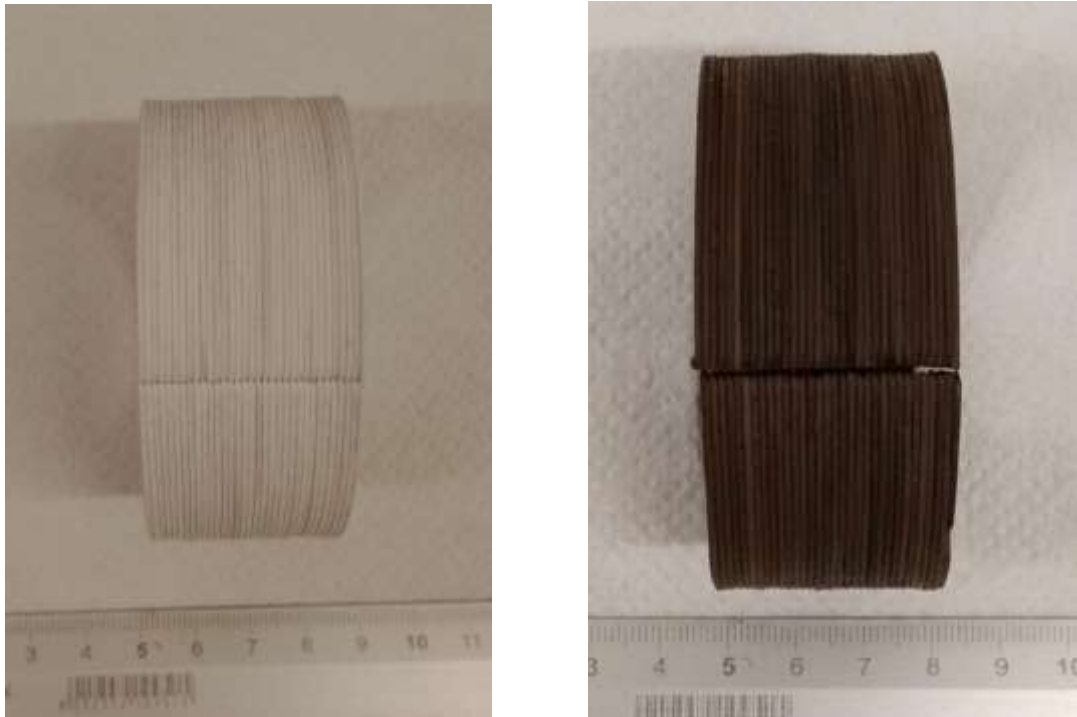


Figura 26: cilindro cavo grande prima e dopo il debinding termico

Nella Tabella 9 sono riportati i valori di perdita di massa dei campioni in seguito al trattamento di debinding termico. Per alcuni campioni, il distacco del layer superiore durante la manipolazione successiva al trattamento ha comportato una perdita aggiuntiva di materiale; pertanto, i relativi valori di perdita di massa non sono da considerare in riferimento al trattamento termico.

Tabella 9: perdita di massa dei campioni in seguito al trattamento di debinding termico. I campioni contrassegnati con un asterisco (*) hanno mostrato il distacco del layer superiore a seguito della manipolazione successiva al trattamento.

Campione	Massa iniziale (g)	Massa finale (g)	Perdita massa (%)
Cilindro cavo grande	68,1325±0,0001	63,2189±0,0008	7,212±0,001
Quadrato cavo grande	51,3768±0,0008	48,0452±0,0002	6,485±0,002
Cilindro cavo piccolo	9,1873±0,0002	8,6437±0,0003	5,92±0,03
Quadrato cavo piccolo (*)	4,8648±0,0004	3,7554±0,0001	22,81±0,01
Quadrato con diagonali 1 (*)	4,0382±0,0002	2,6690±0,0002	33,91±0,05
Quadrato con diagonali 2	4,2784±0,0001	3,9138±0,0003	8,52±0,05
Quadrato con diagonali 3	4,6339±0,0001	4,3665±0,0001	5,77±0,05
Quadrato con reticolo	7,4133±0,0002	7,233±0,002	2,44±0,02
Stella 1	4,4180±0,0002	4,1063±0,0001	7,1±0,2
Stella 2	3,9858±0,0001	3,7074±0,0002	6,99±0,06

Ad eccezione dei campioni che hanno subito il distacco del layer superiore, la perdita di massa risulta generalmente compresa tra il 5,77% e l'8,52%. Tali valori sono attribuibili alla rimozione delle componenti organiche residue del legante, comprendenti la frazione di PEG non estratta durante il precedente debinding in acqua e parte del *backbone*.

Un comportamento differente è stato osservato per il campione con reticolo interno, che ha mostrato una perdita di massa pari al 2,44%, significativamente inferiore rispetto agli altri campioni. Tale risultato potrebbe essere attribuito al maggiore spessore della geometria (circa

9 mm), che potrebbe aver limitato l'efficacia del debinding in acqua e, di conseguenza, la formazione di una rete porosa sufficientemente sviluppata e interconnessa. Ciò avrebbe ridotto l'efficienza della successiva rimozione del legante durante il debinding termico. Per componenti caratterizzati da spessori elevati, una possibile soluzione potrebbe consistere nell'aumentare la durata del debinding in acqua e la temperatura del trattamento, al fine di favorire l'estrazione del PEG e la formazione della struttura porosa necessaria alle fasi successive del processo.

Nella Tabella 10 sono riportati i valori di perdita di massa relativi al trattamento completo di debinding. Dall'analisi sono stati esclusi i campioni che hanno mostrato il distacco del layer superiore.

Tabella 10: perdita di massa dei campioni relativa al trattamento totale di debinding.

Campione	Massa iniziale (g)	Massa finale (g)	Perdita massa (%)
Cilindro cavo grande	71,9865±0,0006	63,2189±0,0008	13,398±0,001
Quadrato cavo grande	55,4673±0,0005	48,0452±0,0002	14,719±0,001
Cilindro cavo piccolo	9,8021±0,0004	8,6437±0,0003	11,818±0,004
Quadrato con diagonali 2	4,6052±0,0001	3,9138±0,0003	15,013±0,006
Quadrato con diagonali 3	4,9965±0,0003	4,3665±0,0001	12,609±0,004
Quadrato con reticolo	7,8793±0,0003	7,233±0,002	8,21±0,03
Stella 1	4,7111±0,0002	4,1063±0,0001	12,838±0,004
Stella 2	4,2461±0,0002	3,7074±0,0002	12,688±0,003

La perdita di massa risulta generalmente compresa tra il 12% e il 13%. Si osservano tuttavia alcune eccezioni. In particolare, il campione a sezione quadrata con diagonali presenta una perdita di massa pari al 15%, leggermente superiore rispetto agli altri campioni. Tale differenza potrebbe essere attribuita a piccole perdite di materiale avvenute durante la manipolazione del componente. Un comportamento differente è stato inoltre osservato per il campione con reticolo interno, che ha mostrato una perdita di massa inferiore rispetto agli altri campioni, in accordo con le considerazioni discusse in precedenza.

In generale, la perdita di massa risulta comunque inferiore al contenuto totale di binder determinato mediante l'analisi di *ash content*, pari al 15,61% in peso. Tale risultato è coerente con il ciclo di debinding adottato, la cui temperatura massima è pari a 300 °C. Come evidenziato dalle analisi TGA (Figura 21), infatti, la degradazione del legante si completa a temperature significativamente superiori, prossime a 470 °C. È pertanto plausibile che il ciclo di debinding consigliato dal produttore preveda il mantenimento di una frazione residua di legante all'interno del componente, che verrà successivamente rimossa nelle fasi iniziali della sinterizzazione.

La presenza di una quantità residua di legante dopo il debinding potrebbe contribuire a preservare l'integrità strutturale dei componenti durante la manipolazione e le successive fasi di trattamento termico, riducendo il rischio di deformazioni, cricche o collassi strutturali.

Infine nella Tabella 11 sono riportate le densità dei campioni di piccola dimensione ricavate mediante il metodo di Archimede prima e dopo il trattamento di debinding.

Tabella 11: densità dei campioni di piccola dimensione ricavate mediante il metodo di Archimede prima e dopo il trattamento di debinding

Campione	Densità iniziale (g/cm³)	Densità finale (g/cm³)
Cilindro cavo piccolo	2,594±0,004	3,482±0,003
Quadrato con diagonali 2	2,64±0,01	3,732±0,007
Quadrato con diagonali 3	2,649±0,004	3,591±0,007
Quadrato con reticolo	2,583±0,009	3,172±0,003
Stella 1	2,618±0,003	3,60±0,02
Stella 2	2,557±0,005	3,510±0,008

Escludendo le eccezioni rappresentate dai campioni denominati “quadrato con diagonali 2” e “quadrato con reticolo”, i componenti mostrano un incremento della densità da circa 2,6 g/cm³ nello stato verde a valori compresi tra 3,5 e 3,6 g/cm³ dopo il debinding. Tale comportamento è attribuibile alla perdita di massa dovuta alla rimozione del legante durante il trattamento termico.

Nonostante l'aumento osservato, la densità risulta inferiore a quella dell'allumina densa, pari a 3,95 g/cm³ [9]. Tale risultato è in accordo con la permanenza di una frazione del legante, che verrà successivamente rimossa nelle prime fasi della sinterizzazione.

3.3 Caratterizzazione delle formulazioni sintetizzate

3.3.1 Determinazione dell'Ash Content

Nella Tabella 12 sono riportati i risultati delle prove di *ash content* effettuate sulle diverse formulazioni sviluppate presso il Politecnico di Torino.

Tabella 12: risultati dell'Ash Content sulle formulazioni

Campione	% in peso di Al ₂ O ₃ (teorica)	% in peso di Al ₂ O ₃ (sperimentale)
Al6-85_230	85	80,6±0,5
Al6-85-SA_b3	85	66,8±0,3
Al6-85-SA_c	85	68,4±0,1

È possibile notare come nelle formulazioni contenenti acido stearico la quantità di polvere di allumina inglobata nella matrice polimerica è significativamente inferiore rispetto a quella inserita nel miscelatore. Ciò può essere attribuito principalmente alla metodologia di caricamento adottata durante la miscelazione. In questo caso, infatti, l'allumina e l'acido stearico sono stati introdotti in un unico step intermedio del processo, dopo l'aggiunta di una prima frazione di PLA e prima dell'inserimento della restante quantità di polimero.

Al contrario, la formulazione costituita esclusivamente da PLA ed allumina è stata ottenuta con una metodologia di caricamento più graduale ed omogenea che consiste nell'aggiunta progressiva ed alternata di PLA e polveri di allumina. Essa, infatti, mostra un contenuto pari a circa l'80 wt% di Al₂O₃, inferiore solo del 5% in peso rispetto a quello teorico, suggerendo quindi una maggiore efficienza nell'inglobamento della polvere ceramica all'interno della matrice polimerica.

Nel seguito dell'elaborato, questa formulazione sarà identificata con la denominazione Al6-80_230, mentre le formulazioni contenenti acido stearico saranno denominate rispettivamente Al6-70-SA_b3 e Al6-70-SA_c.

3.3.2 Caratterizzazione reologica

La Figura 27 riporta le curve di viscosità del compound Al6-80_230 misurate a 200 °C e 210 °C. In entrambi i casi il materiale mostra un comportamento newtoniano a bassi *shear rate*, mentre, intorno a valori di *shear rate* di circa 100 s⁻¹, mostra un comportamento pseudoplastico o *shear thinning*, caratterizzato da una diminuzione della viscosità all'aumentare delle deformazioni. Tale comportamento è particolarmente favorevole per il processo di stampa, poiché consente al materiale di fluire agevolmente durante l'estrusione e di recuperare una viscosità elevata una volta depositato, contribuendo al mantenimento della forma del componente [21]. Inoltre, l'incremento della temperatura da 200 °C a 210 °C determina una significativa riduzione della viscosità lungo tutto l'intervallo di shear rate analizzato, evidenziando la forte dipendenza delle proprietà reologiche dalla temperatura. Questo effetto favorisce la processabilità del feedstock, riducendo le pressioni necessarie per l'estrusione del materiale.

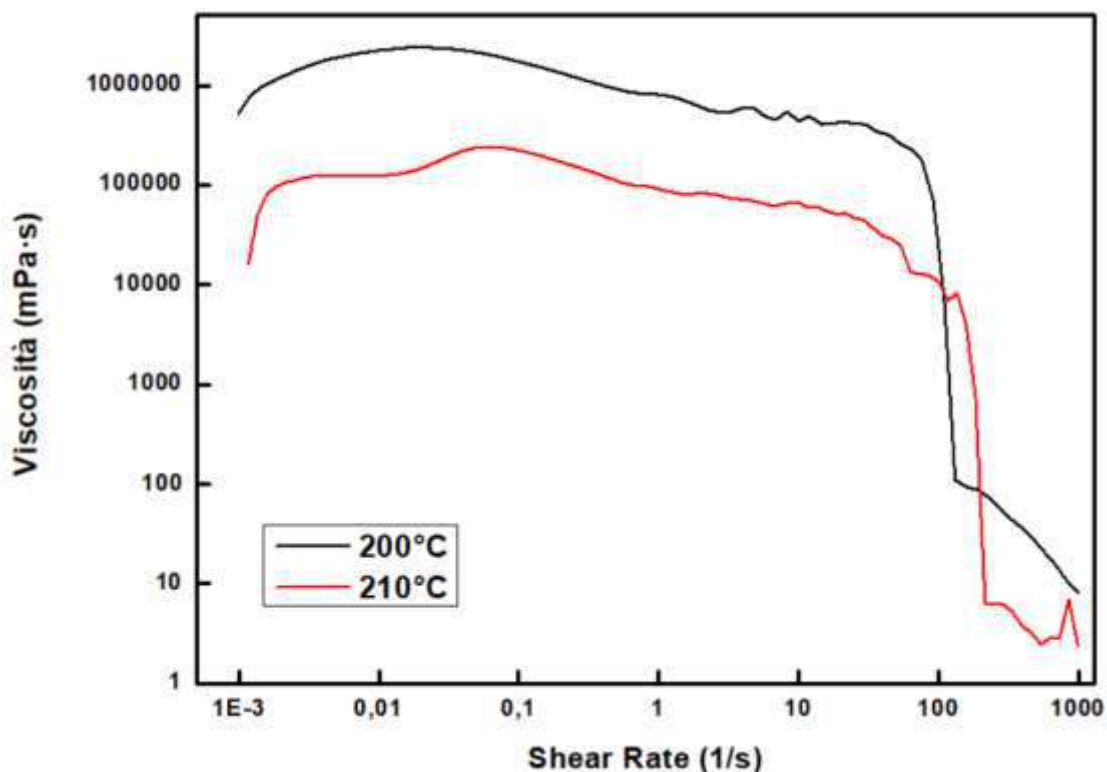


Figura 27: curve di viscosità del compound Al6-80_230

La Figura 28 mostra le curve di viscosità delle formulazioni AI6-70-SA_b3 e AI6-70-SA_c (a cui è stato aggiunto l'acido stearico), ottenute alla temperatura di 180°C. Anche in questo caso, entrambi i materiali mostrano un comportamento pseudoplastico, caratterizzato da una diminuzione della viscosità all'aumentare dello *shear rate*.

Rispetto alla formulazione AI6-80_230, il minore contenuto di allumina effettivamente inglobata nella matrice polimerica, insieme alla presenza dell'acido stearico, consente di ottenere valori di viscosità confrontabili a una temperatura significativamente inferiore.

Inoltre, la formulazione AI6-70-SA_c mostra viscosità inferiori di circa un ordine di grandezza rispetto alla formulazione AI6-70-SA_b3 lungo gran parte dell'intervallo di *shear rate* analizzato. Tale comportamento suggerisce una migliore dispersione delle particelle ceramiche e una maggiore efficacia dell'azione lubrificante dell'acido stearico, con conseguente miglioramento della processabilità del materiale.

Questo risultato è coerente con le differenti condizioni di preparazione dei due compound. Come descritto nel Paragrafo 2.3, infatti, la formulazione AI6-85-SA_c è stata sottoposta a un tempo di compounding doppio rispetto alla formulazione AI6-85-SA_b3 (6 min e 3 min, rispettivamente), favorendo presumibilmente una più efficace dispersione delle particelle e dell'additivo all'interno della matrice polimerica.

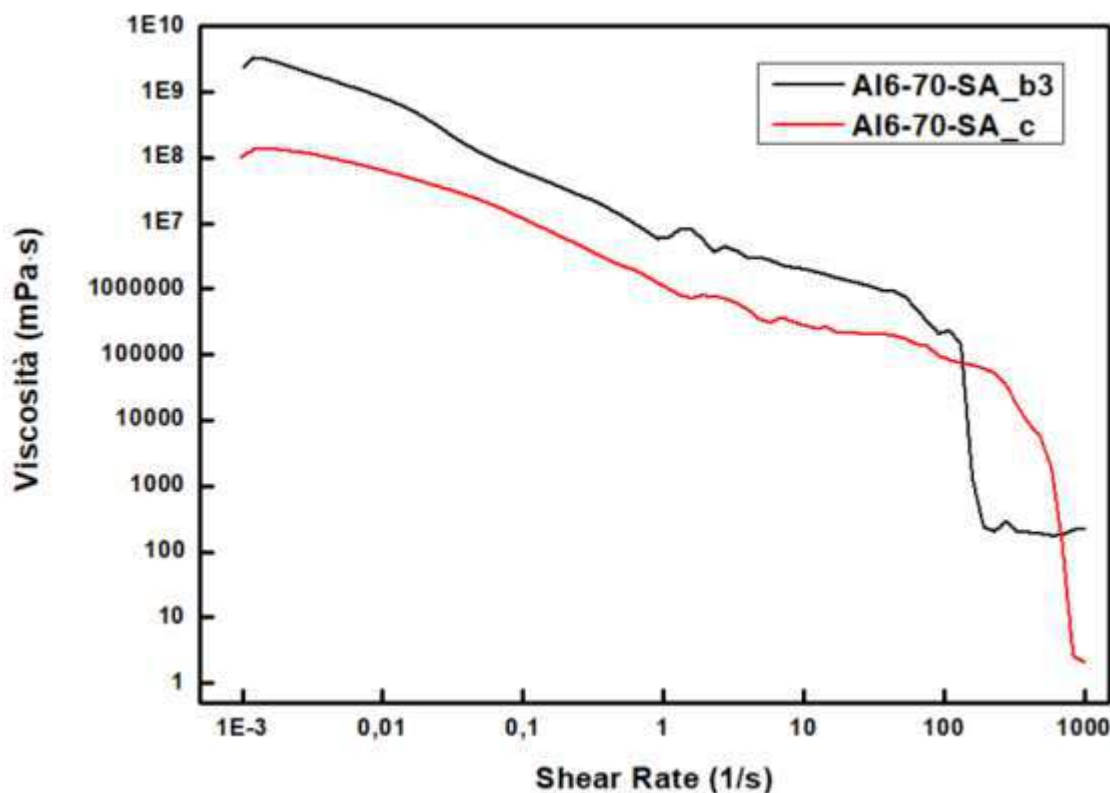


Figura 28: curve di viscosità dei compound Al6-70-SA_b3 e Al6-70-SA_c

3.3.3 Considerazioni finali sulla caratterizzazione

Sulla base dei risultati ottenuti dalla determinazione dell'*ash content* e dalle prove reologiche, la formulazione Al6-80_230 è stata selezionata per la produzione dei pellet destinati alla stampa LDM.

Dal punto di vista reologico, questo materiale ha evidenziato un marcato comportamento *shear thinning*, favorevole al processo di estrusione. Sebbene siano necessarie temperature più elevate per raggiungere valori di viscosità adeguati alla stampa, rispetto alle formulazioni contenenti acido stearico, il maggiore contenuto di fase ceramica rappresenta un vantaggio significativo, in quanto consente di raggiungere densità elevate nei componenti finali e di semplificare i trattamenti di debinding e sinterizzazione [28].

Inoltre, l'ipotesi di utilizzare esclusivamente il PLA come legante trova riscontro anche in studi presenti in letteratura. Ad esempio, Smirnov et al. (2023) hanno dimostrato la fattibilità della produzione di un feedstock per la stampa Fused Filament Fabrication di allumina

utilizzando il PLA come unico componente del binder, senza l'aggiunta di cere, plastificanti, disperdenti o altri additivi [51].

3.4 Caratterizzazione dei campioni (materiale sintetizzato)

Le prove di debinding sono state effettuate al fine di valutare la stabilità strutturale dei componenti durante il processo. In particolare, le grandi dimensioni dei campioni rendono questi trattamenti particolarmente critici, favorendo la formazione di difetti e il collasso strutturale. Inoltre, i campioni sono stati utilizzati per analizzare il ritiro dimensionale associato ai diversi trattamenti e il loro effetto sul mantenimento della geometria finale.

In una prima fase sono stati valutati due differenti cicli di debinding esclusivamente termico, caratterizzati da differenti velocità di riscaldamento. In entrambi i casi, i campioni hanno subito un collasso strutturale durante il trattamento termico, come mostrato in Figura 29.

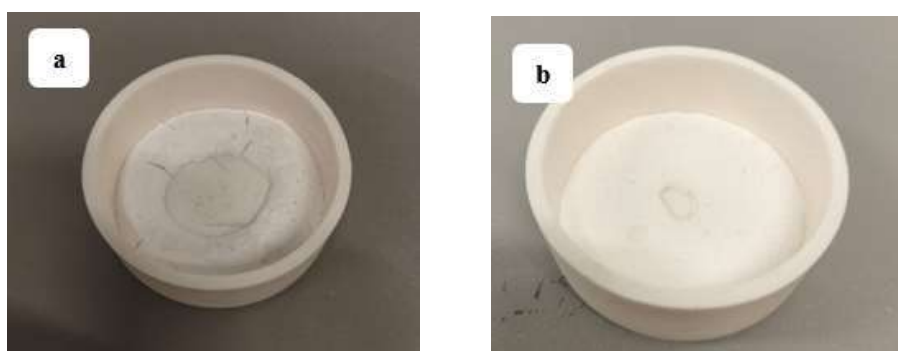


Figura 29: campioni dopo i cicli debinding termico; a) primo ciclo, b) secondo ciclo

In questi cicli, riportati in Tabella 3 e Tabella 4, il collasso strutturale può essere attribuito alla permanenza prolungata del componente in un intervallo di temperatura in cui il PLA si trova nello stato fuso e perde rigidità meccanica, favorendo la deformazione del campione sotto il proprio peso prima dell'inizio del consolidamento.

Questo risultato suggerisce che, nel caso di geometrie di grandi dimensioni, il solo debinding termico non sia sufficiente a garantire il mantenimento della stabilità del componente durante la rimozione del binder e che basse velocità di riscaldamento favoriscano il collasso strutturale del componente.

Per questo motivo, è stato introdotto un debinding multistep, con una prima fase di debinding chimico, volta a rimuovere parzialmente il legante polimerico per creare una struttura parzialmente porosa che faciliti l'evacuazione del resto del binder, durante il successivo trattamento termico [21, 28]. Sono stati testati il cloroformio e l'acetone come solventi, nelle modalità riportate in Tabella 5. I campioni al termine trattamento sono mostrati in Figura 30.



Figura 30: fotografia dei campioni in seguito al primo ciclo di debinding chimico; a) immersione in acetone, b) immersione in cloroformio, c) campione non trattato chimicamente

Nella Tabella 13 sono riportate le misure del ritiro dimensionale dei campioni sottoposti al primo ciclo di debinding chimico. I dati mostrano che il trattamento in acetone non abbia prodotto variazioni dimensionali significative del componente, suggerendo una limitata efficacia del solvente nella rimozione del binder. Al contrario, l'immersione in cloroformio per 5 minuti ha comportato una deformazione evidente della geometria del campione, indicando un'interazione più marcata tra solvente e matrice polimerica.

Tabella 13: ritiro dimensionale dei campioni dopo il trattamento di debinding chimico. Il campione a) è stato trattato in acetone per 6 h, mentre il campione b) in cloroformio per 5 min.

Campione	a	b
Diametro iniziale (mm)	60,00±0,01	60,00±0,01
Diametro finale (mm)	60,00±0,01	55,00±0,01x 62,00±0,01
Ritiro diametro (%)	0	8,33±0,02
Altezza iniziale (mm)	9,70±0,01	9,20±0,01
Altezza finale (mm)	9,70±0,01	9,00±0,01
Ritiro altezza (%)	0	2,2±0,2

In Figura 31, sono mostrate le fotografie dei campioni dopo essere stati sottoposti al debinding termico successivo. È possibile notare come l'unico campione che non ha subito un collasso strutturale completo sia quello precedentemente trattato con cloroformio. Tuttavia, il componente presentava ancora deformazioni significative, come si può vedere in Figura 32. Questo risultato ha comunque evidenziato come il debinding chimico in cloroformio

rappresentasse l'approccio più promettente tra quelli analizzati. Si è quindi deciso di utilizzare questo solvente nel trattamento di debinding finale.

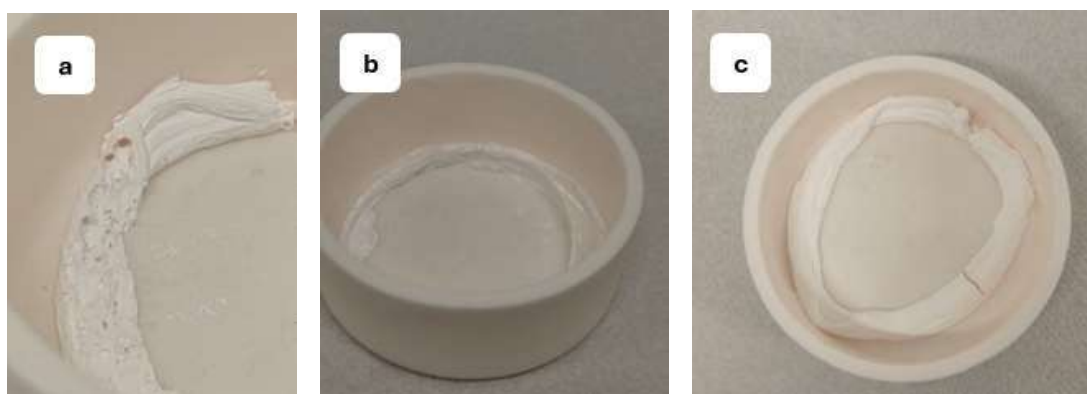


Figura 31: fotografia dei campioni in seguito al primo ciclo di debinding multistep; a) immersione in acetone, b) immersione in cloroformio, c) campione non trattato chimicamente



Figura 32: fotografia del campione b in seguito al primo ciclo di debinding multistep

In Figura 33 sono riportati i campioni sottoposti ai cicli di debinding illustrati nella Tabella 6, introdotti con l'obiettivo di migliorare i risultati ottenuti nelle prove precedenti. È possibile notare come il campione sottoposto a *vapor smoothing* presenti cricche verticali, mentre quello trattato per immersione mostri una superficie più regolare ed omogenea.

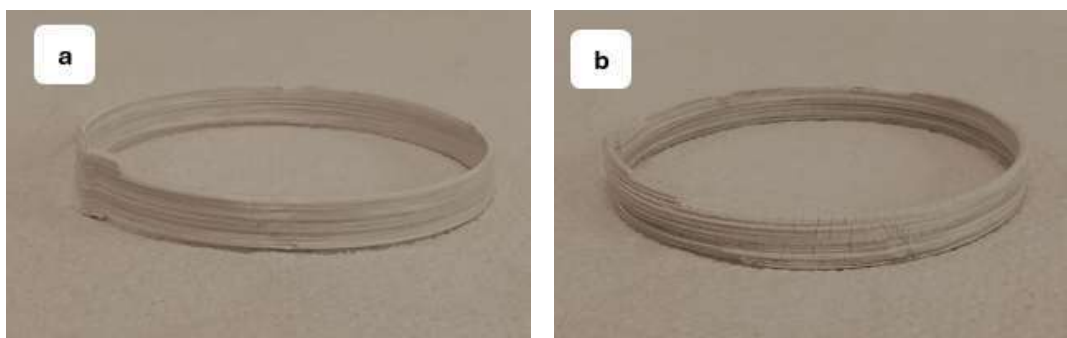


Figura 33: fotografia dei campioni in seguito al debinding chimico con cloroformio per immersione (a) e vapor smoothing (b)

Le misure del ritiro dimensionale e della perdita di peso in seguito al debinding chimico sono riportate nella Tabella 14. Entrambi i componenti non hanno subito modifiche dimensionali rilevanti; tuttavia, il campione trattato mediante immersione in cloroformio per 30 secondi ha mostrato una perdita di massa pari al 4,29%, indicativa di una rimozione parziale del binder senza alterare la geometria del componente.

Tabella 14: ritiro dimensionale e perdita di massa dei campioni dopo il trattamento di debinding chimico con cloroformio. Il campione a) è stato immerso per 30 sec, mentre il campione b) è stato sottoposto a vapor smoothing per 25 min.

Campione	a	b
Diametro iniziale (mm)	60,00±0,01	60,00±0,01
Diametro finale (mm)	60,00±0,01	59,29±0,01
Ritiro diametro (%)	0	1,18±0,02
Altezza iniziale (mm)	6,45±0,01	7,10±0,01
Altezza finale (mm)	6,45±0,01	7,10±0,01
Ritiro altezza (%)	0	0
Massa iniziale (g)	3,6814±0,0001	3,9200±0,0001
Massa finale (g)	3,5234±0,0001	3,9200±0,0001
Perdita massa (%)	4,292±0,004	0

Nella Figura 34 sono mostrati i campioni in seguito al successivo debinding termico. Il risultato migliore è stato ottenuto nel campione sottoposto a debinding chimico mediante immersione in cloroformio per 30 s. Al contrario, il campione trattato mediante *vapor smoothing* ha subito un collasso strutturale durante il debinding termico, probabilmente a causa delle cricche formatesi durante il trattamento chimico, che potrebbero aver compromesso la stabilità meccanica del componente.

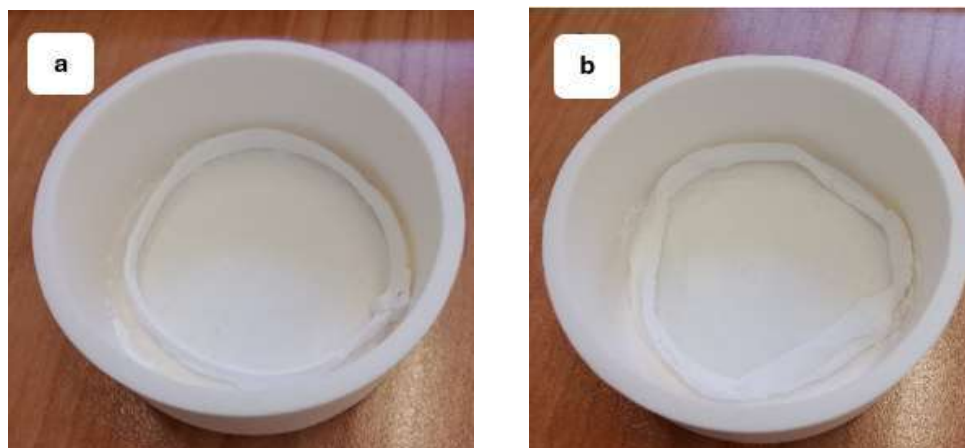


Figura 34: fotografia dei campioni in seguito al secondo ciclo di debinding multistep

Nella Tabella 15 sono riportati i dati relativi al ritiro e la perdita di massa del campione a, relativi al solo debinding termico, mentre in Tabella 16 sono riportati i dati relativi al processo totale di debinding. Si può notare come il ritiro osservato sia associato solamente al debinding termico. La perdita di massa complessiva del 23,14% risulta leggermente superiore al contenuto di binder stimato mediante le prove di *ash content* ($19,4 \pm 0,5$ wt%). La maggiore perdita di massa osservata potrebbe essere attribuita alla possibile rimozione di piccole quantità di materiale superficiale durante le fasi di debinding e di manipolazione del campione. Nel complesso, il risultato conferma comunque la sostanziale rimozione della totalità del binder presente nel componente.

Tabella 15: ritiro dimensionale e perdita di massa del campione immerso in cloroformio per 30 sec relativi al trattamento di debinding termico.

Diametro iniziale (mm)	60,00±0,01
Diametro finale (mm)	56,95±0,01
Ritiro diametro (%)	5,08±0,02
Altezza iniziale (mm)	6,45±0,01
Altezza finale (mm)	5,27±0,01
Ritiro altezza (%)	18,3±0,3
Massa iniziale (g)	3,5234±0,0001
Massa finale (g)	2,8296±0,0001
Perdita massa (%)	19,691±0,004

Tabella 16: ritiro dimensionale e perdita di massa del campione immerso in cloroformio per 30 sec relativi al trattamento totale di debinding.

Diametro iniziale (mm)	60,00±0,01
Diametro finale (mm)	56,95±0,01
Ritiro diametro (%)	5,08±0,02
Altezza iniziale (mm)	6,45±0,01
Altezza finale (mm)	5,27±0,01
Ritiro altezza (%)	18,3±0,3
Massa iniziale (g)	3,6814±0,0001
Massa finale (g)	2,8296±0,0001
Perdita massa (%)	23,137±0,003

L'ottimizzazione del ciclo di debinding chimico è stata quindi ottenuta riducendo il tempo di immersione nel cloroformio da 5 minuti a 30 secondi. Questo comportamento potrebbe essere attribuito ad una rimozione eccessiva della fase polimerica superficiale nei trattamenti di durata maggiore, che ridurrebbe la stabilità meccanica del componente durante il successivo debinding termico.

Inoltre, la rapidità con cui il cloroformio scioglie il binder può generare tensioni interne nel componente. Matheus and Luz (2025) riportano che esposizioni prolungate al solvente possono causare la formazione di scheggiature e cricche in componenti di allumina [29]. Nel loro studio, i campioni presentavano una geometria relativamente semplice e dimensioni contenute; pertanto, nel caso di componenti caratterizzati da geometrie più complesse e da dimensioni maggiori, come quelli analizzati nel presente lavoro, il tempo critico di esposizione al solvente potrebbe risultare ancora inferiore.

3.4.1 Analisi della porosità mediante SEM e della composizione chimica mediante EDS

In Figura 35 sono riportate le micrografie ottenute mediante SEM dei campioni dopo il trattamento di debinding multistep con immersione in cloroformio. L'analisi ha evidenziato differenze microstrutturali tra i campioni sottoposti a differenti tempi di debinding chimico in cloroformio. In particolare, i dati riportati nella Tabella 17, ottenuti mediante analisi delle micrografie con il software *ImageJ*, evidenziano che il campione trattato per 30 s presenta una porosità inferiore rispetto a quello immerso per 5 min (2,0% rispetto a 3,1%) e una minore area media dei pori. Questo comportamento suggerisce che tempi di esposizione prolungati al solvente possano causare una rimozione eccessiva della matrice polimerica, aumentando la porosità residua e riducendo la stabilità strutturale del componente durante il trattamento successivo di debinding termico. Tale fenomeno giustifica il parziale collasso strutturale osservato durante il debinding termico nel componente trattato in cloroformio per 5 minuti.

Al contrario, il trattamento di durata ridotta ha permesso di mantenere una microstruttura più compatta e uniforme, favorendo allo stesso tempo la formazione di una porosità sufficiente alla diffusione dei prodotti gassosi derivanti dalla degradazione del binder.

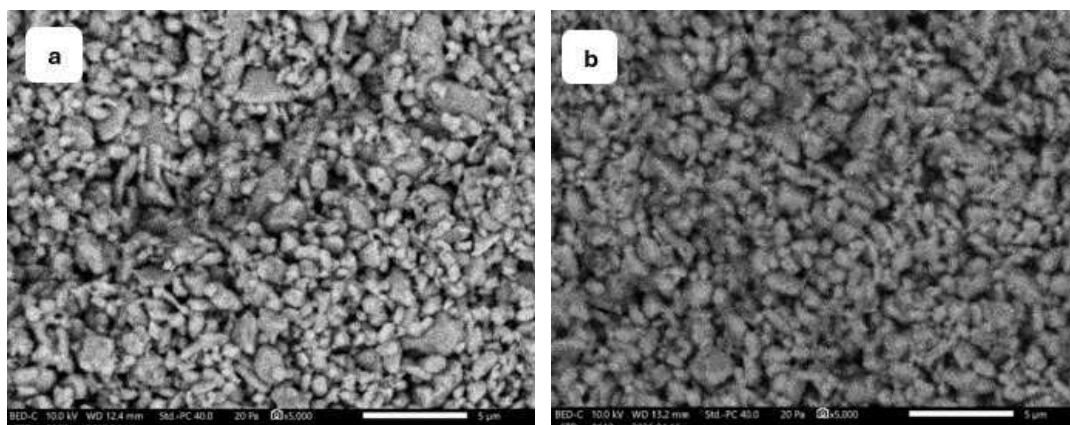


Figura 35: micrografie SEM dei campioni dopo il trattamento di debinding multistep con immersione in cloroformio: (a) campione immerso per 5 min; (b) campione immerso per 30 s. Ingrandimento 5000x

Tabella 17: parametri di porosità superficiale ottenuti dall'analisi delle immagini SEM mediante ImageJ per i campioni sottoposti a differenti tempi di immersione in cloroformio.

Campione	Tempo di immersione	Area totale pori (μm^2)	Area media pori (μm^2)	Porosità superficiale (%)
a	5 min	14,830	0,034	3,07%
b	30 sec	10,177	0,030	2,01%

Al fine di verificare la composizione dei campioni dopo il trattamento di debinding, sono state effettuate analisi EDS in corrispondenza di differenti regioni superficiali. Nella Figura 36 sono riportati gli spettri EDS rappresentativi dei campioni sottoposti a debinding chimico in cloroformio per 5 min e per 30 s. In entrambi i casi, gli spettri evidenziano la predominanza dei segnali associati ad alluminio e ossigeno, coerentemente con la presenza della fase ceramica di allumina.

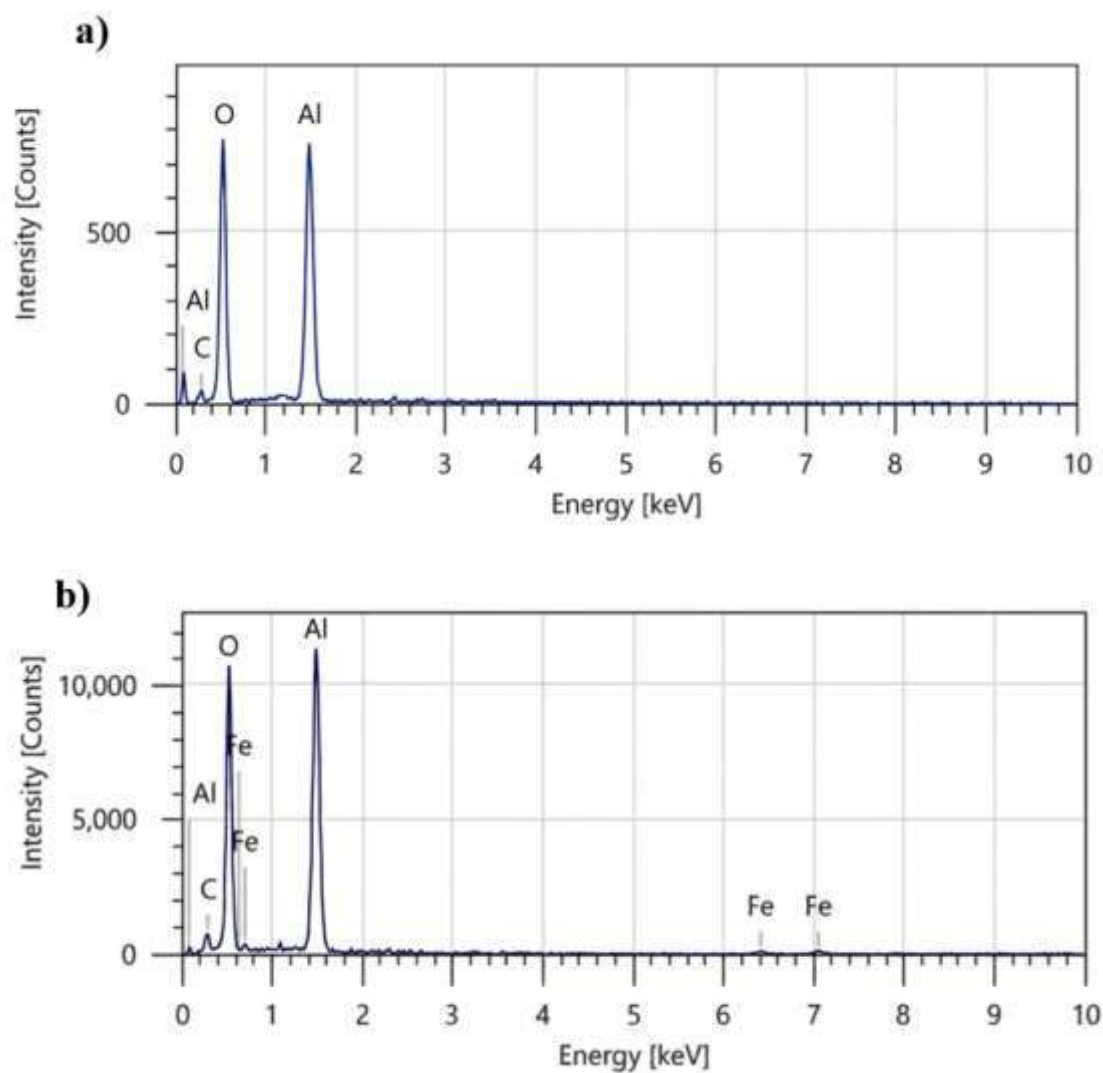


Figura 36: spettri EDS dei campioni sottoposti a debinding chimico in cloroformio per differenti tempi di immersione:
(a) 5 min e (b) 30 s.

4. Conclusioni

Il presente lavoro di tesi ha avuto come obiettivo l'ottimizzazione del processo di produzione di componenti ceramici a base di allumina mediante Liquid Deposition Modeling (LDM), con particolare attenzione alla progettazione del feedstock e ai trattamenti di debinding.

La caratterizzazione dei pellet commerciali *INMAFEED K1008*, adatti alla stampa LDM di componenti ceramici ad elevato contenuto di allumina, ha permesso di identificarne le principali caratteristiche composizionali, termiche e reologiche, fornendo un riferimento per lo sviluppo delle formulazioni analizzate nel presente lavoro. La determinazione dell'*ash content* ha evidenziato un elevato contenuto di allumina, pari a circa 84,4 wt%. L'analisi XRD ha confermato la presenza di α -allumina come unica fase cristallina, mentre le prove TGA, DSC e ATR-FTIR hanno consentito di identificare il comportamento termico del binder e di ricavare indicazioni utili per la definizione del ciclo di debinding. Dal punto di vista reologico, il feedstock ha mostrato un marcato comportamento *shear thinning*, confermando la sua idoneità al processo di stampa LDM.

L'analisi dei campioni stampati con il materiale commerciale ha evidenziato come il controllo delle condizioni di debinding rappresenti uno degli aspetti più critici dell'intero processo. In particolare, è stato osservato come la rimozione del legante sia fortemente influenzata dalla geometria del componente, con una perdita di massa inferiore nei campioni caratterizzati da spessori più elevati.

Successivamente, sono state caratterizzate le formulazioni a base di PLA e allumina sviluppate da gruppi di ricerca, presso il Politecnico di Torino. La determinazione dell'*ash content* ha evidenziato che la formulazione Al6-80_230, costituita esclusivamente da PLA e allumina, presenta il più elevato contenuto di fase ceramica effettivamente inglobata tra quelle analizzate, pari a circa 80 wt%. Al contrario, le formulazioni contenenti acido stearico hanno mostrato un contenuto di allumina significativamente inferiore, indicando una minore efficienza nell'incorporazione della fase ceramica durante il processo di compounding. Le prove reologiche hanno inoltre confermato che la formulazione Al6-80_230 presenta un marcato comportamento *shear thinning*, compatibile con il processo LDM, sebbene richieda temperature di lavorazione superiori rispetto alle formulazioni contenenti acido stearico. Sulla base di tali risultati, la formulazione Al6-80_230 è stata selezionata per la produzione dei pellet destinati alla stampa.

Infine, una parte significativa dell'attività sperimentale è stata dedicata all'ottimizzazione del processo di debinding dei componenti realizzati con questa formulazione. I risultati ottenuti

hanno mostrato che il solo debinding termico non garantisce la stabilità strutturale dei componenti di grandi dimensioni, rendendo necessaria l'introduzione di un trattamento di debinding chimico preliminare. La soluzione ottimale è stata quindi individuata in un processo multistep:

- Un debinding chimico tramite immersione in cloroformio per 30 secondi, che crea gradualmente una porosità sufficiente all'evacuazione dei gas, senza compromettere la stabilità strutturale del campione;
- Un debinding termico rapido (rampa di 20 °C/min), necessario a rimuovere il legante prima che il campione possa deformarsi sotto il proprio peso.

Nel complesso, l'attività sperimentale ha permesso di definire una formulazione e un ciclo di debinding idonei alla produzione di componenti in allumina mediante tecnologia LDM. I risultati ottenuti costituiscono un contributo allo sviluppo di feedstock ad elevato contenuto di allumina per la stampa LDM e alla definizione di cicli di debinding per leganti a base di PLA.

Come sviluppi futuri, il lavoro potrà essere esteso all'ottimizzazione dei cicli di sinterizzazione e alla caratterizzazione delle proprietà meccaniche e della densità relativa dei componenti sinterizzati, al fine di confrontarne le prestazioni con quelle ottenute mediante tecnologie ceramiche convenzionali.

Bibliografia

- [1] «Ligon, Samuel Clark, et al. "Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing." *Chemical reviews* 117.15 (2017): 10212-10290.».
- [2] «ISO/ASTM International, ISO/ASTM 52900:2021 Additive manufacturing — General principles — Fundamentals and vocabulary, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2021.».
- [3] «Zocca, Andrea, et al. "Additive manufacturing of ceramics: issues, potentialities, and opportunities." *Journal of the American Ceramic Society* 98.7 (2015): 1983-2001.».
- [4] «Gonzalez-Gutierrez, Joamin, et al. "Additive manufacturing of metallic and ceramic components by the material extrusion of highly-filled polymers: A review and future perspectives." *Materials* 11.5 (2018): 840.».
- [5] «Schwentenwein, Martin, and Johannes Homa. "Additive manufacturing of dense alumina ceramics." *International Journal of Applied Ceramic Technology* 12.1 (2015): 1-7.».
- [6] «Tosto, Claudio, et al. "Fused filament fabrication of alumina/polymer filaments for obtaining ceramic parts after debinding and sintering processes." *Materials* 15.20 (2022): 7399.».
- [7] «Truxová, Veronika, et al. "Alumina manufactured by fused filament fabrication: a comprehensive study of mechanical properties and porosity." *Polymers* 14.5 (2022): 991.».
- [8] «Abyzov, A. M. "Aluminum oxide and alumina ceramics (Review). Part 2. Foreign manufacturers of alumina ceramics. Technologies and research in the field of alumina ceramics1." *Refractories and industrial ceramics* 60.1 (2019): 33-42.».
- [9] «Arif, Nadira, and Shahzad Ahmad. "A Review on the Synthesis, Properties, Applications, and Harmful Effects of Alumina." *International Journal of Trend in Scientific Research and Development (IJTSRD)* 6.3 (2022).».
- [10] «Bragaglia, Mario, et al. "Polylactic acid as biobased binder for the production of 3D printing filaments for Ti6Al4V alloy manufacturing via bound metal deposition." *journal of materials research and technology* 27 (2023): 168-181.».

- [11] «Cabreira, Vinicius, and Ruth Marlene Campomanes Santana. "Effect of infill pattern in Fused Filament Fabrication (FFF) 3D Printing on materials performance." *Matéria* (Rio de Janeiro) 25 (2020): e-12826.».
- [12] «Choi, Junghyun, et al. "Environmentally-harmless polylactic acid-polyethylene glycol binder for deformable ceramic green body." *Ceramics International* 44.4 (2018): 4220-4224.».
- [13] «Smirnov, Anton, et al. "Rheological characterization and printability of polylactide (PLA)-alumina (Al₂O₃) filaments for fused deposition modeling (FDM)." *Materials* 15.23 (2022): 8399.».
- [14] «Smirnov, Anton, Pavel Peretyagin, and Nikita Nikitin. "Assessment effect of nanometer-sized Al₂O₃ fillers in polylactide on fracture probability of filament and 3D printed samples by FDM." *Materials* 16.4 (2023): 1671.».
- [15] «Yadav, Aniket, et al. "Fused filament fabrication: A state-of-the-art review of the technology, materials, properties and defects." *International Journal on Interactive Design and Manufacturing (IJIDeM)* 17.6 (2023): 2867-2889.».
- [16] «Travitzky, Nahum, et al. "Additive manufacturing of ceramic-based materials." *Advanced engineering materials* 16.6 (2014): 729-754.».
- [17] «Deckers, Jan, Jef Vleugels, and Jean-Pierre Kruth. "Additive manufacturing of ceramics: A review." *J. Ceram. Sci. Technol* 5.4 (2014): 245-260.».
- [18] «Dadkhah, Mehran, et al. "Additive manufacturing of ceramics: Advances, challenges, and outlook." *Journal of the European Ceramic Society* 43.15 (2023): 6635-6664.».
- [19] «Maguire, Alianna, et al. "Additive manufacturing of polymer-based structures by extrusion technologies." *Oxford Open Materials Science* 1.1 (2021): itaa004.».
- [20] «Spina, Roberto, and Luigi Morfini. "Material extrusion additive manufacturing of ceramics: A review on filament-based process." *Materials* 17.11 (2024): 2779.».
- [21] «Özden, Ipeknaz, Aljaž Iveković, and Andraž Kocjan. "Additive manufacturing of ceramics from thermoplastic feedstocks." *Open Ceramics* 6 (2021): 100129.».
- [22] «Nötzel, Dorit, Ralf Eickhoff, and Thomas Hanemann. "Fused filament fabrication of small ceramic components." *Materials* 11.8 (2018): 1463.».

- [23] «Hurysz, K. M., and J. K. Cochran. "The application of models for high solids content suspensions to pastes." *Journal of the European Ceramic Society* 23.12 (2003): 2047-2052.».
- [24] «Mutsuddy, Beebhas C., and Renée G. Ford. *Ceramic injection molding*. Vol. 1. Springer Science & Business Media, 1994.».
- [25] «Cano, Santiago, et al. "Additive manufacturing of zirconia parts by fused filament fabrication and solvent debinding: Selection of binder formulation." *Additive Manufacturing* 26 (2019): 117-128.».
- [26] «Malkin, Alexander Ya, et al. "Rheology of highly filled polymer compositions—limits of filling, structure, and transport phenomena." *Polymers* 16.3 (2024): 442.».
- [27] «Lotfizarei, Zahra, et al. "Overview of debinding methods for parts manufactured using powder material extrusion." *Additive Manufacturing* 61 (2023): 103335.».
- [28] «Rane, Kedarnath, and Matteo Strano. "A comprehensive review of extrusion-based additive manufacturing processes for rapid production of metallic and ceramic parts." *Advances in Manufacturing* 7.2 (2019): 155-173.».
- [29] «Matheus, J. P. F., and A. P. Luz. "Influence of Solvent Type, Specimen Dimensions and Temperature on Chemical Debinding of Alumina Parts Fabricated Via Digital Light Processing." *Materials Research* 28 (2025): e20250586.».
- [30] «Li, He, et al. "Effects of solvent debinding on the microstructure and properties of 3D-printed alumina ceramics." *ACS omega* 5.42 (2020): 27455-27462.».
- [31] «INMATECH Technologies GmbH, INMAFEED K1008 Technical Datasheet, Rheinbach, Germany, Jul. 2020.».
- [32] «Hausnerova, Berenika, Ivo Kuritka, and Davit Bleyan. "Polyolefin backbone substitution in binders for low temperature powder injection moulding feedstocks." *Molecules* 19.3 (2014): 2748-2760.».
- [33] «Ash Analysis: Testing Methods, Applications, and Industry Standards | InfinitaLab. <https://infinitalab.com/blog/ash-analysis-testing-methods-applications-and-industry-standards/> (consultato il 5 maggio 2026).».
- [34] «ASTM International, ASTM D5630-13(2021) – Standard Test Method for Ash Content in Plastics, West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 2021.».
- [35] «SNOL 39/1100 LHM01 | SNOL. <https://snol.com/product/snol-39-1100-lhm01/> (consultato il 5 maggio 2026).».

- [36] Mezger, Thomas. The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers. European Coatings, 2020..
- [37] «Anton Paar MCR 702e CTD 600 | Anton Paar. <https://www.anton-paar.com/?eID=documentsDownload&document=61262&L=0> (consultato il 13 maggio 2026).».
- [38] «Epp, J. "X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization." Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods. Woodhead Publishing, 2016. 81-124.».
- [39] «Khan, Hayat, et al. "Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD." The Canadian journal of chemical engineering 98.6 (2020): 1255-1266.».
- [40] «Empyrean | XRD Instrument | Malvern Panalytical. <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/empyrean-range/empyrean> (consultato il 7 maggio 2026).».
- [41] «Saadatkhah, Nooshin, et al. "Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA." The Canadian Journal of Chemical Engineering 98.1 (2020): 34-43.».
- [42] «Thermogravimetric Analyzer (TGA) - Overview - METTLER TOLEDO. https://www.mt.com/sg/en/home/phased_out_products/PhaseOut_Ana/TGA_SDT_A851e_Thermogravimetric_Analyzer.html (consultato il 7 maggio 2026).».
- [43] «Schick, Christoph. "Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers." Analytical and bioanalytical chemistry 395.6 (2009): 1589-1611.».
- [44] «Differential scanning calorimeter - DSC 214 Polyma | Contact NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH. <https://www.industry-plaza.com/differential-scanning-calorimeter-dsc-p279601077.html> (consultato il 7 maggio 2026).».
- [45] «Villegas-Camacho, Octavio, et al. "FTIR-Plastics: A Fourier Transform Infrared Spectroscopy dataset for the six most prevalent industrial plastic polymers." Data in Brief 55 (2024): 110612.».
- [46] «Al-Amin, Kazi, et al. "Fourier transform infrared spectroscopic technique for analysis of inorganic materials: a review." Nanoscale Advances 7.21 (2025): 6677-6702.».

- [47] «NicoletTM iS50 FTIR Spectrometer. <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/912A0760> (consultato il 7 giugno 2026).».
- [48] «Heim, Thomas, Frank Kern, and Cristina Siligardi. "Influence of the binder composition on the water debinding properties of a PVB-PEG-alumina feedstock for the fused deposition of ceramic process." *Open Ceramics* 21 (2025): 100728.».
- [49] «Laermans, Victor, et al. "The impact of mechanical recycling on material and process characteristics in alumina powder injection molding." *Journal of the European Ceramic Society* (2026): 118265.».
- [50] «SNOL 10/1300 LSM01 <https://snol.com/product/snol-10-1300-lsm01/> (consultato il 7 giugno 2026).».
- [51] «Smirnov, A., Terekhina, S., Tarasova, T. et al. From the development of low-cost filament to 3D printing ceramic parts obtained by fused filament fabrication. *Int J Adv Manuf Technol* 128, 511–529 (2023).».
- [52] «Freeland, Brian, et al. "A review of polylactic acid as a replacement material for single-use laboratory components." *Materials* 15.9 (2022): 2989.».
- [53] «Nampoothiri, K. Madhavan, Nimisha Rajendran Nair, and Rojan Pappy John. "An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research." *Bioresource technology* 101.22 (2010): 8493-8501.».
- [54] «McKeown, Paul, and Matthew D. Jones. "The chemical recycling of PLA: A review." *Sustainable Chemistry* 1.1 (2020): 1-22.».
- [55] «Gironi, Fausto, S. A. R. A. Frattari, and Vincenzo Piemonte. "PLA chemical recycling process optimization: PLA solubilization in organic solvents." *Journal of Polymers and the Environment* 24.4 (2016): 328-333.».
- [56] «Kesvarakul, Ramil. "Mixture and Process Optimization of Vapor Smoothing Using Acetone and Ethanol for 3D Printed ABS." *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture* (2026).».
- [57] «Inkson, Beverley J. "Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization." *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*. Woodhead publishing, 2016. 17-43.».

- [58] «Mohammed, Azad, and Avin Abdullah. "Scanning electron microscopy (SEM): A review." Proceedings of the 2018 international conference on hydraulics and pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania. Vol. 2018. 2018.».
- [59] «JCM-7000 NeoScope™ Benchtop SEM | Products | JEOL Ltd. <https://www.jeol.com/products/scientific/sem/JCM-7000.php> (consultato il 31 maggio 2026).».
- [60] «Niemczyk, Agata, et al. "Towards understanding the chemical structure modification of EVA copolymer upon MAPLE processing of thin films." International Journal of Molecular Sciences 22.21 (2021): 11686.».
- [61] «Stern, Theodor. "Deciphering the triple-peak COC stretching FTIR absorbance consistently occurring in semicrystalline PEG." Polymers 17.16 (2025): 2199.».
- [62] «Christoforou, Iliana, et al. "The Ubiquitous Use of Polyethylene Glycol in Pharmaceutical Design and Development: Technological Aspects and Future Perspectives." Nanomaterials 15.23 (2025): 1762.».
- [63] «Vrandečić, Nataša Stipanelov, et al. "Kinetic analysis of thermal degradation of poly (ethylene glycol) and poly (ethylene oxide) s of different molecular weight." Thermochimica Acta 498.1-2 (2010): 71-80.».
- [64] «Krauss, Vivian Alexandra, et al. "A model for PEG removal from alumina injection moulded parts by solvent debinding." Journal of materials processing technology 182.1-3 (2007): 268-273.».