



Italian National Agency for New Technologies,  
Energy and Sustainable Economic Development

# ADDITIVE MANUFACTURING APPLICATO AI MATERIALI CERAMICI AVANZATI

*Bezzi Federica, ENEA SSPT-PROMAS-TEMAF*  
*Laboratorio TECnologie dei MAteriali Faenza*

*KilometroRosso*



1101 0110 1100  
0101 0010 1101  
0001 0110 1110  
1101 0010 1101  
1111 1010 0000

*Bergamo*



*07 luglio 2022*



# I Materiali Ceramici Avanzati

## Perchè utilizzare i materiali ceramici avanzati?

- Alleggerimento strutturale (elevato rapporto resistenza/peso specifico)
- Resistenza termomeccanica
- Resistenza ad ambienti estremi (temperatura, ossidazione e corrosione)
- Resistenza all'abrasione
- Biocompatibilità

## Barriere dei processi produttivi convenzionali

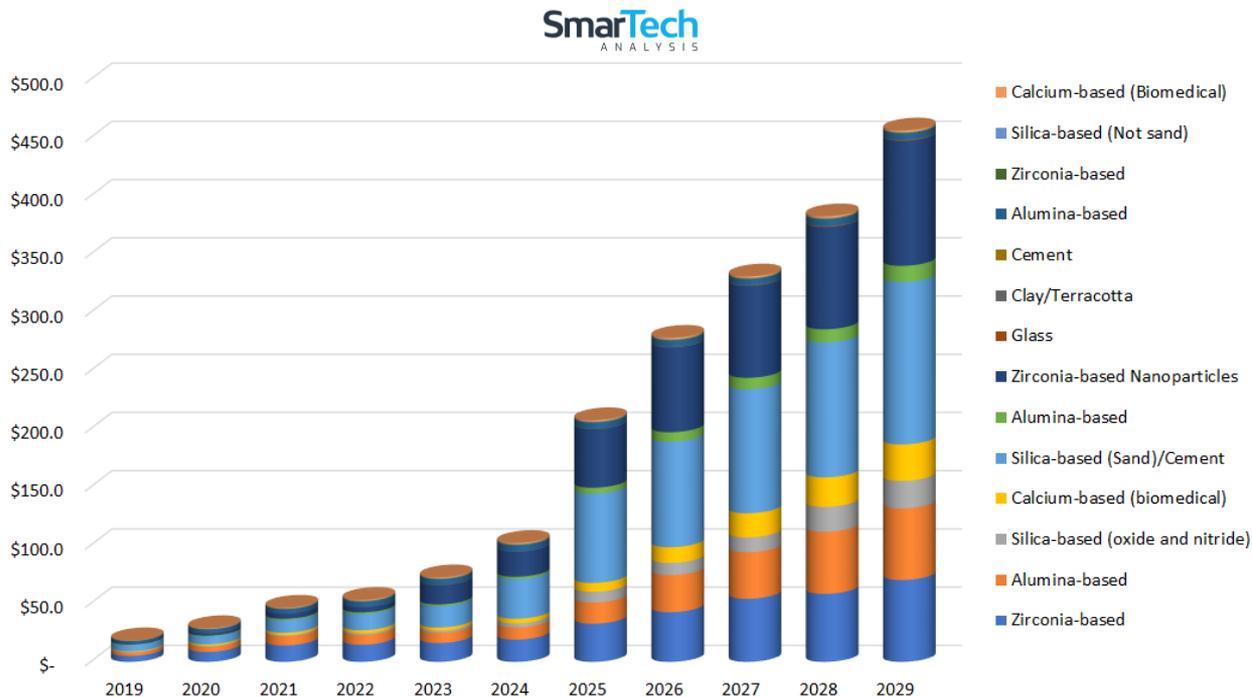
Elevati costi di fabbricazione, design limitato

## Soluzioni

- sviluppo di **tecniche di stampa 3D low cost** superando l'attuale indisponibilità di **materie prime ceramiche**
- esplorare **nuovi ambiti applicativi** favorendo la **sostenibilità di prodotti/processi** ed **incrementare il mercato dei ceramici avanzati**

# I Materiali Ceramici Avanzati e l'Additive Manufacturing

Ceramics AM Materials Revenues (\$USM) 2019 - 2029



## PREVISIONI DI MERCATO

- **Previsione annuale crescente sia per lo sviluppo di tecniche che di richiesta di materiali stampabili**
- **Maturità attesa per più tecnologie di AM a breve con l'instaurarsi anche di produzioni in serie**

# Prospettive industriali dei ceramici avanzati da AM

I settori aerospaziale, automobilistico, marino, energetico, elettronico, medico, dentistico e biomedico, stanno già introducendo prodotti ceramici avanzati da additive manufacturing.

## AMBITI INDUSTRIALI

### APPLICAZIONI

### MATERIALI

#### INDUSTRIA e LAVORAZIONI

Anime industriali

Stampi industriali

Utensili

#### BIOMEDICO e DENTALE

Protesi ossee

Impianti spinali

Protesi dentali

Utensili medici

#### AEROSPAZIO e DIFESA

Componenti termici

Sensori

Guarnizioni

Parti di armi

Fuel injector

Nozzle

Parti di satelliti

Collettori

#### ELETTRONICA e OTTICA

Sensori

Collettori

Assemblaggi custom

Parti per antenne

Substrati

Tubi a raggi-x

Dispositivi elettromagnetici

Ugelli

Tenute

#### AUTOMOTIVE e FERROVIARIO

Sensori

Parti di propulsori

Sistemi idraulici

Parti interne

Valvole

Tenute

Scambiatori

Spazzole

Inverter

Dischi freno

Cuscinetti

Iniettori

#### ENERGIA e MARITTIMO

Parti di navi

Supporti

Parti di propulsori

Sistemi idraulici

Cuscinetti

Mezzi macinanti

Valvole

Tenute

Parti di pompe

Silice, Quarzo, sabbia per fonderia, cementi

Zirconia, HA/HAP, TCP

Zirconia, Allumina, Carburo di Silicio, Nitruro di Silicio, Carburo di Boro

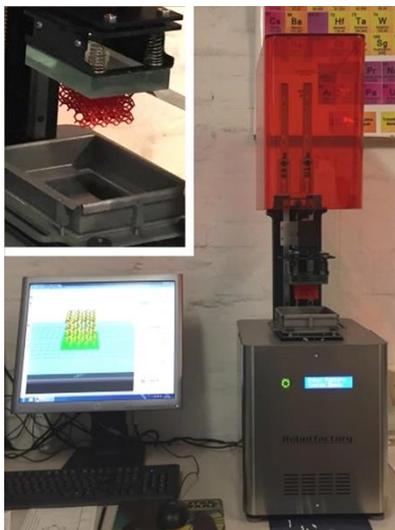
Zirconia, Allumina, Carburo di Silicio

# Tecnologie AM per ceramici avanzati

## Laboratorio Tecnologie dei Materiali Faenza

### DIGITAL LIGHT PROCESSING (DLP)

#### 3DLPrinter-HD 2.0+ (Robotfactory)



- **Risoluzione asse X – Y:**  
50  $\mu\text{m}$  (1920 x 1080 Pixel)
- **Risoluzione asse Z:**  
da 10  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$
- **Dimensioni di lavoro:**  
100 x 56 x 150 mm  
(Lunghezza, Larghezza, Altezza)
- **Tecnologia bottom-up:**  
necessario quantitativo minimo di resina
- **Stampante low cost**
- **Open software**

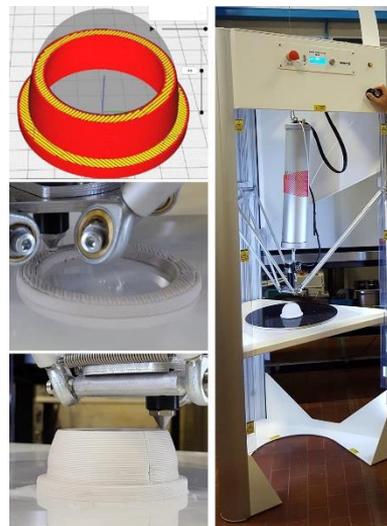
#### CERAMICI TESTATI DLP

Allumina  
Zirconia  
Compositi ZTA / ATZ

Silice  
Porcellana

### LIQUID DEPOSITION MODELING (LDM)

#### Delta WASP 40100 Clay (WASP)



- **Risoluzione asse Z:**  
50  $\mu\text{m}$  (con ugello standard da 1,5 mm)
- **Dimensioni di lavoro:**  
 $\varnothing$  400 mm x h 1000 mm (h 450 mm con piano intermedio)
- **Tecnologia:** estrusione di paste con comportamento plastico in estrusore pneumatico a vite
- **Stampante low cost**
- **Open software**

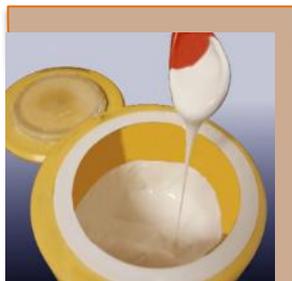
#### CERAMICI TESTATI LDM

Tialite  
Carburo di silicio  
Allumina

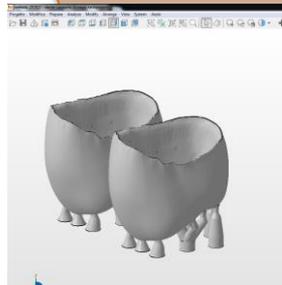
Zirconia  
Compositi intermetallici  
(SiC/MoSi<sub>2</sub>)

# Tecnologie AM per ceramici avanzati

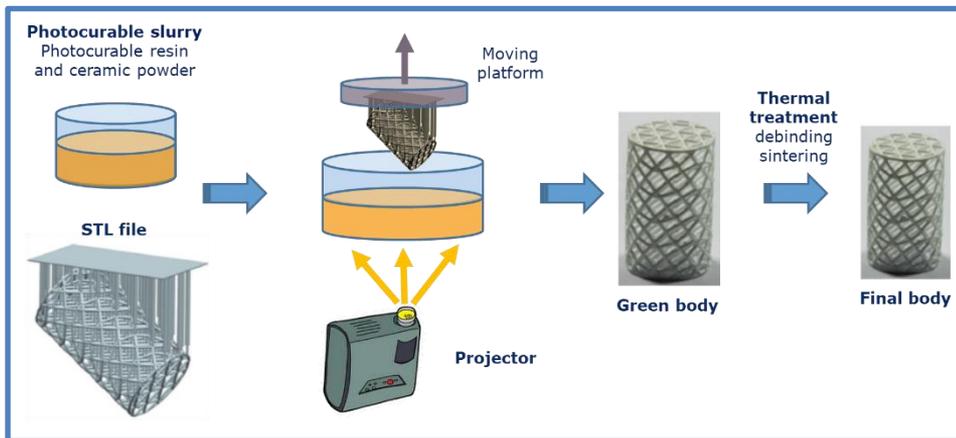
## Direct Light Processing (DLP)



*Slurry fotosensibile*



*File .stl con supporti*



*Componente sinterizzato*



*Slicing e stampa 3D*



*Componente verde*



*Post curing*



*Debinding e  
sinterizzazione*

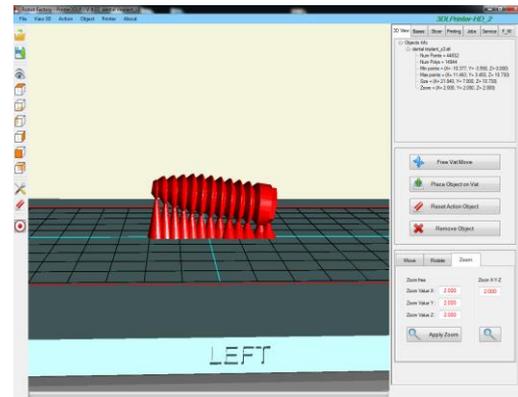
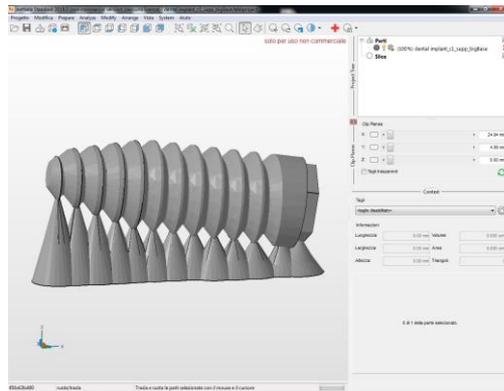
# Tecnologie AM per ceramici avanzati

## Direct Light Processing (DLP)

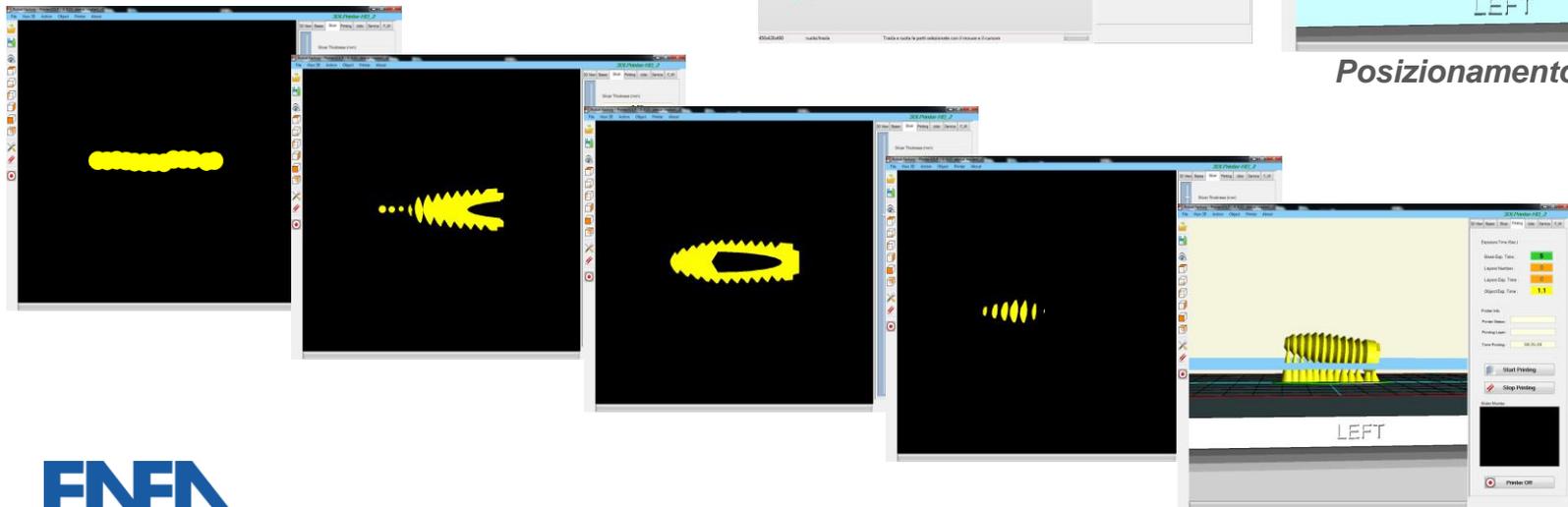
### CASO STUDIO 1

### *Impianto dentale in zirconia (Progetto PRODE)*

*File .stl e  
generazione  
supporti*



*Sequenza di slicing*



*Posizionamento in pianta*

# Tecnologie AM per ceramici avanzati

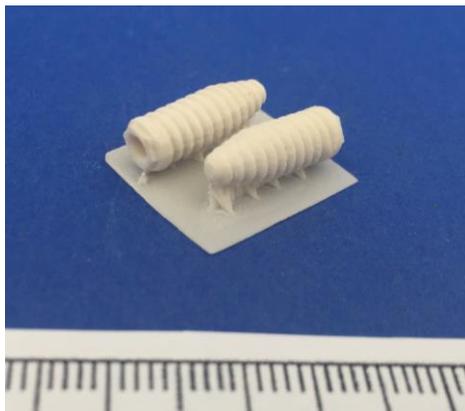
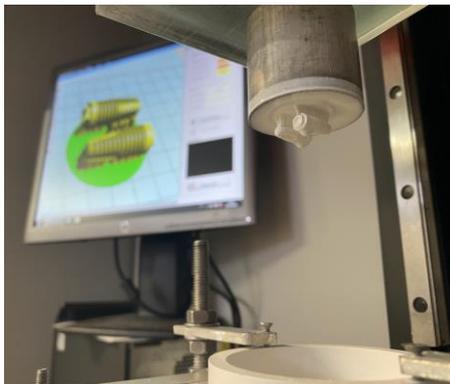
## Direct Light Processing (DLP)

### CASO STUDIO 1

*Impianto dentale in zirconia*

*(Progetto PRODE)*

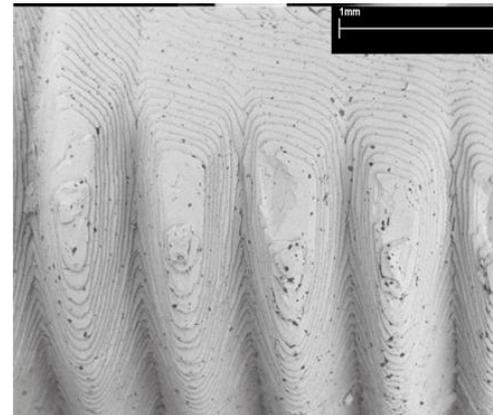
*Componenti attaccati alla base di costruzione*



*Componenti verdi*



*Componente sinterizzato  
(DR = 96%)*



*Dettaglio SEM*

**Resina ENEA + Zirconia**

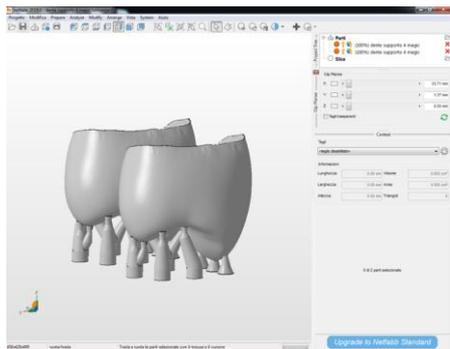
**Layer: 25 micron**

# Tecnologie AM per ceramici avanzati

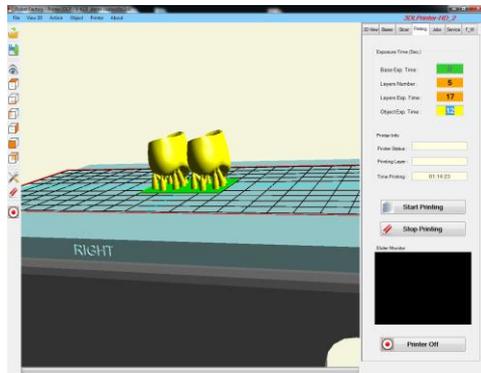
## Direct Light Processing (DLP)

### CASO STUDIO 2

### Corone dentali ceramiche (Progetto PRODE)



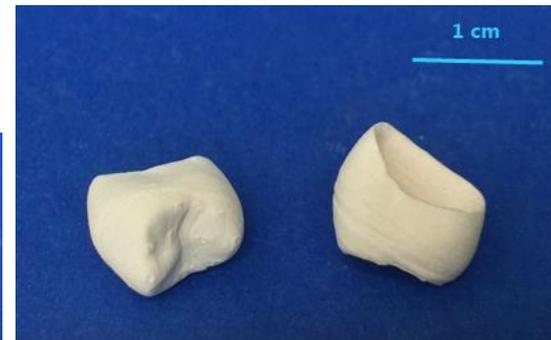
File .stl e generazione supporti



Posizionamento in pianta



Componenti verdi



Componenti sinterizzati

Resina Porcelite (Tethon)

Layer: 50 micron

# Tecnologie AM per ceramici avanzati

## Direct Light Processing (DLP)

### CASO STUDIO 3

#### Sviluppo di slurry ceramici fotosensibili

«Studio e sviluppo di resine fotopolimeriche per la stampa 3D di componenti ceramici» Tesi in collaborazione con l'Università di Ferrara – Scienze chimiche – a.a. 2020-21

**Obiettivo:** individuazione di nuovi fotoiniziatori a base di coloranti organici che si attivino nelle lunghezze d'onda in cui è maggiore la trasmittanza.

#### Componenti resina ENEA

- Monomeri e oligomeri con gruppi funzionali diversi
- Fotoiniziatore

#### Additivi reologici

- Disperdenti

#### Polvere ceramica anidra

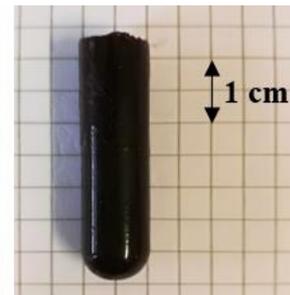


**Miscelazione**  
Planetary ball milling



**Slurry ceramico fotosensibile stampabile**  
Viscosità max 2-3 Pa·s

### Prove qualitative di polimerizzazione in provetta



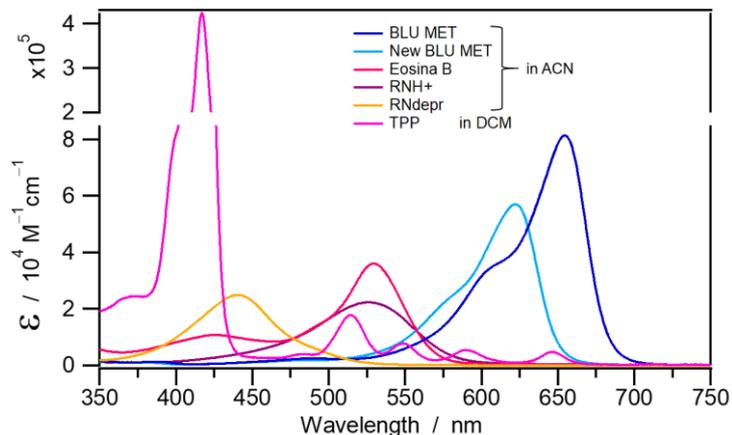
# Tecnologie AM per ceramici avanzati

## Direct Light Processing (DLP)

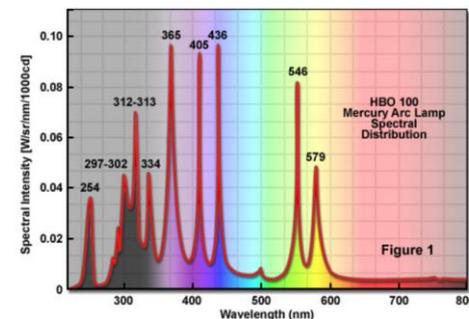
### CASO STUDIO 3

*Sviluppo di slurry ceramici fotosensibili*

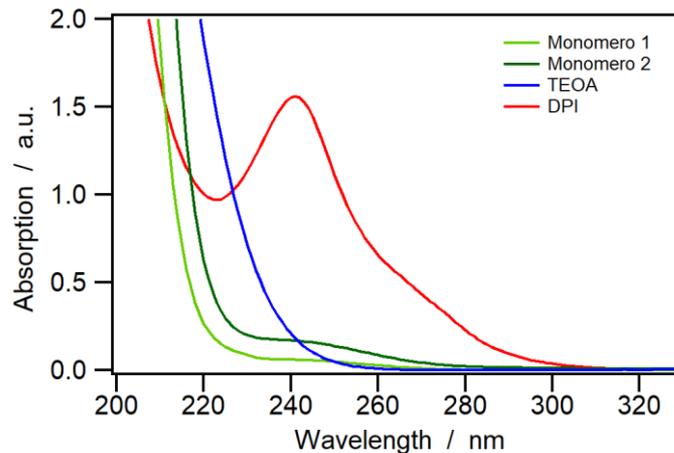
### Caratterizzazione spettrofotometrica



*Coefficiente di estinzione molare di diversi coloranti*



*Spettro di emissione della stampante DLP*



*Spettri di assorbimento dei componenti in miscela*

# Tecnologie AM per ceramici avanzati

## Direct Light Processing (DLP)

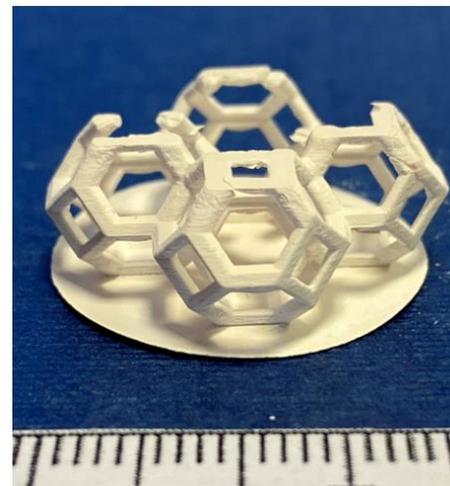
### CASO STUDIO 3

*Sviluppo di slurry ceramici fotosensibili*

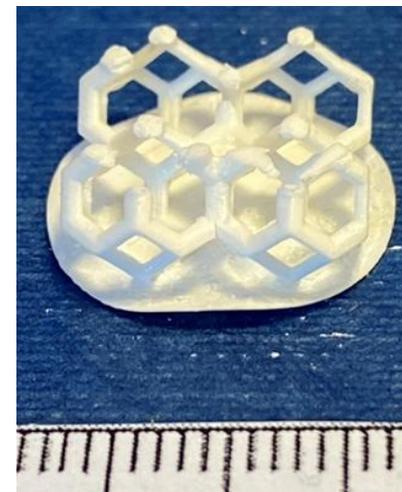
*Prove di stampa DLP*



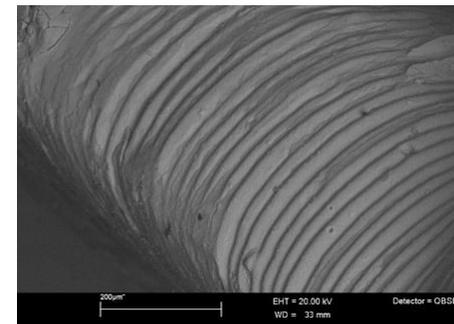
*Prova di stampa utilizzando la resina di nuova formulazione caricata con ceramico*



*Prova di stampa utilizzando la resina di nuova formulazione caricata con ceramico*



*Campione sinterizzato. DR = 94%*



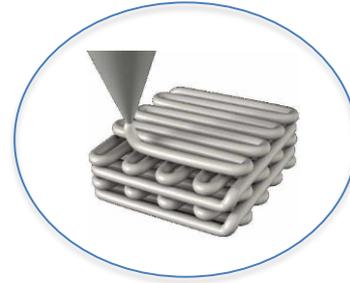
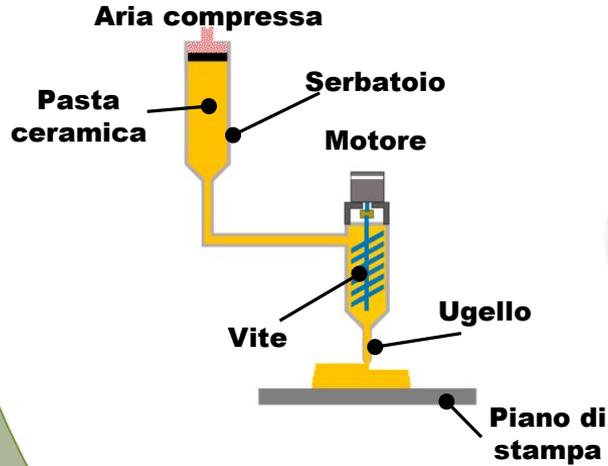
*Dopo sinterizzazione il polimero colorato si decompone e l'oggetto risulta bianco. DR=90%*

# Tecnologie AM per ceramici avanzati

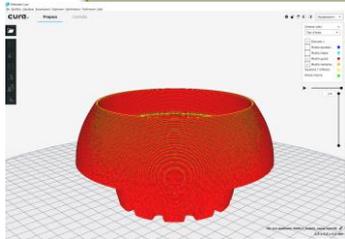
## Liquid Deposition Modeling (LDM)



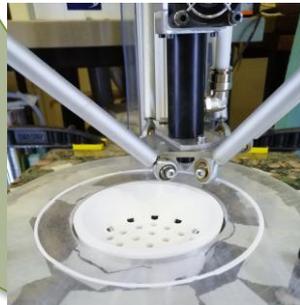
Pasta ceramica



Componente sinterizzato



Slicing per job di lavoro  
da file STL e CAD  
ottimizzato DfAM



Stampa 3D  
e inserimento supporti



Componente verde



Debinding e sinterizzazione

# Tecnologie AM per ceramici avanzati

## Liquid Deposition Modeling (LDM)

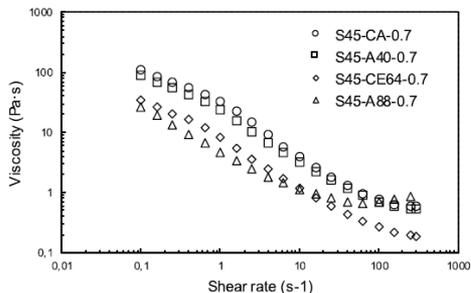
### CASO STUDIO 1

#### Formulazione di nuove paste ceramiche

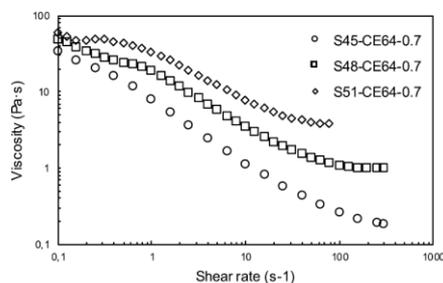


### Caratterizzazione reologica

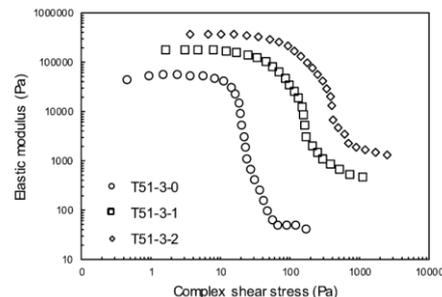
#### Disperdenti



#### Contenuto solido



#### Additivi reologici ispessenti



#### Comportamento reologico plastico

Viscosità  $\eta$ : 10-100 Pa·s @ 100 s<sup>-1</sup>

Modulo elastico  $G'$ : 10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> Pa

Yield stress  $\tau_0$ : 10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup> Pa

# Tecnologie AM per ceramici avanzati

## Liquid Deposition Modeling (LDM)

### CASO STUDIO 1

Formulazione di nuove paste ceramiche

Prove di stampa 3D della pasta di tialite

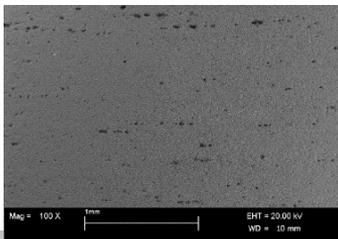


Tialite dopo la stampa

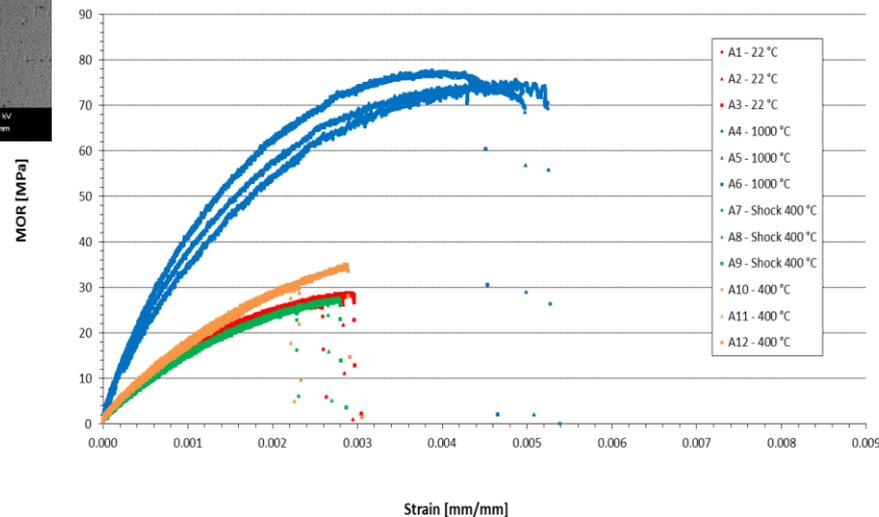


Tialite sinterizzata  
(1500°C per 2h)

Densità 88% rispetto al 91% da  
processo convenzionale di  
pressatura



### Caratterizzazione termomeccanica



Progetto “1.3 Materiali di frontiera per usi energetici”  
CUP: I34I19005780001 - MITE AdP PTR 2019-2021

# Tecnologie AM per ceramici avanzati

## Liquid Deposition Modeling (LDM)

### CASO STUDIO 2

#### *Braciere per stufe a pellet in tialite*

AMCER - Additive Manufacturing di component CERAmici per la sostenibilità del riscaldamento domestico

*Finanziamento Proof of Concept of ENEA(PoC 2018)*



**PALAZZETTI**

**Obiettivo:** Realizzazione del braciere per stufe a pellet con la stampa 3D di ceramici avanzati per **incrementare le temperature di lavoro** e possibilità di modifiche al design non altrimenti realizzabili da fusione in stampo, per una **maggior efficienza di combustione**, ridurre le emissioni e maggior sostenibilità

# Tecnologie AM per ceramici avanzati

## Liquid Deposition Modeling (LDM)

### CASO STUDIO 2

*Braciere per stufe a pellet in tialite*

Stampa 3D con pasta ceramica sviluppata da enea



*Essiccamento completato  
in stufa*



*Sinterizzazione  
in aria a 1500°c*

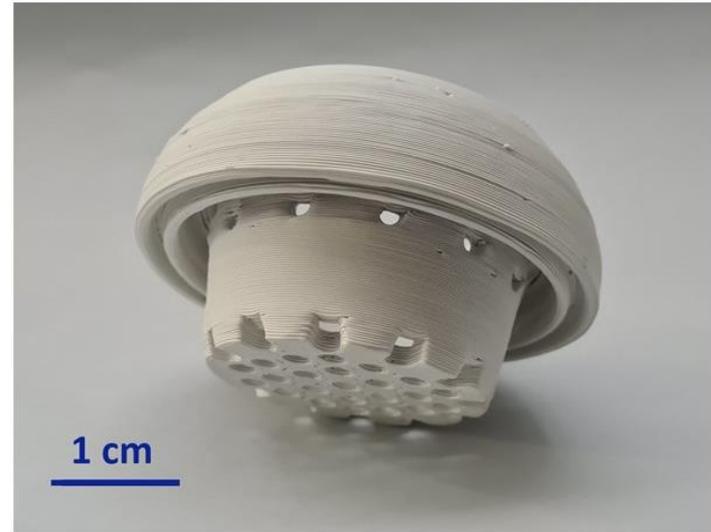
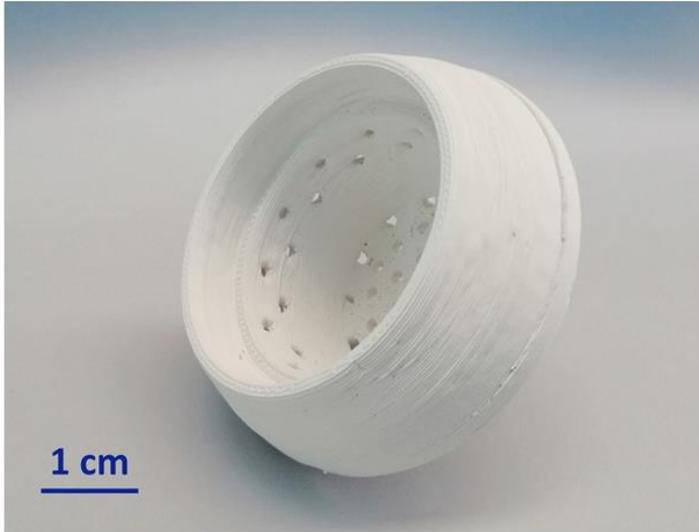


# Tecnologie AM per ceramici avanzati

## Liquid Deposition Modeling (LDM)

### CASO STUDIO 2

*Braciere per stufe a pellet in tialite*



*Braciere in tialite per stufe a pellet prima e dopo sinterizzazione*

# Tecnologie AM per ceramici avanzati

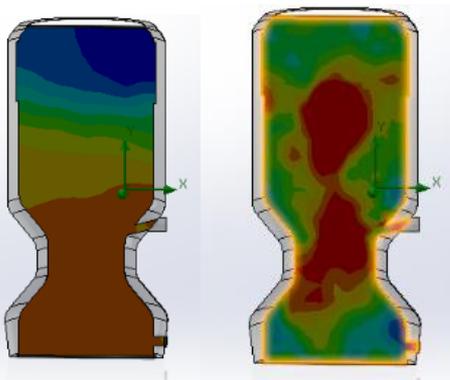
## Liquid Deposition Modeling (LDM)

### CASO STUDIO 3

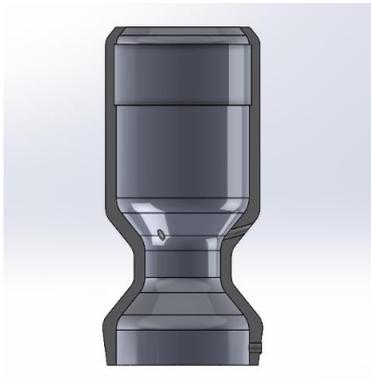
Progettazione e realizzazione di componenti per l'efficiamento di impianti a biomasse

Gassificatore ceramico: analisi componente e progettazione DfAM

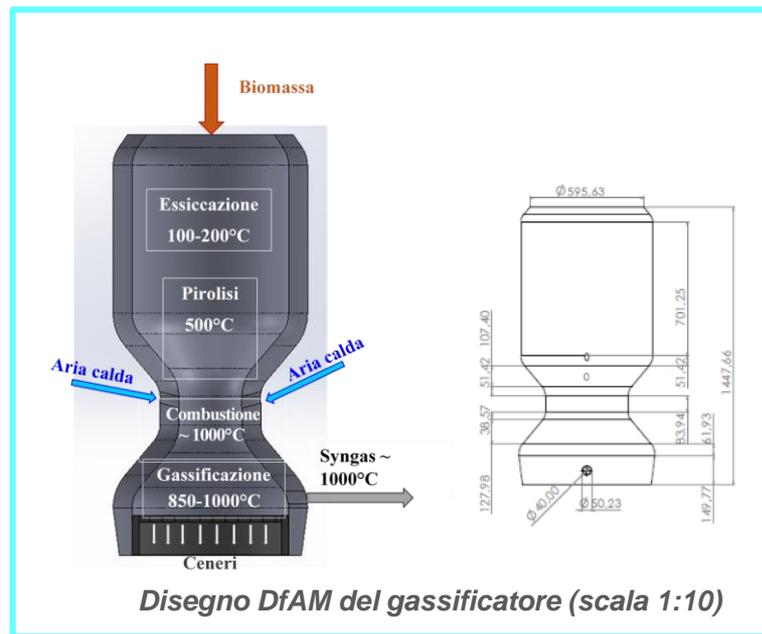
- Modifiche finalizzate al DfAM
- Modifiche funzionali
- Analisi topologica
- Simulazione fluidodinamica



Simulazioni fluidodinamiche



Modifiche funzionali e alleggerimento strutturale



Disegno DfAM del gassificatore (scala 1:10)

# Tecnologie AM per ceramici avanzati

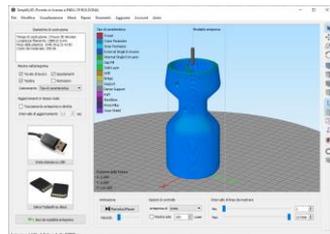
## Liquid Deposition Modeling (LDM)

### CASO STUDIO 3

## Stampa 3D e sinterizzazione del gassificatore ceramico



*Pasta ceramica di tialite  
sviluppata da ENEA*



*Generazione del job di lavoro*



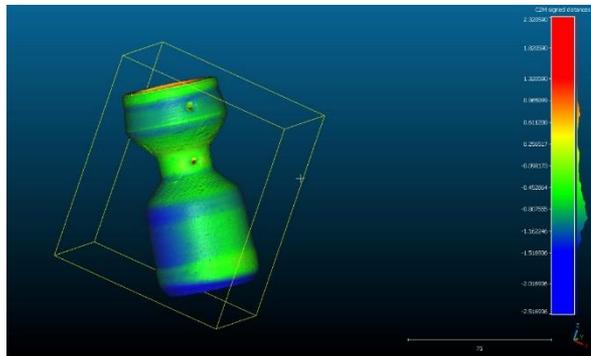
*Stampa 3D*



*Gassificatore in  
verde*



*Gassificatore  
ceramico tialite dopo  
sinterizzazione in  
scala 1:10*

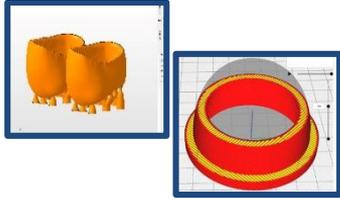


*Fotogrammetria per  
controlli  
dimensionali*

# Tecnologie AM per ceramici avanzati

## Facility presso Laboratorio Tecnologie dei Materiali Faenza

### AM DESIGN PER CERAMICI AVANZATI



### SVILUPPO DI PASTE e SLURRY CERAMICI



*Slurry ceramici fotosensibili*



*Paste ceramiche stampabili*

### 3D PRINTING SET UP



*Digital Light Processing (DLP)*



*Liquid Deposition Modeling (LDM)*

### DEWAXING SINTERIZZAZIONE



*Forni in scala lab e pilota  
1600°C in aria  
2200°C in gas inerte*

### CARATTERIZZAZIONE TERMOMECCANICA

- Prove termomeccaniche fino a 1500°C, elaborazione e analisi statistica dati
- Progettazione e messa a punto di metodologie di caratterizzazione
- Analisi di affidabilità di componenti
- SEM-EDX, spettrofotometria, reologia, TG-DTA, XRD

### CARATTERIZZAZIONE CHIMICO FISICA E MICROSTRUTTURALE



# Admaflex 130 DLP\_KmRosso

Admaflex 130 DLP 3D printer



## CARATTERISTICHE TECNICHE

- Tecnologia di stampa: Digital Light Processing;
- Sistema di trasporto dello slurry nell'area di stampa una pellicola trasparente denominata «foil»;
- Build platform: **96 x 54 mm**;
- Product height: **110 mm**;
- Risoluzione del layer: **50 µm**;
- Lunghezza d'onda fotopolimerizzazione slurry: 405 nm;
- Minima quantità di slurry necessaria alla stampa: **20cc**;
- Velocità max di stampa: 300 layer/h.



CERAMIC MATERIALS	PROPERTIES	APPLICATIONS
<b>Hydroxyapatite</b>	Biocompatible	Bone grafting Dental prosthetics and repair
<b>Silica - SiO2</b>	Chemical and mechanical leachability	High precision casting Refractories
<b>Zirconia - ZrO2</b>	Low thermal conductivity High electrical resistance High toughness	Extrusion dies Bearings Jewelry
<b>Alumina - Al2O3</b>	High hardness High electrical resistance Refractoriness	Electronics Medical implants Valves and pumps

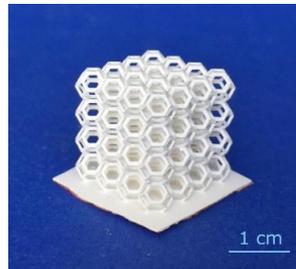
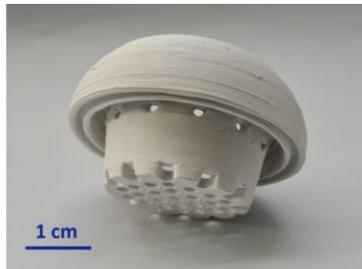
## TECHNICAL DATASHEET

	AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZRO <sub>2</sub>
Density (g/cm <sup>3</sup> )	3.9	6.06
Young's modulus (GPa)	360	210
Bending strength (MPa)	400	600-1000
Fracture toughness (MPa.m <sup>1/2</sup> )	3.5	6-9
Vickers hardness (HV)	1600 (HV30)	1200(HV30)
Thermal conductivity W/mK	30	2-3
Thermal Expansion coefficient 10-6/K	7-8	10
Electrical resistance Ω/m	1012	108

# Tecnologie AM per ceramici avanzati

## Prospettive future

- **Soluzioni sostenibili e competitive per la stampa 3D di ceramici avanzati**
  - Sviluppo di **nuove feedstock ceramiche** per DLP e LDM non disponibili sul mercato
  - **Progettazione DfAM** di componenti in ceramico avanzato
  - Sviluppo di **prototipi e dimostratori per testing in ambiente reale**
- **Esplorare nuovi ambiti applicativi** anche in collaborazione con aziende con l'obiettivo di introdurre i materiali ceramici avanzati laddove il loro impiego apporti dei vantaggi, quali ad esempio:
  - **Produzione di energia** (es. microturbine ceramiche, bruciatori, etc.)
  - **Fonderie** (es. anime ceramiche per investment casting)
  - **Automotive e aerospace** (es. componenti per alleggerimento strutturale, rinforzi ceramici per MMC, etc.)
  - **Medicale and dentale** (es. impianti endossei e corone dentali custom per la persona, etc.)



***federica.bezzi@enea.it***

*Laboratorio Tecnologie dei Materiali Faenza*

**Grazie per l'attenzione**

**ENEA SSPT-PROMAS-TEMAF**

***Responsabile scientifico Dr. Giuseppe Magnani - giuseppe.magnani@enea.it***

Via Ravennana, 186 - 48018 - Faenza (RA)

Tel. 0546 678583 - infofaenza@enea.it

<https://www.faenza.enea.it/>

