



Ricerca di Sistema elettrico

Studio e valutazione preliminare di tecniche di funzionalizzazione polveri per additive manufacturing

E. Ponticorvo, S. De Pasquale, M. Sarno



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO



Dipartimento di
Fisica E.R. Caianiello



Studio e valutazione preliminare di tecniche di funzionalizzazione polveri per additive manufacturing

Autori

E. Ponticorvo^b, S. De Pasquale^{a,b}, M. Sarno^{a,b}

^a Department of Physics "E.R. Caianiello" University of Salerno, via Giovanni Paolo II, 132 - 84084 Fisciano (SA)

^b Nano_Mates (Research Centre for Nanomaterials and Nanotechnology at the University of Salerno),
University of Salerno, via Giovanni Paolo II, 132 - 84084 Fisciano (SA)

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: Materiali di frontiera per usi energetici

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

Linea di attività: LA13 - Studio e valutazione preliminare di tecniche di funzionalizzazione polveri per AM

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia

Responsabile del Work package: Daniele Mirabile Gattia

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Studio e valutazione preliminare di tecniche di funzionalizzazione polveri per AM"

Responsabile scientifico ENEA: Sergio Galvagno

Responsabile scientifico Co-beneficiario: Prof.ssa Maria Sarno

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 TECNOLOGIE 3DP PER SISTEMI COMPOSITI A MATRICE POLIMERICA (PMC).....	5
2.1 MODELLAZIONE A DEPOSIZIONE DAL FUSO.....	6
2.2 SINTERIZZAZIONE LASER SELETTIVA.....	6
2.3 STEREOLITOGRAFIA.....	6
2.4 PRODUZIONE DI OGGETTI LAMINATI	6
2.5 STAMPA A GETTO D'INCHIOSTRO	7
2.6 SINTERIZZAZIONE LASER SELETTIVA (SLS)	8
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	10
3.1 LE POTENZIALITÀ DELLE NANOTECNOLOGIE NELLA PROGETTAZIONE E REALIZZAZIONE DI NANOMATERIALI	10
3.2 LE NANOPARTICELLE NELL'ADDITIVE MANUFACTURING	14
4 CONCLUSIONI.....	21
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	23
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	28

Sommario

L'additive manufacturing (AM) è un gruppo di tecnologie emergenti, di tipo bottom-up, in grado di rivoluzionare le strategie produttive più comuni, nonostante i vantaggi progettuali ed ambientali, l'adozione dell'AM come approccio principale per la realizzazione di componenti per l'uso finale è stata storicamente ostacolata dalla difficoltà di conferire le proprietà desiderate/necessarie ai materiali prodotti, come resistenza, conducibilità elettrica e termica e la trasparenza, tipicamente inferiori rispetto alle controparti prodotte in modo convenzionale. L'utilizzo di particolari rinforzi (metallici, ceramici, ...), nella forma di fibre, baffi, piastrine o particelle, è una valida strategia, oggetto di numerosi studi, per il superamento delle problematiche connesse ai composti polimerici consentendo la realizzazione di compositi completamente nuovi con proprietà uniche. Le nanotecnologie nei processi di sintesi offrono l'opportunità di realizzare nanostrutture dalle forme, dimensioni e morfologie qualsivoglia. In particolare, strutture core/shell, ed accoppiamenti di varia natura possono essere ottenuti modulando opportunamente le condizioni e le variabili di processo. Lo stato dell'arte ad oggi, suggerisce che la sintesi di nanostrutture core-shell aventi un nucleo costituito dal nanomateriale di interesse ed un guscio stampabile o funzionale per migliorare la dispersione delle nanostrutture può rappresentare una valida alternativa per migliorare le proprietà delle parti finali, aumentando la conducibilità elettrica e termica, la durezza e, allo stesso tempo, realizzando nanocompositi densi simili a parti stampate prive di nanostrutture.

1 Introduzione

L'additive manufacturing (AM) è un gruppo di tecnologie emergenti, di tipo bottom-up, in grado di rivoluzionare le strategie produttive più comuni, che prevedono per lo più l'asportazione del materiale dal "pieno", in quanto, partendo da un modello 3D, si realizzano oggetti tramite la "stampa", strato dopo strato, di varie lamine adiacenti che rappresenteranno le sezioni trasversali successive dell'oggetto finale. Negli ultimi tre decenni, vari gruppi di ricerca si sono concentrati sia sul miglioramento delle tecnologie più consolidate che sullo sviluppo di nuove tecniche e nuovi materiali. I metodi AM presentano diversi vantaggi rispetto alle tecniche più tradizionali, tra questi si annoverano: (i) l'ampia "libertà di progettazione", tramite tale approccio è possibile infatti realizzare strutture geometriche anche molto complesse in modo semplice e controllato; (ii) la possibilità di realizzare, nel medesimo oggetto, più parti funzionali adiacenti tra loro senza necessità di successivo montaggio; (iii) la notevole riduzione degli sprechi e l'uso minimo di sostanze chimiche pericolose (come i solventi per l'etching e la pulizia).

Nonostante i vantaggi progettuali ed ambientali, l'adozione dell'AM come approccio principale per la realizzazione di componenti per l'uso finale è stata storicamente ostacolata dalla difficoltà di conferire le proprietà desiderate/necessarie ai materiali prodotti, come resistenza, conducibilità elettrica e termica e la trasparenza, tipicamente inferiori rispetto alle controparti prodotte in modo convenzionale, a causa dell'anisotropia causata dall'approccio di realizzazione a strati. Inoltre, piccole differenze in termini di parametri di processo, e, in alcuni casi, anche di condizioni ambientali, possono portare a variazioni notevoli, in termini di proprietà, tra oggetti realizzati con strumentazioni diverse a partire dalla stessa tecnologia AM. Il superamento di queste problematiche richiede quindi progressi sia in termini di controllo del processo che nella scelta e realizzazione di materiali innovativi. La maggior parte dei materiali attualmente utilizzati dalle moderne tecniche di tipo AM sono a base di polimeri, che sono vantaggiosi grazie alle loro molteplici peculiarità: facilità di lavorazione, leggerezza, basso costo, durata e, spesso, duttilità. Tuttavia, rispetto ai metalli ed ai materiali ceramici, essi sono caratterizzati da resistenza e modulo elastico inferiori [1-3]. L'utilizzo di particolari rinforzi (metallici, ceramici, ...), nella forma di fibre, baffi, piastrine o particelle [4,5], è una valida strategia, oggetto di numerosi studi, per il superamento delle problematiche connesse ai composti polimerici consentendo la realizzazione di compositi completamente nuovi con proprietà uniche.

La linea di attività ha riguardato lo studio delle tecniche di funzionalizzazione di polveri per AM. Sono state considerate le polveri commerciali, in particolare metalli come il Titanio e le sue leghe, acciaio e rame, ma anche materiali ceramici come sostitutivi dei metalli. Partendo dall'analisi dei materiali per additive manufacturing esistenti in commercio sono state esaminate le esperienze di funzionalizzazione di polveri per AM esistenti in letteratura o mutuabili da applicazioni esistenti in campi simili. L'analisi è stata condotta allo scopo di conferire migliori proprietà alle polveri AM commerciali e/o preparate in laboratorio, quindi di migliorare le caratteristiche di processamento durante la stampa o di esaltare e conferire proprietà mirate. Quindi sono stati considerati processi di funzionalizzazione come la crescita di nanotubi o grafene, la creazione di shell polimerici o nanoparticelle metalliche o ceramiche allo scopo di migliorare la conducibilità elettrica, esaltare la compatibilità con una matrice (polimerica o ceramica), realizzare incapsulamenti o leghe per reazione in situ.

2 Tecnologie 3DP per sistemi compositi a matrice polimerica (PMC)

La produzione odierna in stampa 3D sta affrontando il fenomeno dell'utilizzo di opportunità di stampa multimateriale, in cui aspetti fondamentali sono la deposizione progettata di diversi materiali e l'utilizzo di materiali compositi pre-miscelati e contenenti diversi tipi di filler. Le scelte in relazione al composito dipendono generalmente dal tipo di stampa selezionato. Entrambi gli approcci sono comunque in grado di fornire proprietà fisico-chimiche uniche per i materiali risultanti. In particolare, il settore della stampa dei compositi è caratterizzato da tecnologie superiori e sistemi di materiali con un immenso potenziale,

convenienza, semplicità e vantaggi non sempre totalmente prevedibili. La **Tabella 1** raccoglie le recenti applicazioni dei sistemi a stampa tridimensionale (3DP), utilizzando sistemi compositi a matrice polimerica (PMC), con riferimento alle diverse applicazioni e pensando agli utenti finali.

2.1 Modellazione a deposizione dal fuso

La modellazione a deposizione dal fuso (FDM) è uno dei sistemi a 3DP più utilizzati, ampiamente considerato dalla maggior parte dei ricercatori del settore in tutto il mondo. Le statistiche riportate in Parandoush e Lin [6] hanno evidenziato che i sistemi commerciali FDM detenevano il 41,5% della quota di mercato, con un totale di 15.000 macchine vendute fino alla fine del 2019. Tuttavia, oggi è quasi impossibile quantificare le vendite dei sistemi FDM, questo a valle dello sdoganamento della tecnologia, che precedentemente era detenuta da Stratasys Inc, in quanto diverse aziende hanno avviato la produzione di stampanti economiche. Tecnicamente, la FDM segue il principio dell'estrusione, come discusso in moltissime pubblicazioni [7-11]. Inoltre, gli elementi chiave della FDM [12] e dei parametri di processo sono evidenziati da altri [13-15]. Mentre tradizionalmente la FDM era adatta solo per materiali termoplastici puri, al giorno d'oggi, sono utilizzabili e disponibili in commercio anche materie prime rinforzate. Del resto, spesso, nel caso di materiali compositi, questi sono ottenuti attraverso processi di lavorazione autonomi e presentano caratteristiche e proprietà molto differenziate [16]. Diversi riferimenti di letteratura, poi, contengono informazioni su aspetti tecnologici, schemi sperimentali, materiali e applicazioni [6,16,17].

2.2 Sinterizzazione laser selettiva

La sinterizzazione laser selettiva (SLS) è un processo 3DP nel quale le particelle di polvere polimerica vengono fuse con l'aiuto di un laser ad alta potenza [18,19]. Come gli altri tipi di tecnologie 3DP, il laser fonde la polvere polimerica in determinati punti per ogni strato specificato dal disegno [20]. Nella stampa SLS, la qualità della stampa dipende dalle condizioni di processo, in particolare dalla potenza del laser e dalla velocità di scansione [21,22]. La procedura di lavoro della SLS è ben spiegata in Mazzoli [23]. Drummer et al. [24] e Schmid et al. [25] discutono invece la diverse classi di polimeri disponibili per il processo SLS. Soprattutto nell'ingegneria biomedica, la possibilità dell'SLS sono enormi [26-31]. Inoltre, i materiali compositi così come i PMC sono adatti anche per l'elaborazione di SLS [32-35]. In Bourell et al. [36] e Singh et al. [37], gli autori discutono nel dettaglio i vari aspetti legati ai processi SLS.

2.3 Stereolitografia

Rispetto ad altri sistemi 3DP, la stereolitografia (SL) ha un vantaggio in quanto possiede una risoluzione relativamente elevata e può creare un canale polimerico meccanicamente stabile e impermeabile usando come materia prima una resina fotopolimerizzabile liquida [38], per essere curata da una luce UV [39]. Come menzionato in Bártolo e Gibson [40], le applicazioni di 3DP, ancora una volta, sono diffuse in una moltitudine di settori, tra cui l'industria della moda, l'industria automobilistica e aerospaziale, la biomedica, e la costruzione. In effetti, la SL ha dimostrato di essere un processo additivo veloce, stabile, senza maschera e strato per strato, con una significativa capacità di costruire strutture veramente tridimensionali, microscopiche e microscala e mesoscale leggere [41]. La SL, come la SLS, ha un notevole raggio d'azione per le applicazioni biomediche in quanto può utilizzare sia polimeri naturali che sintetici [42]. Tuttavia, un aspetto da curare è la conservazione della degradabilità e delle proprietà meccaniche dei polimeri utilizzati. Kalsoom et al [17] e Parandoush e Lin [6] hanno messo in evidenza i materiali avanzati e le applicazioni possibili per la SL. Allo stesso tempo, una quantità notevole di letteratura cita i problemi intrinseci della tecnologia SL [43-47].

2.4 Produzione di oggetti laminati

L'ultimo sistema anche piuttosto popolare di 3DP è noto come produzione di oggetti laminati (LOM), che principalmente è utilizzato per la produzione di prototipi con l'ausilio di carta, film e fogli polimerici, e laminati metallici come materia prima [48-50]. L'uso di diverse combinazioni di materie prime consente di ottenere migliori proprietà meccaniche [51]. La stampa basata sulla LOM è suddivisa in tre fasi principali,

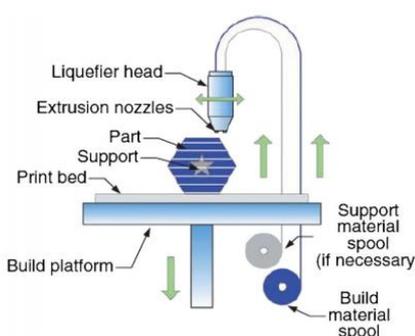
tra cui unione di adesione, bloccaggio e saldatura a ultrasuoni [51]. Pertanto, questo approccio rappresenta un compromesso tra le strategie di produzione additiva e sottrattiva nella costruzione di strutture tridimensionali. Come nella FDM, anche nella LOM, la fabbricazione di filamenti compositi rinforzati con fibre e laminati sono richiesti come pre-step prima della stampa [52].

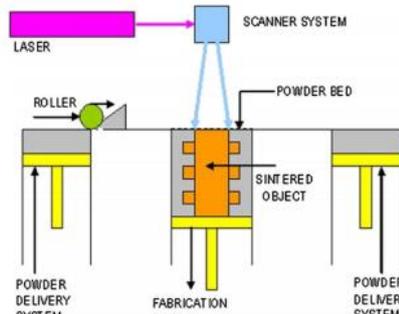
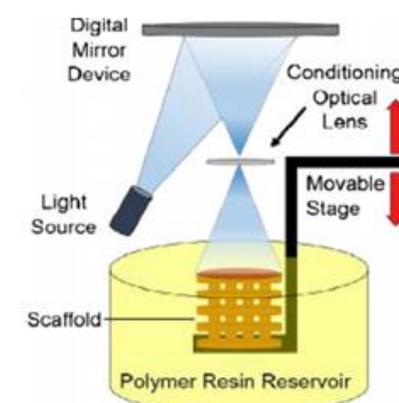
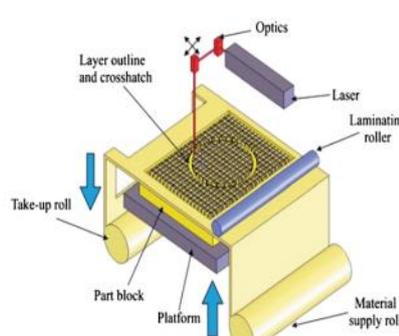
2.5 Stampa a getto d'inchiostro

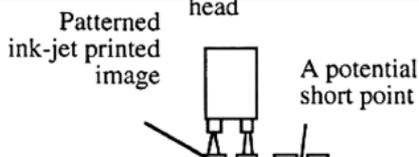
La stampa a getto d'inchiostro è diversa dalle altre tecnologie 3DP non solo per l'alta risoluzione, ma anche perché consente il drop-on-demand dei vari tipi di materie prime come idrogel, bio-inchiostri, polimeri liquidi, soluzioni metalliche e ceramiche [53,54]. Oltre alle interfacce conduttive, che sono state utilizzate ampiamente con la stampa a getto d'inchiostro, questa tecnologia di stampa è stata usata anche per la costruzione di dispositivi biomedici, sensori, dispositivi elettrici, ecc. [53-56]. Oltre a queste, numerose altre applicazioni sono state evidenziate da De Gans et al [57] e Singh et al [58]. Soprattutto negli ultimi anni, è stata ampiamente studiata [59,60] la fabbricazione di piste conduttive anche con elevata risoluzione mediante metodi di stampa a getto d'inchiostro. Inoltre, numerosi ricercatori hanno studiato la produzione di sostanze emettitrici di luce [61, 62] e dispositivi elettricamente attivi [63-65] utilizzando la stampa a getto d'inchiostro.

Come discusso in precedenza, esiste una vasta gamma di applicazioni industriali che funge da catalizzatore per la comunità interessata nella direzione di continui e sempre più diretti sforzi di ricerca. La **Tabella 2** evidenzia le attuali applicazioni industriali o scientifiche dei PMC basati sulla 3DP.

Tabella 1 Descrizione delle recenti tendenze per le varie applicazioni dei PMC nella stampa 3D

Schema della Tecnologia	Matrice Termoplastica/ Termodurente	Filler	Applicazione	Ref.
Modellazione a deposizione fusa (FDM)				
 <p>[65]</p>	Termoplastica (PLA)	Bronzo	Strutturale	16
	Termodurente (EVA)	Grafite	Elettrica	18
	Termoplastica (ABS)	Rame/Ferro	Termica	19
	Termoplastica (PCL)	HAP	Biomedicale	21
	Termoplastica (ABS)	Grafene	Strutturale e termica	22
	Termoplastica (ABS)	Fibra carbonio	Cuscinetto di carico	24
	Termoplastica (PLA)	Grafite	Elettrica e termica	25
	Termoplastica (PLA)	Grafene	biomedicale	26
	Termoplastica (PCL)	Vetro bioattivo	biomedicale	27
	Termoplastica (miscela PLA/PEG)	Titanio vetro	biomedicale	28
	Termoplastica (PCL)	Fosfato di β -tri-calcio	biomedicale	29, 30
	Termoplastica (ABS)	Montmorillonite	Strutturale e termica	31
	Termoplastica (PLA)	MCNT	Elettrica	32
	Termoplastica (PPR)	Ossido di	Elettrica	33

		grafene			
2.6 Sinterizzazione laser selettiva (SLS)					
 <p>[23]</p>	Termoplastica (PA-12)	Nanofibre di carbonio	meccanica	57	
			Carbon black	meccanica	58
	Termoplastica (PA-11)	Silice	meccanica	59	
	Termoplastica (PCL)	Idrossiapatite	biomedicale	60	
	Termoplastica (PE)	Idrossiapatite	biomedicale	61	
	Termoplastica (PA)	Perle di vetro	biomedicale	62	
	Termoplastica (PA-12)	Fibre di carbonio	meccanica	64	
Stereolitografia (SL)					
 <p>[42]</p>	Termoplastiche (Acrilato e metacrilato)	Zirconia stabilizzata con ittria	biomedicale	67	
	Termodurente (Resina acrilata)	Biovetro 45S5	biomedicale	68	
	Termodurente ((Polyamic (SPR-212))	SiOC e SiC	meccanica	69	
	Termodurente (oligomeri metacrilato)	Nitrato di boro	biomedicale	70	
	Termoplastica (PMMA)	Urea, resorcinolo e cloruro d'ammonio	Materiale Intelligenti	71	
	Termodurente ((Envision-TEC))	Grafene	elettriche	72	
Produzione di oggetti laminati (LOM)					
 <p>[51]</p>	Termodurente (epossidica)	Fibra di vetro	meccanica	73	
	Termodurente (film di PI)	Grafene	Energia ed elettronica	74	
Stampa a getto d'inchiostro					
Inkjet head	Termodurente (Poli-iso-	Quantum dots	Elettriche	75	



[62]	butilene)			
	Termoindurente (PVA)	Nanocristalli di CdTe	Elettriche	76
	Termoindurente (Poliacrilato)	Nanoparticelle di allumina	meccanica	77
	Termoindurente (Polianilina)	grafene	Elettriche	78
	Termoplastica (poli(2-metossianilina-5-acido sulfonico)	Nanotubi di carbonio a parete singola	Elettriche	79

Tabella 2 Applicazioni dei PMC basati sulla stampa 3D nell'era attuale

Applicazione	Sistema del materiale	3DP usato	Risultati chiave	Ref.
Dispositivi intelligenti	TangoBlack+ e fibre polimeriche a memoria di forma	FDM	Alla luce dei vantaggi di una facile fabbricazione e dell'effetto memoria multiforme controllabile, le strutture polimeriche a memoria di forma stampata hanno grande potenziale nel settore biomedicale	80
	Oligomeri di poliuretano acrilato, reattivi diluenti, fotoiniziatore, modificatore di reologia e piastrine di allumina	Scrittura diretta dell'inchiostro	Lo spazio di progettazione 5D coperto dalla piattaforma multi-materiale di stampa 3D magneticamente assistita ha dato luci per la produzione di materiali eterogenei funzionali	81
	Polietilenglicole diacrilato e Nanoparticella di titanato di bario	Stampa ottica 3D	I compositi con un carico del 10% in peso di nanoparticelle di titanato di bario chimicamente modificate hanno mostrato coefficienti piezoelettrici di ~40 pC/N	82
	Polimorfo e carbon black	FDM	Il sistema "materiale sviluppato e FDM non modificato" è stato trovato adatto alla stampa di sensori elettronici in grado di rilevare la flessione meccanica e le variazioni di capacità	83
Energia	ABS/Grafene	Stampante 3D HOF1 - X1	Il coefficiente termico lineare dei compositi era inferiore a 75 ppm °C ⁻¹ dalla stanza alla temperatura di transizione vetrosa, rendendolo cruciale per costruire un piccolo stress termico	84
Biomedicale	Polimero PLGA con β-tri-calcio fosfato	TheriForm	Gli scaffold sviluppati avevano percentuali più elevate di nuova area ossea rispetto ai difetti di controllo non riempiti	85
	PLA, cera e	Stampante	Sono stati prodotti	86

	polisolfonammide	3D Modello Maker II	scaffold in PLA sviluppati con architetture interne complesse che simulano l'osso trabecolare umano	
--	------------------	---------------------	---	--

3 Descrizione delle attività svolte e risultati

3.1 Le potenzialità delle nanotecnologie nella progettazione e realizzazione di nanomateriali

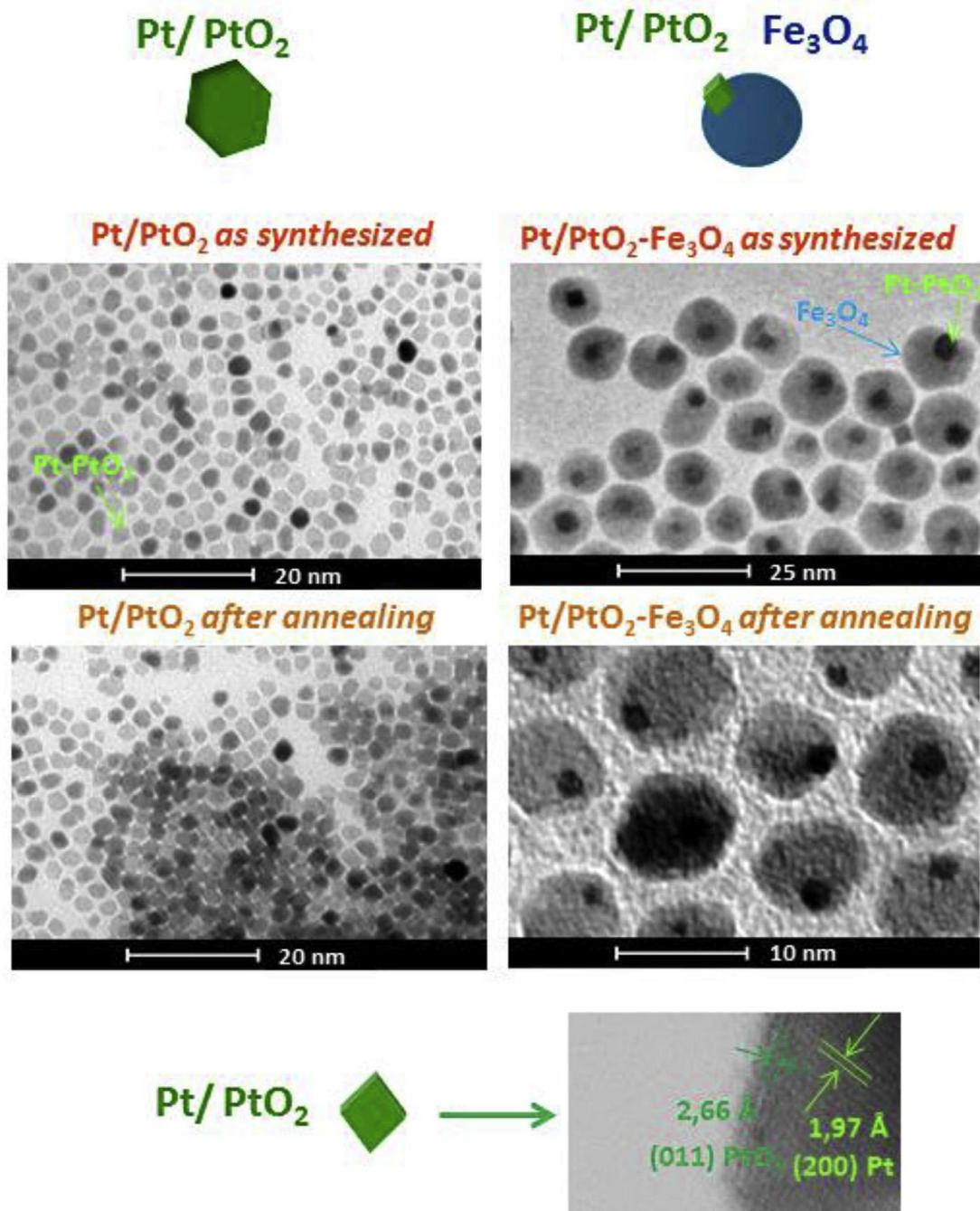


Figura 1 Immagini TEM di Pt/PtO₂ e Pt/PtO₂-Fe₃O₃ [87].

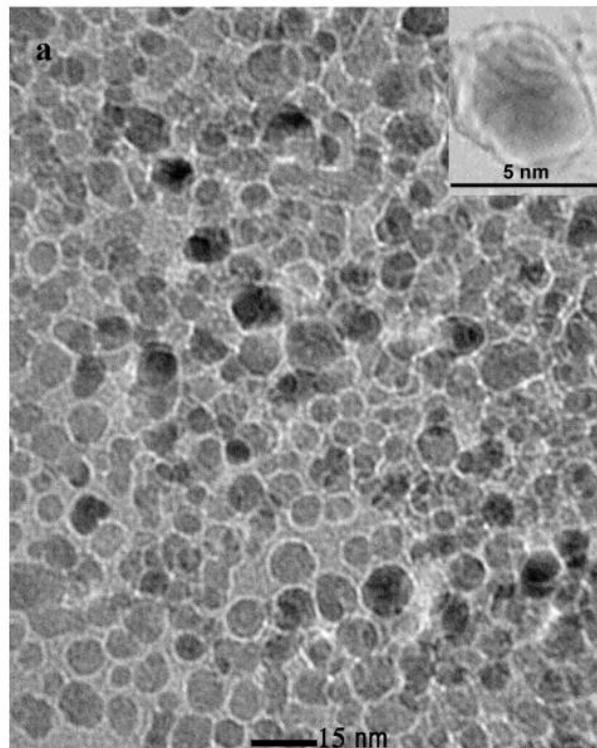


Figura 2 Immagini TEM di nanoparticelle costituite dalla lega FeCo ricoperte da pochi strati di grafene [88].

Le nanoparticelle metalliche sono di grande interesse per i ricercatori grazie alle loro proprietà ottiche, termiche ed elettrochimiche, che dipendono in modo significativo dalle loro dimensioni. Esse possono assumere differenti morfologie (sfere, cubi, barre,...) a seconda del processo di preparazione, possono inoltre presentare arrangiamenti differenti ed opportune strutture gerarchiche. La Figura 1 (a) mostra, ad esempio, delle fotografie al microscopio elettronico a trasmissione (TEM) di nanoparticelle quasi cubiche di Pt/PtO₂ e Pt/PtO₂ supportate su nano-sfere di Fe₃O₄ sintetizzate con metodo di riduzione chimica a partire dal cloruro di ferro in presenza di tensioattivi in octadecene [87]. I moderni sviluppi nel campo delle nanotecnologie hanno consentito inoltre lo sviluppo di processi che consentissero la preparazione di particelle di dimensioni piccolissime ricoperte da opportuni strati funzionali (grafene, MoS₂, ...), l'immagine 2 mostra infatti nanoparticelle di FeCo ricoperte da pochi strati di grafene realizzate tramite deposizione chimica catalitica da fase vapore (CCVD) [88].

I diversi approcci di realizzazione consentono di ottenere nanoparticelle con morfologie desiderate e, soprattutto, con opportune funzionalizzazioni che consentono la dispersione delle stesse in mezzi organici, acquosi, etc. dipendentemente dall'utilizzo finale delle stesse. Particolari approcci di tipo "wet chemistry" portano alla realizzazione di nanoparticelle altamente stabili in mezzi organici grazie alla presenza di tensioattivi sulla loro superficie. In tale contesto è interessante parlare di nanoparticelle di Cu realizzate in direttamente in olii, nello specifico waste cooking oil, in presenza di tensioattivi ed agenti riducenti, ossia acido oleico ed esadecandiolo. Nella Figura 3 si riportano delle immagini al microscopio elettronico a scansione e a trasmissione delle nanoparticelle menzionate. Le nanoparticelle così preparate sono state caratterizzate tramite nanoparticle tracking analysis (NTA) ed i risultati sono mostrati in Figura 4.

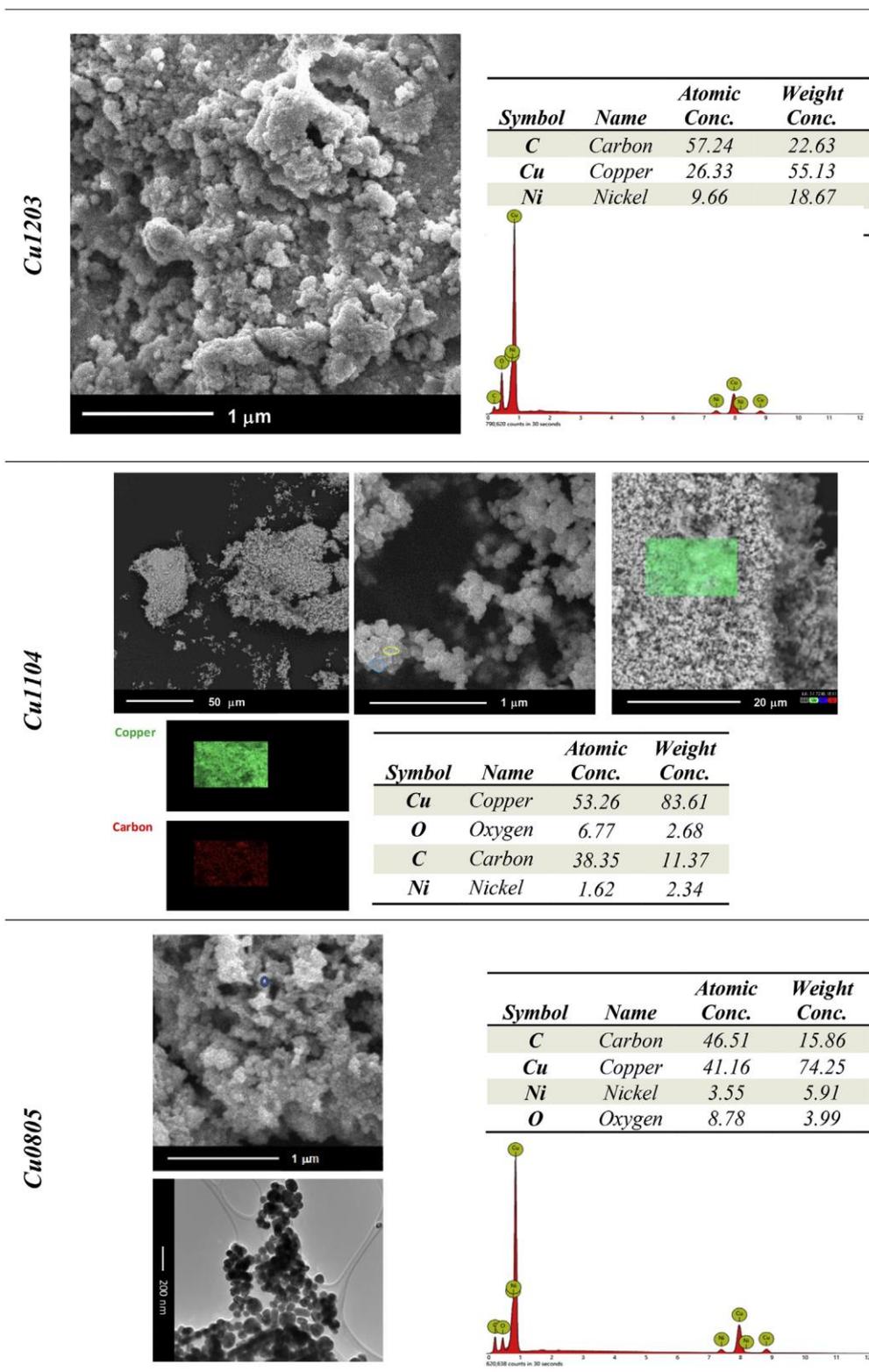


Figura 3 Immagini SEM e TEM di nanoparticelle di Cu realizzate in mezzi oleosi a diverse concentrazioni di precursori, agenti riducenti, olio e tensioattivi [89].

Sempre nell’ambito di strutture realizzate ad hoc è interessante citare le nanoparticelle di carburo di silicio (SiC) ricoperte da pochi strati di grafene, tali nanoparticelle hanno mostrato eccellenti proprietà elettriche e ottime prospettive in termini di dispersione, in quanto ricoperte da materiale carbonioso. Un’immagine TEM di tali nanoparticelle è riportata nella Figura 5, nella quale sono evidenti i bordi dei foglietti di grafene che ricoprono le nanostrutture a formare una configurazione di tipo *core-shell*.

Molto promettente sono anche i materiali ceramici, come ad esempio la TiO_2 , che offre molteplici potenzialità, in primo luogo risulta ricoperta da gruppi ossidrilici che permetterebbero una facile dispersione in mezzi polari o il facile ancoraggio di opportune catene funzionali, si prestano bene ad applicazioni di tipo energetico e possono essere facilmente sintetizzate tramite approcci totalmente green che necessitano di pochissimi composti chimici e condizioni di preparazione non estreme. In tale contesto sono molto interessanti gli studi che hanno riguardato la crescita di nanoparticelle di TiO_2 in template naturali (bucce d'uva, cipolla, pomodoro, etc.). Nella Figura 6 si riporta un'immagine TEM di nanoparticelle di TiO_2 preparate in bucce d'uva, utilizzate come template naturale.

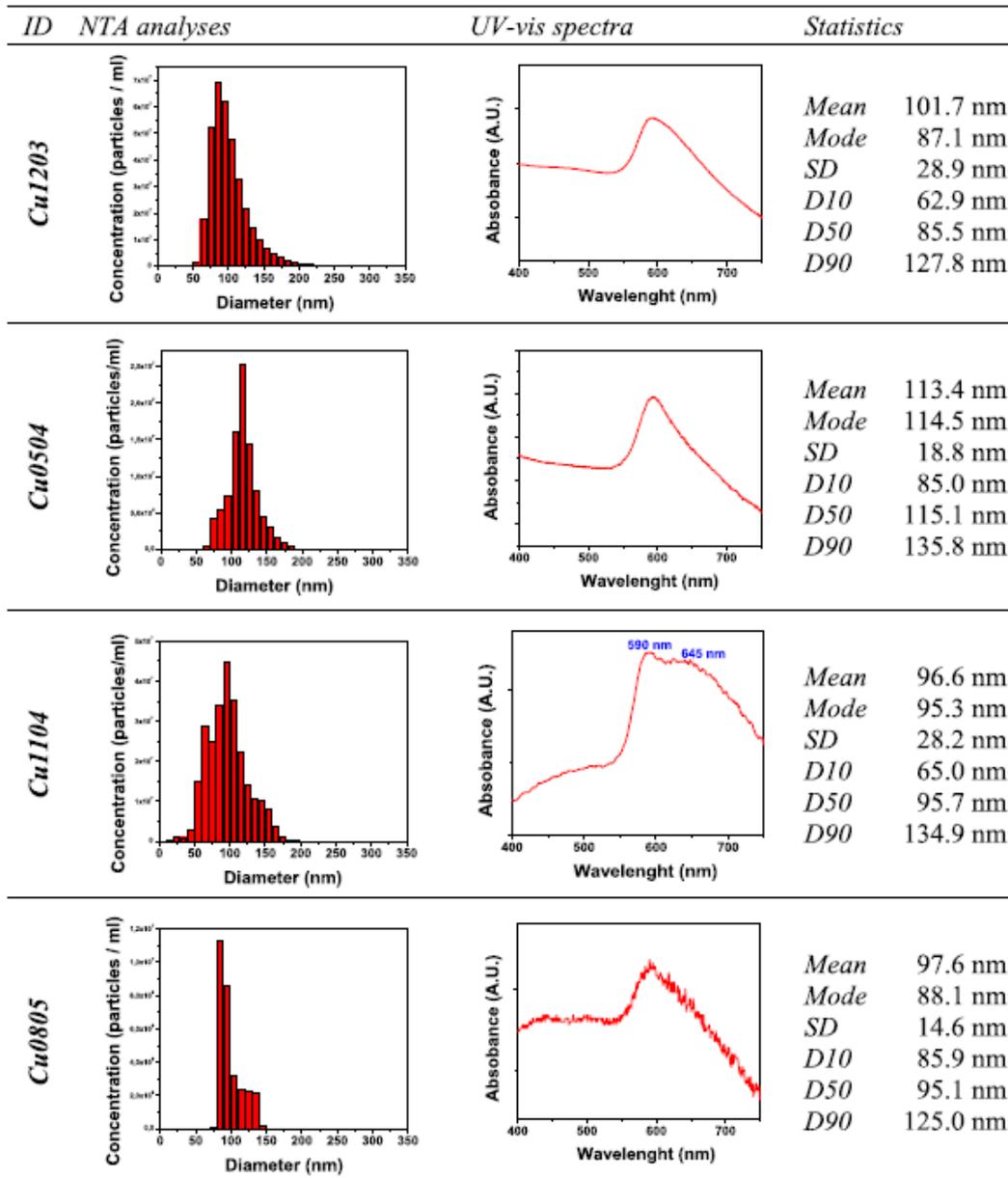


Figura 4 Analisi NTA di nanoparticelle di Cu realizzate in mezzi oleosi a diverse concentrazioni di precursori, agenti riducenti, olio e tensioattivi [89].

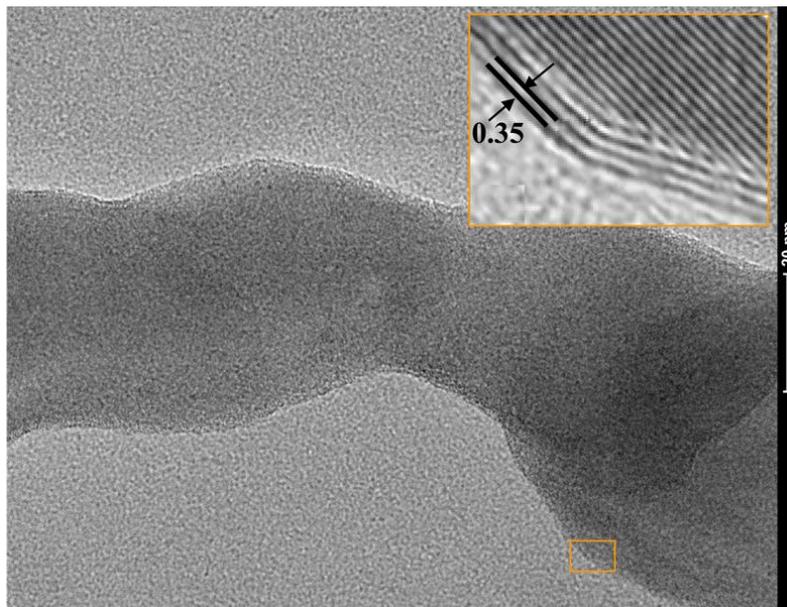


Figura 5 Immagine TEM di nanostrutture a base di carburo di silicio, sono evidenti i piani dei foglietti di grafene che ricoprono il materiale.

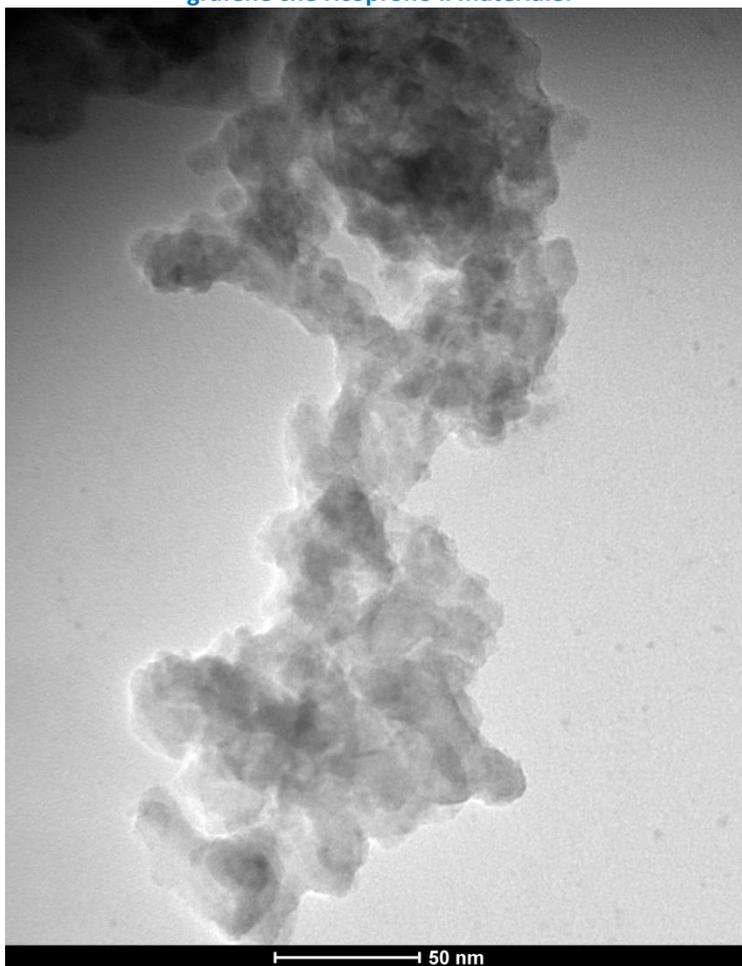


Figura 6 Immagine TEM di nanoparticelle di TiO₂.

3.2 Le nanoparticelle nell'additive manufacturing

In particolare, recentemente, le nanoparticelle metalliche sono state utilizzate allo scopo di migliorare le caratteristiche in termini di sinterizzazione per la creazione di nuovi materiali stampabili tramite AM. La nanostruttura ha un effetto termodinamico sulla sinterizzazione: la temperatura di fusione delle nanoparticelle metalliche può infatti essere ridotta anche fino a 900 °C (ad es. La temperatura di fusione dell'oro è di 1063 °C, mentre la temperatura di fusione di nanoparticelle d'oro con diametro medio di 2 nm è 130 °C) [90]. Ciò consente di poter lavorare tali materiali a temperature più basse di processo, consentendo risparmi in termini energetici e miglioramenti qualitativi del prodotto finale. Uno dei primi studi sull'utilizzo di nanoparticelle metalliche nell'ambito dell'AM è di Crane et al. (2006) [91]. In particolare, sono state impiegate nanoparticelle di ferro con diametro di 7-10 nm per migliorare appunto la temperatura di sinterizzazione delle parti in acciaio create tramite stampa 3D. Per tali studi è stato testato utilizzando semplici barre di prova prodotte tramite 3DP con stampi di allumina. I materiali sono stati prodotti alla temperatura di 1000 °C per un tempo di 30 minuti. Per l'incorporazione delle nanostrutture sono stati valutati diversi approcci, così come molteplici sono stati i parametri esplorati: la velocità e la tipologia di *drying* (essiccazione sotto campo magnetico,...) e, ad esempio, l'uso di nanoparticelle ossidate e non ossidate. Si è riscontrato che l'aggiunta di un nano-legante alle parti stampate consente di ridurre la deflessione e il ritiro. La Figura 7 mostra il confronto tra due superfici stampate, aventi o meno nanoparticelle di ferro, in termini di deformazione da scorrimento durante la sinterizzazione. L'inflessione e lo *shrinkage* della superficie trattata con nanomateriali hanno mostrato una riduzione del 95 e del 60 %, rispettivamente. Crane et al. suggeriscono che tali miglioramenti sono imputabili all'allargamento dei legami tra le particelle più grandi ed alla vulcanizzazione delle fessure formate dopo il processo di sinterizzazione, dovuti all'introduzione dei nanomateriali con funzione di binder.

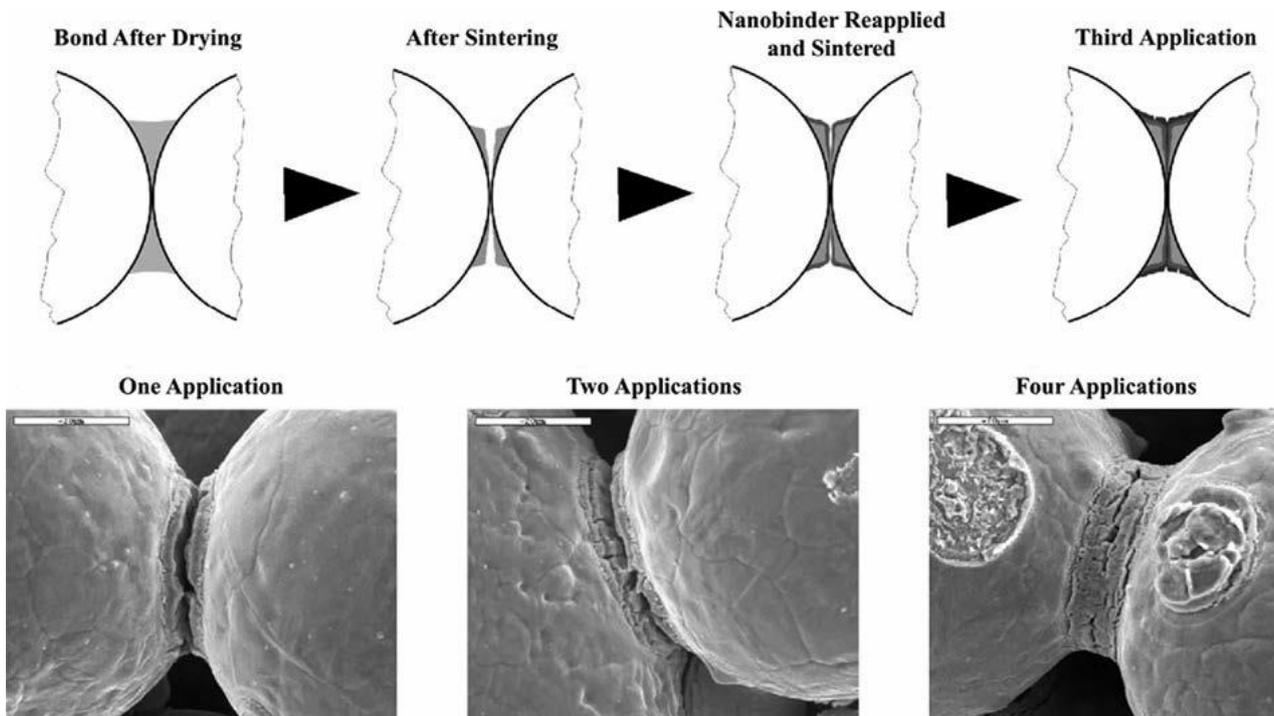


Figura 7 Illustrazione schematica della riparazione del legame mediante l'applicazione multipla di nanobinder ed immagini dei legami, sinterizzati a 700 °C, di campioni sottoposti ad un numero diverso di applicazioni di nanobinder ed essiccati tramite campo magnetico [91].

Nello studio di Bai et al. (2007) [92] è stata realizzata una nanosospensione d'argento da utilizzare nella stampa 3D additivando direttamente le nanoparticelle d'argento (~ 30 nm) nella soluzione legante. Con tale approccio, per i materiali stampati tramite *inkjet printing*, sono state dimostrate nette riduzioni della

temperatura di sinterizzazione ($T=300^{\circ}\text{C}$), della distorsione e dello *shrinkage* rispetto ai materiali stampati senza la presenza delle nanoparticelle.

L'uso di una nanosospensione altamente concentrata (~ 70 wt. %) in nanoparticelle di Ag, per la lavorazione di microelettrodi flessibili mediante stampa omnidirezionale con l'utilizzo di appositi ugelli, è stato esplorato in un lavoro di Ahn et al. (2009) [93] (Figura 8). In tale lavoro scientifico sono stati preparati degli inchiostri da adottare nella tecnologia AM attraverso un approccio a più fasi: è stato considerato un sistema acquoso contenente nitrato d'argento utilizzato come precursore, acido acrilico (PAA) come *capping agent* e dietanolamina come agente riducente. I componenti sono stati prima miscelati a condizioni ambientali al fine di creare nanoparticelle d'argento molto piccole (~ 5 nm). Queste poi, ricoperte in PAA, sono state fatte accrescere riscaldando la soluzione a 60°C . Successivamente è stato aggiunto un solvente meno affine alle nanoparticelle ricoperte in PAA, ossia etanolo, per indurre una rapida coagulazione delle stesse. Successivamente, l'inchiostro è stato centrifugato per ottenere un precipitato solido concentrato. In seguito alla preparazione di numerosi inchiostri sono state valutate ottime performance, in termini di comportamento del flusso attraverso piccoli ugelli e di resistività, per materiali aventi un carico di solido compreso tra il 70 - 85% in peso e particelle con dimensione media di 20 nm.

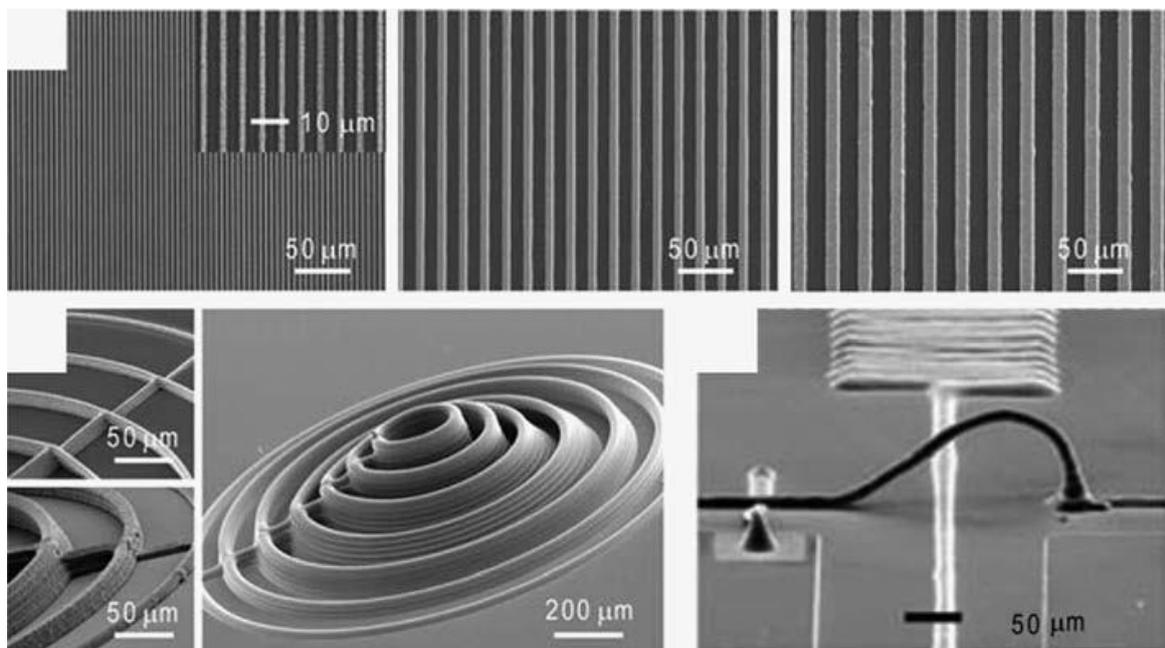


Figura 8 Immagini SEM di microelettrodi d'argento modellati con ugelli di dimensioni differenti (riga superiore da sinistra verso destra 1nm, 5 nm e 10 nm). Nella riga inferiore sono mostrate delle immagini SEM di microelettrodi multilayer modellati con ugelli di dimensioni differenti (5nm, 10 nm e 30 nm). In basso a destra è mostrato un arco d'argento di interconnessione stampato su una giunzione dell'elettrodo [93].

Nello studio di Ahn et al. sono stati stimati la resistività elettrica e gli effetti della flessione meccanica sulle prestazioni elettriche dei microelettrodi fabbricati: è stata valutata una diminuzione della resistività elettrica all'aumentare della temperatura di *annealing*, con un valore vicino al valore dell'argento in bulk per materiali sottoposti ad *annealing* a 250°C . I microelettrodi stampati hanno mostrato una buona risposta elettrica dopo almeno 750 cicli di flessione. Tali studi hanno dimostrato efficacemente che miscele con nanoparticelle metalliche ad alta concentrazione sono materiali promettenti per la fabbricazione di microelettrodi e microconnettori, che potrebbero trovare ampio uso in microelettronica, celle solari, batterie, ecc.

Athreya et al. [94] hanno studiato la polvere di carbon black miscelata con di nylon-12 per applicazioni di laser sintering (LS) (Figura 9). Sebbene siano stati notati peggioramenti, in termini di modulo di flessione, nei compositi preparati rispetto al polimero tal quale, probabilmente dovuti al fatto che alcune particelle non hanno avuto abbastanza energia durante il processo di sinterizzazione e quindi sono rimaste disgregate nei compositi finali, la conduttività elettrica delle parti preparate è risultata essere di ben cinque ordini di grandezza superiore rispetto al nylon-12 non additivato. I risultati interessanti di questo studio hanno riguardato anche la dispersione delle particelle di carbon black nel nanocomposito: è stato dimostrato che l'approccio LS ha portato alla formazione di grandi agglomerati di carbon black all'interno del polimero, mentre i materiali preparati tramite stampaggio ad estrusione si sono presentati ben omogenei con particelle uniformemente distribuite.

Sempre nell'ambito di materiali carboniosi, nell'analisi di Lao et al. [95] sono stati studiati nanotubi di carbonio a pareti multiple (MWCNT) miscelati con poliammide-11. I compositi sono stati preparati mediante stampa ad iniezione e ne sono state valutate le proprietà meccaniche e termiche. I parametri quali resistenza a trazione e il modulo di Young sono risultati essere maggiori all'aumentare del carico di MWCNT, con una diminuzione dell'allungamento a rottura. L'analisi termo-gravimetrica ha dimostrato inoltre una migliore stabilità termica dei compositi preparati, in particolare è stato valutato un significativo aumento della temperatura di decomposizione (da 439 °C a 488°C) per il composito con un carico del 7 wt.%.

Sempre nell'ambito dei materiali carboniosi, Shofner et al. [96,97] hanno studiato le proprietà fisiche di compositi rinforzati con carbonio, processati mediante *fused filament fabrication* (FFF). Le nanofibre di carbonio e i nanotubi di carbonio sono stati aggiunti al copolimero di acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS) e miscelati usando un miscelatore del tipo Banbury, per il processo è stato utilizzato un ugello da 0,6 mm. I risultati hanno mostrato che le nanofibre di carbonio e i nanotubi si sono distribuiti uniformemente nella matrice di ABS ed allineati rispetto alla direzione dell'estrusione. I nanocompositi preparati hanno mostrato performance migliorate in termini di resistenza a trazione e modulo di Young rispetto all'ABS non caricato. Tra le nanofibre e i nanotubi le caratteristiche migliori si sono viste per il composito additivato con nanotubi: aumento del 31 % della resistenza alla trazione e aumento del 93 % del modulo di Young rispetto al copolimero puro.

I materiali ceramici sono generalmente materiali inorganici non metallici come ossidi, carburi e nitruri. Come nel caso delle nanoparticelle metalliche, parametri morfologici come ad esempio la dimensione delle nanoparticelle ceramiche svolgono un ruolo cruciale soprattutto per quanto riguarda le proprietà di stabilità termica. Alcuni materiali ceramici come la SiO_2 e o la TiO_2 mostrano proprietà semiconduttive. Un semiconduttore è un materiale con conduttività elettrica tra un conduttore e un isolante. Tra le nanoparticelle semiconduttrici ampiamente studiate si annoverano i calcogenuri di cadmio [98-100]. Questi materiali hanno trovato applicazione per la realizzazione di dispositivi optoelettronici [101], celle solari [102], bio-imaging [103] ed etichettatura [104].

La silice colloidale è stata ampiamente utilizzata come legante in 3DP [105]. Tuttavia, si tratta di studi preliminari con particelle di dimensioni micrometriche o non ben specificate.

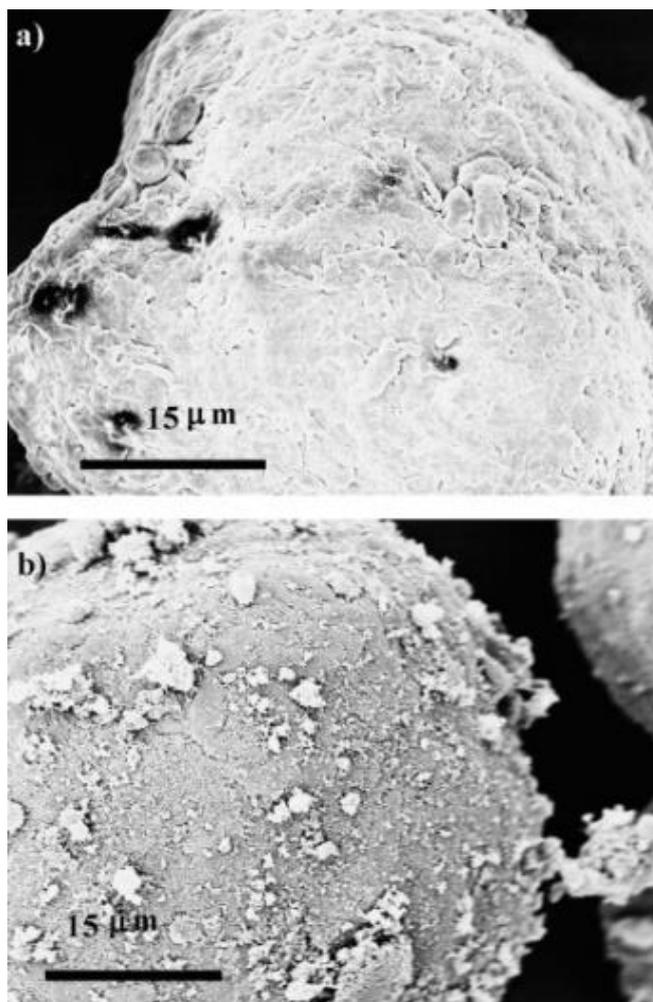


Figura 9 Immagini SEM di (a) polvere di Nylon-12 e (b) polvere di Nylon-12 miscelata con carbon black [94].

Il NYLON-11 caricato con nanoparticelle di silice è stato utilizzato in LS per la realizzazione di compositi in materiale funzionalizzato [74]. I test meccanici condotti su tali materiali hanno dimostrato che con l'aumento del carico di silice, le parti diventano più rigide (maggiore modulo di elasticità), ma anche più fragili (con una diminuzione del carico di rottura). Si prevede che esista una composizione critica in cui queste caratteristiche invertano tali tendenze. Le nanoparticelle di Al_2O_3 [106] sono state utilizzate in combinazione con il polistirene per applicazioni di tipo LS. Sono state studiate tre composizioni: polistirene puro, miscela di Al_2O_3 /polistirene e strutture core-shell Al_2O_3 /polistirene, queste ultime hanno portato alla formazione di una struttura compatta con dispersione uniforme delle nanoparticelle nella matrice, mentre con la miscela di Al_2O_3 /polistirene è stata realizzata una superficie altamente porosa con numerosi vuoti e difetti strutturali dovuti all'aggregazione delle particelle nella matrice polimerica. Anche le proprietà meccaniche sono risultate essere nettamente migliori per i campioni realizzati a partire da morfologia di tipo core-shell.

L'incorporazione di nanomateriali modifica significativamente le condizioni di lavorazione durante l'AM [108]. Ad esempio, per quanto riguarda la stereolitografia (SL) di nanocompositi, è necessario scegliere opportunamente nanomateriali adatti per la data lunghezza d'onda della sorgente di luce UV. La *cure depth* della SL è infatti fortemente influenzata dalla presenza di nanomateriali additivati al polimero a causa della loro capacità di assorbire o rifrarre la luce UV. In tale contesto è necessario, quindi, caratterizzare le sospensioni di tali nanocompositi per valutare come i profili di *cure depth* e *cure shape* sono influenzati

dalla presenza di nanomateriali a differenti lunghezze d'onda UV. Anche i processi di estrusione e di 3D printing sono influenzati significativamente dall'incorporazione di nanomateriali. Uno dei problemi principali è il possibile intasamento degli ugelli quando si utilizzano carichi elevati di nanomateriali. Ciò è dovuto sia alla formazione di aggregati all'interno del materiale da stampare sia all'aumento della viscosità della sospensione.

Recentemente sono stati esplorati innovativi sistemi elettrochimici 3D, con particolare attenzione all'utilizzo di strutture metalliche stampate per applicazioni come supercondensatori [108,109] e dispositivi microfluidici [110-112].

In particolare, è stata riportata la metodologia di stampa 3D chiamata Selective Laser Melting (SLM) per la realizzazione di elettrodi 3D, a base di Ti_6Al_4V , interdigitati [108]. Questo processo prevede l'utilizzo di un laser ad alta potenza per fondere in modo incrementale strati sottili di polvere metallica al fine di realizzare una struttura 3D. Si tratta di un approccio più semplice ed economico per produrre micro/macro-strutture, rispetto al metodo litografico. Lo studio riportato [108] ha inoltre previsto l'elettrodeposizione di polipirrolo, in quanto materiale elettroattivo (Figura 10). Dopo la realizzazione della struttura, a base di Ti, tramite SLM e il successivo ricoprimento con polipirrolo, il dispositivo realizzato è stato immerso in una soluzione di $PVA-H_3PO_4$ per 2 h sotto vuoto a temperatura ambiente, al fine di caricarlo di elettrolita, ed infine essiccato per 12 h. Il dispositivo così realizzato ha mostrato le seguenti performance: capacità volumetrica di $2.4 F/cm^3$, densità di energia pari a $213 Wh/m^3$ e densità di potenza pari a $15.0 kW/m^3$ alla densità di corrente di $3.74 mA/cm^3$.

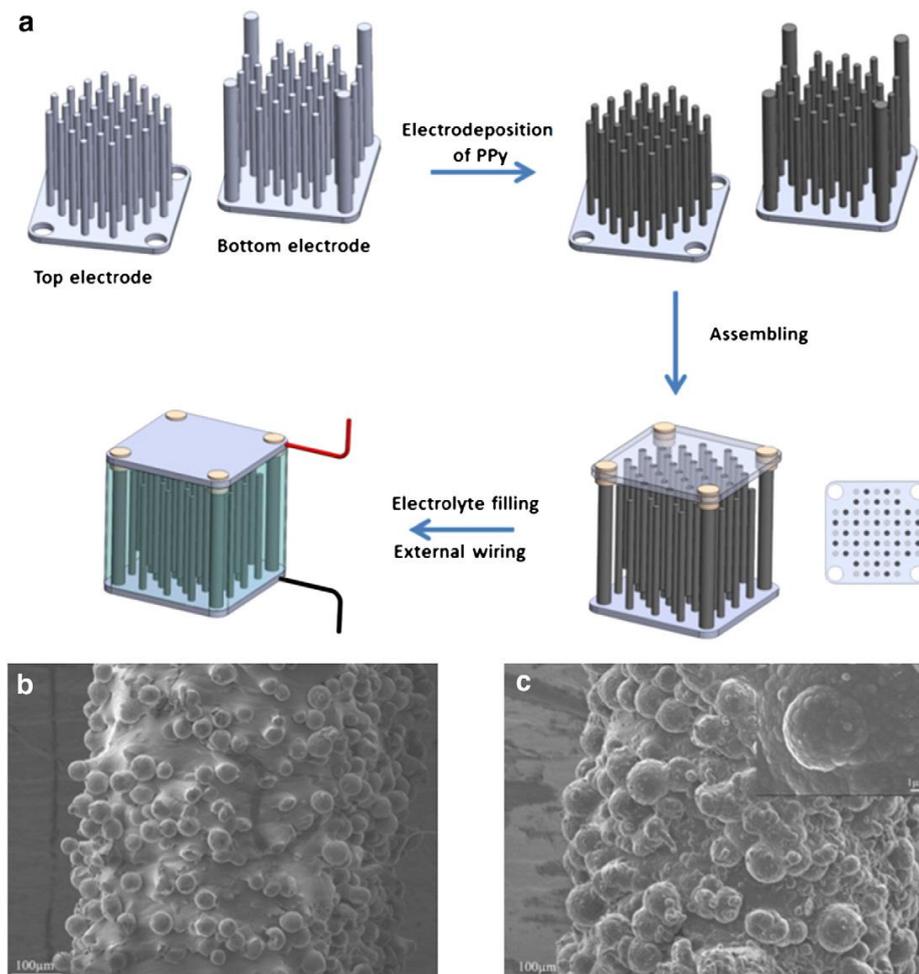


Figura 10 Procedura di realizzazione di elettrodi ed immagini SEM delle superfici prima e dopo il ricoprimento con polipirrolo [108].

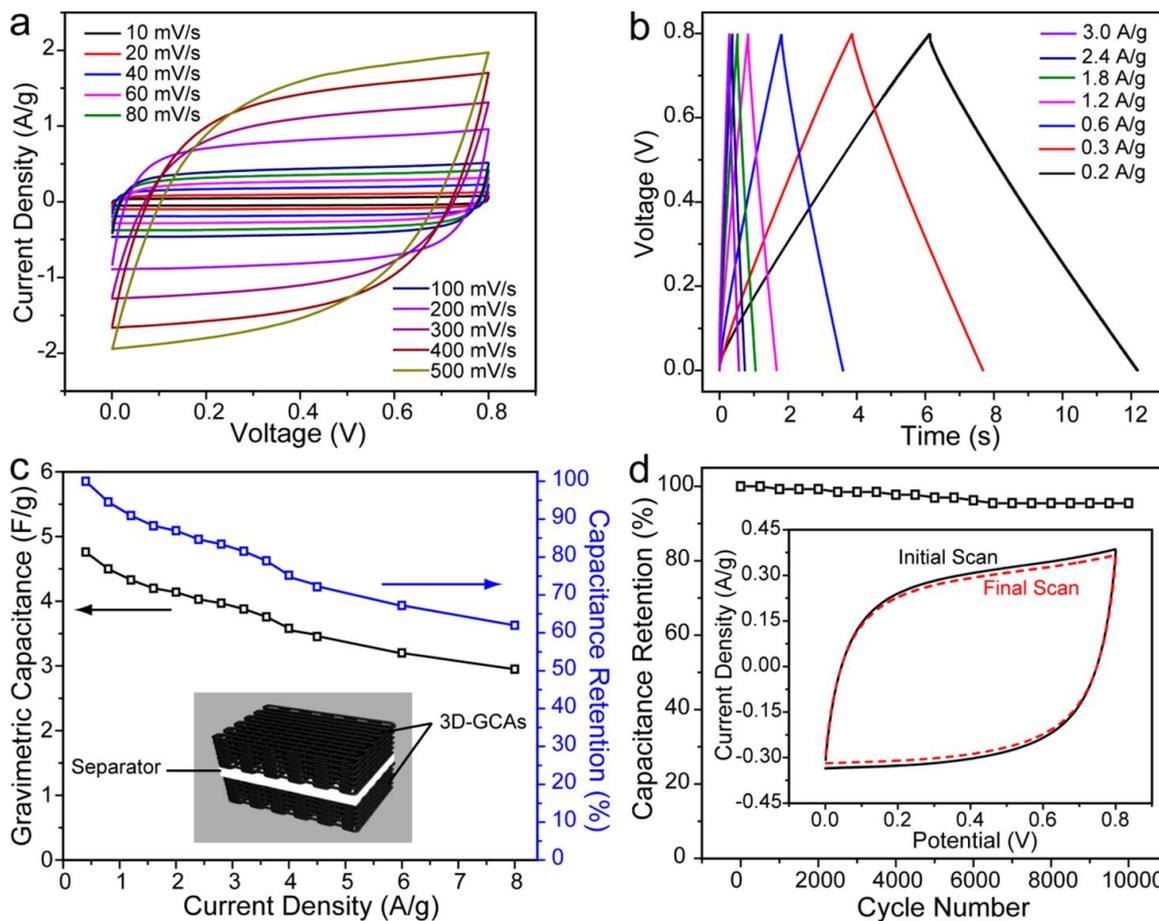


Figura 11 Performance elettrochimiche del dispositivo a base di grafene stampato in 3D (3D-GCA) [109].

Un altro studio [109] ha riguardato aerogel di compositi caricati con grafene stampati in 3D (3D-GCA), aventi un'architettura progettata per la realizzazione di micro-supercapacitori. Tale approccio si è basato su un inchiostro stampabile composto da ossido di grafene (GO) e *nanoplatelet* di grafene (GNP) (Figura 11). Gli inchiostri sono stati processati tramite l'utilizzo di una siringa cilindrica di 3 cm³ collegata, tramite cono Luer, ad un ugello conico smooth-flow (diametro interno 250 μm). L'aggiunta di GNP nel GO ha consentito di avere netti miglioramenti in termini di conducibilità elettrica senza compromettere il valore dell'area superficiale. Tali studi hanno dimostrato la possibilità di realizzare elettrodi con macroporosità ingegnerizzata per facilitare il trasporto di massa, sono stati prodotti elettrodi estremamente spessi (~ 1 mm) con mantenimento della capacità (circa 90% da 0,5 a 10 A/g) e densità di potenza (> 4 kW/Kg) uguali o superiori a quelli dei dispositivi realizzati con elettrodi 10–100 volte più sottili. Tale lavoro ha fornito un esempio di come la stampa 3D possa offrire la possibilità di realizzare interamente una cella elettrochimica ed aiutare a superare le tradizionali barriere progettuali man mano che le tipologie di materiali stampabili in 3D diventino sempre più numerose.

Altri esempi di questo genere sono la fabbricazione di compositi a base di acido polilattico (PLA) e grafite e filamenti conduttivi di acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS) (con carichi di grafene fino al 5,6% in peso) (Figura 12) [80]. Tali materiali sono stati realizzati tramite stampante 3D (HOF1-X1, Nanjing Baoyan Automation Co., LTD, Cina) avente un'area di stampa di 140 mm x 180 mm x 135 mm.

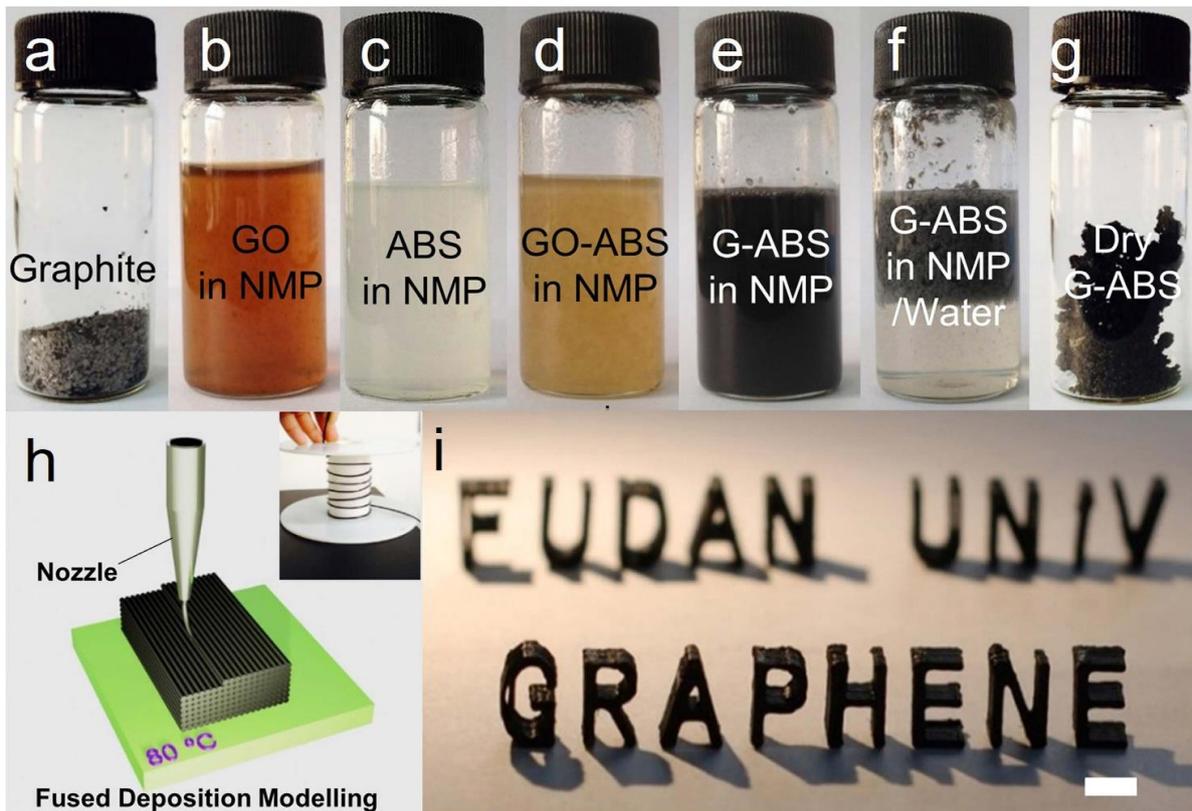


Figura 12 grafite (a); dispersioni di GO e ABS in solvente NMP (b,c); miscele omogenee di GO-ABS in NMP prima e dopo riduzione chimica, GO-ABS in sospensione durante riduzione chimica (d,e); Grafene-ABS ottenuto dopo separazione (f); polvere di Grafene-ABS dopo lavaggio ed asciugatura (g); illustrazione schematica del processo di stampa 3D tramite *fused deposition modelling*. L'inserto rappresenta l'avvolgimento di un filamento a base di grafene. Il filamento è stato depositato attraverso un ugello sopra un supporto riscaldato alla temperatura di 80 ° C (h); esempio di modello stampato in 3D tramite filamento composito G-ABS al 3,8% in peso, barra di scala: 1 cm (i) [80].

Inoltre è stato dimostrato che in questo contesto l'impiego di materiali 2D avanzati, (quali grafene [113,114], materiali quantici [115,116], bisolfuro di molibdeno [117], etc.) che rivestono particelle anche metalliche può essere un interessante approccio per ottenere proprietà ancora migliorate [88].

4 Conclusioni

La produzione odierna in stampa 3D sta affrontando il fenomeno dell'utilizzo di opportunità di stampa multimateriale, in cui aspetti fondamentali sono la deposizione progettata di strati su strati e l'utilizzo di materiali compositi pre-miscelati e contenenti diversi tipi di filler. Le scelte in relazione al composito dipendono generalmente dal tipo di stampa selezionato. Entrambi gli approcci sono comunque in grado di fornire proprietà fisico-chimiche uniche per i materiali risultanti. In particolare, il settore della stampa dei compositi è caratterizzato da tecnologie superiori e materiali avanzati con un immenso potenziale, convenienza, semplicità e vantaggi non sempre totalmente prevedibili.

Le nanotecnologie nei processi di sintesi offrono l'opportunità di realizzare nanostrutture dalle forme, dimensioni e morfologie qualsivoglia. In particolare, strutture core/shell, ed accoppiamenti di varia natura possono essere ottenuti modulando opportunamente le condizioni e le variabili di processo. Sebbene nell'ambito dell'additive manufacturing molti studi sono stati condotti e molti materiali sono stati utilizzati e testati, moltissimo c'è ancora da fare rispetto all'opportunità di sviluppare compositi innovativi, attingendo alla più ampia vasta gamma di opzioni possibili, per la realizzazione di sistemi avanzati e dispositivi in funzione di specifiche applicazioni. Tutto lo sviluppo nell'ambito delle nanotecnologie

costituisce una opportunità unica nel contesto dell'additive manufacturing per realizzare strutture multifunzionali, disperdibili e dalla chimica desiderata, o per rendere compatibili materiali commerciali. Del resto, lo stato dell'arte ad oggi, suggerisce che la sintesi di nanostrutture core-shell aventi un nucleo costituito dal nanomateriale di interesse ed un guscio stampabile o funzionale per migliorare la dispersione delle nanostrutture può consentire di ottenere materiali stampati dalle migliorate proprietà, e.g. aumentando la conducibilità elettrica e termica, la durezza e, allo stesso tempo, realizzando nanocompositi densi simili a parti stampate prive di nanostrutture.

5 Riferimenti bibliografici

1. X. Wang, M. Jiang, Z. Zhou, J. Gou, D. Hui, "3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective", *Composites Part B*, 110 (2017) 442-458.
2. C.W. Hull, "Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography", (1986) Google Patents.
3. G.N. Levy, R. Schindel, J.-P. Kruth, "Rapid manufacturing and rapid tooling with layer manufacturing (LM) technologies, state of the art and future perspectives", *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 52 (2003) 589-609.
4. B. Tymrak, M. Kreiger, J. Pearce, "Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-D printers under realistic environmental conditions", *Materials & Design*, 58 (2014) 242-246.
5. Q. Sun, G. Rizvi, C. Bellehumeur, P. Gu, "Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments", *Rapid Prototyping Journal*, 14 (2008) 72-80.
6. P. Parandoush, D. Lin, "A review on additive manufacturing of polymer-fiber composites", *Composite Structures*, 182 (2017) 36-53.
7. T.C. Okwuosa, D. Stefaniak, B. Arafat, A. Isreb, K.W. Wan, M.A. Alhnan, "A lower temperature FDM 3D printing for the manufacture of patient-specific immediate release tablets", *Pharmaceutical Research*, 33 (2016) 2704-2712.
8. A. Melocchi, F. Parietti, A. Maroni, A. Foppoli, A. Gazzaniga, L. Zema, "Hot-melt extruded filaments based on pharmaceutical grade polymers for 3D printing by fused deposition modeling", *International Journal of Pharmaceutics*, 509 (2016) 255-263.
9. A.K. Ravi, A. Deshpande, K.H. Hsu, "An in-process laser localized pre-deposition heating approach to inter-layer bond strengthening in extrusion based polymer additive manufacturing", *Journal of Manufacturing Processes*, 24 (2016) 179-185.
10. H. Gong, D. Snelling, K. Kardel, A. Carrano, "Comparison of stainless steel 316L parts made by FDM-and SLM-based additive manufacturing processes", *JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 71 (2019) 880-885.
11. J. Plott, X. Tian, A.J. Shih, "Voids and tensile properties in extrusion-based additive manufacturing of moisture-cured silicone elastomer", *Additive Manufacturing*, 22 (2018) 606-617.
12. B.N. Turner, R. Strong, S.A. Gold, "A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling", *Rapid Prototyping Journal*, 20 (2014) 192-204.
13. O.A. Mohamed, S.H. Masood, J.L. Bhowmik, "Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects", *Advances in Manufacturing*, 3 (2015) 42-53.
14. R.H. Sanatgar, C. Campagne, V. Nierstrasz, "Investigation of the adhesion properties of direct 3D printing of polymers and nanocomposites on textiles: effect of FDM printing process parameters", *Applied Surface Science*, 403 (2017) 551-563.
15. N.A. Rosli, R. Hasan, M.R. Alkahari, T. Tokoroyama, "Effect of process parameters on the geometrical quality of ABS polymer lattice structure", In *Proceedings of SAKURA Symposium on Mechanical Science and Engineering 2017*, 2017 Nov 10, (pp. 3-5), Centre for Advanced Research on Energy.
16. S. Singh, S. Ramakrishna, R. Singh, "Material issues in additive manufacturing: a review", *Journal of Manufacturing Processes*, 25 (2017) 185-200.
17. U. Kalsoom, P.N. Nesterenko, B. Paull, "Recent developments in 3D printable composite materials", *RSC Advances*, 6 (2016) 60355-60371.
18. K.S. Prakash, T. Nancharaih, V.S. Rao, "Additive manufacturing techniques in manufacturing—an overview", *Materials Today: Proceedings*, 5 (2018) 3873-3882.
19. K.V. Wong, A. Hernandez, "A review of additive manufacturing", *ISRN Mechanical Engineering*, 2012 (2012) 208760.
20. L. Chong, S. Ramakrishna, S. Singh, "A review of digital manufacturing-based hybrid additive manufacturing processes", *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 98 (2018) 2281-2300.

21. B. Caulfield, P.E. McHugh, S. Lohfeld, "Dependence of mechanical properties of polyamide components on build parameters in the SLS process", *Journal of Materials Processing Technology*, 182 (2007) 477-488.
22. J.D. Williams, C.R. Deckard, "Advances in modeling the effects of selected parameters on the SLS process", *Rapid Prototyping Journal*, 4 (1998) 90-100.
23. A. Mazzoli, "Selective laser sintering in biomedical engineering", *Medical & Biological Engineering & Computing*, 51 (2013) 245-256.
24. D. Drummer, D. Rietzel, F. Kühnlein, "Development of a characterization approach for the sintering behavior of new thermoplastics for selective laser sintering", *Physics Procedia*, 5 (2010) 533-542.
25. M. Schmid, A. Amado, K. Wegener, "Polymer powders for selective laser sintering (SLS)", In AIP Conference proceedings, 2015 May 22, AIP Publishing, Vol. 1664, No. 1, 160009.
26. P. Fischer, N. Karapatis, V. Romano, R. Glardon, H.P. Weber, "A model for the interaction of near-infrared laser pulses with metal powders in selective laser sintering", *Applied Physics A*, 74 (2002) 467-474.
27. L. Hao, M.M. Savalani, Y. Zhang, K.E. Tanner, R.A. Harris, "Selective laser sintering of hydroxyapatite reinforced polyethylene composites for bioactive implants and tissue scaffold development", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, 220 (2006) 521-531.
28. T. Hayashi, K. Maekawa, M. Tamura, K. Hanyu, "Selective laser sintering method using titanium powder sheet toward fabrication of porous bone substitutes", *JSME International Journal Series A Solid Mechanics and Material Engineering*, 48 (2005) 369-375.
29. L. Cacopardo, N. Guazzelli, R. Nossa, G. Mattei, A. Ahluwalia, "Engineering Hydrogel Viscoelasticity", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 89 (2019) 162-167.
30. F. Calignano, M. Galati, L. Iuliano, P. Minetola, "Design of additively manufactured structures for biomedical applications: A review of the additive manufacturing processes applied to the biomedical sector", *Journal of Healthcare Engineering*, 9748212 (2019) 6 pag.
31. B. Duan, M. Wang, W.Y. Zhou, W.L. Cheung, Z.Y. Li, W.W. Lu, "Three-dimensional nanocomposite scaffolds fabricated via selective laser sintering for bone tissue engineering", *Acta Biomaterialia*, 6 (2010) 4495-4505.
32. P. Peyre, Y. Rouchausse, D. Defauchy, G. Régnier, "Experimental and numerical analysis of the selective laser sintering (SLS) of PA12 and PEKK semi-crystalline polymers", *Journal of Materials Processing Technology*, 225 (2015) 326-336.
33. Y. Xia, P. Zhou, X. Cheng, Y. Xie, C. Liang, C. Li, S. Xu, "Selective laser sintering fabrication of nano-hydroxyapatite/poly-ε-caprolactone scaffolds for bone tissue engineering applications", *International Journal of Nanomedicine*, 8 (2013) 4197-4213.
34. G.V. Salmoria, J.L. Leite, L.F. Vieira, A.T. Pires, C.R. Roesler, "Mechanical properties of PA6/PA12 blend specimens prepared by selective laser sintering", *Polymer Testing*, 31 (2012) 411-416.
35. C. Yan, L. Hao, L. Xu, Y. Shi, "Preparation, characterisation and processing of carbon fibre/polyamide-12 composites for selective laser sintering", *Composites Science and Technology*, 71 (2011) 1834-1841.
36. D.L. Bourell, T.J. Watt, D.K. Leigh, B. Fulcher, Performance limitations in polymer laser sintering, *Physics Procedia*, 56 (2014) 147-156.
37. S. Singh, C. Prakash, S. Ramakrishna, "3D Printing of polyether-ether-ketone for biomedical applications", *European Polymer Journal*, 114 (2019) 234-248.
38. L. Brandhoff L, S. van den Driesche, F. Lucklum, M.J. Vellekoop, "Creation of hydrophilic microfluidic devices for biomedical application through stereolithography", In *Bio-MEMS and Medical Microdevices II*, 2015 Jun 1, International Society for Optics and Photonics, 9518, 95180D.
39. J.W. Stansbury, M.J. Idacavage, "3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities", *Dental Materials*, 32 (2016) 54-64.
40. P.J. Bártolo, I. Gibson, "History of stereolithographic processes", In: *Stereolithography*. Boston, MA: Springer; 2011, 37-56.

41. J. Maas, B. Liu, S. Hajela, Y. Huang, X. Gong, W.J. Chappell, "Laser-based layer-by-layer polymer stereolithography for high-frequency applications", *Proceedings of the IEEE*, 105 (2017) 645-654.
42. R.J. Mondschein, A. Kanitkar, C.B. Williams, S.S. Verbridge, T.E. Long, "Polymer structure-property requirements for stereolithographic 3D printing of soft tissue engineering scaffolds", *Biomaterials*, 140 (2017) 170-188.
43. K.F. Leong, C.K. Chua, Y.M. Ng, "A study of stereolithography file errors and repair. Part 1. Generic solution", *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 12 (1996) 407-414.
44. K.F. Leong, C.K. Chua, Y.M. Ng, "A study of stereolithography file errors and repair. Part 2. Special cases", *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 12 (1996) 415-422.
45. K. Renap, J.P. Kruth, "Recoating issues in stereolithography", *Rapid Prototyping Journal*, 1 (1995) 4-16.
46. C. Lynn-Charney, D.W. Rosen, "Usage of accuracy models in stereolithography process planning", *Rapid Prototyping Journal*, 6 (2000) 77-87.
47. Y. Pan, X. Zhao, C. Zhou, Y. Chen, "Smooth surface fabrication in mask projection based stereolithography", *Journal of Manufacturing Processes*, 14 (2012) 460-470.
48. F.W. Liou, "Rapid prototyping and engineering applications: A toolbox for prototype development", (2007), Boca Raton, FL: Crc Press.
49. L.E.E. Kunwoo, "Principles of CAD/CAM/CAE Systems. Reading", Massachusetts: Addison – Wesley Longman Inc.; (1999) ISBN 0-201- 38036-6.
50. I. Gibson, D.W. Rosen, B. Stucker, "Additive Manufacturing Technologies". New York: Springer; (2014).
51. A. Pilipovic, P. Raos, M. Sercer, "Experimental testing of quality of polymer parts produced by laminated object manufacturing- lom", *Tehnicki Vjesnik*. 18 (2011) 253-260.
52. S. Kumar, J.P. Kruth, "Composites by rapid prototyping technology", *Materials & Design*, 31 (2010) 850-856.
53. P. Calvert, "Inkjet printing for materials and devices", *Chemistry of Materials*, 13 (2001) 3299-3305.
54. P. Calvert, R. Crockett, "Chemical solid free-form fabrication: making shapes without molds", *Chemistry of Materials*, 9 (1997) 650-663.
55. T. Kawase, T. Shimoda, C. Newsome, H. Sirringhaus, R.H. Friend, "Inkjet printing of polymer thin film transistors", *Thin Solid Films*, 438 (2003) 279-287.
56. J. Li, F. Ye, S. Vaziri, M. Muhammed, M.C. Lemme, M. Östling, "Efficient inkjet printing of graphene", *Advanced Materials*, 25 (2013) 3985-3992.
57. B.J. De Gans, P.C. Duineveld, U.S. Schubert, "Inkjet printing of polymers: state of the art and future developments", *Advanced Materials*, 16 (2004) 203-213.
58. M. Singh, H.M. Haverinen, P. Dhagat, G.E. Jabbour, "Inkjet printing—process and its applications", *Advanced Materials*, 22 (2010) 673-685.
59. T.H. Van Osch, J. Perelaer, A.W. de Laat, U.S. Schubert, "Inkjet printing of narrow conductive tracks on untreated polymeric substrates", *Advanced Materials*, 20 (2008) 343-345.
60. H. Sirringhaus, T. Kawase, R.H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E.P. Woo, "High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits", *Science*, 290 (2000) 2123-2126.
61. T. Shimoda, K. Morii, S. Seki, H. Kiguchi, "Inkjet printing of light-emitting polymer displays", *Mrs Bulletin*, 28 (2003) 821-827.
62. J. Bharathan, Y. Yang, "Polymer electroluminescent devices processed by inkjet printing: I, Polymer, light-emitting logo", *Applied Physics Letters*, 72 (1998) 2660-2662.
63. K. Kordás, T. Mustonen, G. Tóth, H. Jantunen, M. Lajunen, C. Soldano, S. Talapatra, S. Kar, R. Vajtai, P.M. Ajayan, "Inkjet printing of electrically conductive patterns of carbon nanotubes", *Small*, 8-9 (2006) 1021-1025.
64. J. Perelaer, C.E. Hendriks, A.W. de Laat, U.S. Schubert, "One-step inkjet printing of conductive silver tracks on polymer substrates", *Nanotechnology*, 20 (2009) 165303.
65. Y. Liu, T. Cui, K. Varahramyan, "All-polymer capacitor fabricated with inkjet printing technique", *Solid State Electronics*, 47 (2003) 1543-1548.

66. F. Ning, W. Cong, Y. Hu, H. Wang, "Additive manufacturing of carbon fiber-reinforced plastic composites using fused deposition modeling: effects of process parameters on tensile properties", *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 51 (2017) 451-462.
67. R. Guo, Ren Z, Bi H, Xu M, L. Cai, "Electrical and thermal conductivity of polylactic acid (PLA)-based biocomposites by incorporation of nano-graphite fabricated with Fused deposition modeling", *Polymers*, 11 (2019) 549.
68. M.A. Caminero, J.M. Chacón, E. García-Plaza, P.J. Núñez, J.M. Reverte, J.P. Becar, "Additive manufacturing of PLA-based composites using fused filament fabrication: Effect of graphene nanoplatelet reinforcement on mechanical properties", dimensional accuracy and texture, *Polymers*, 11 (2019) 799.
69. J. Korpela, A. Kokkari, H. Korhonen, M. Malin, T. Närhi, J. Seppälä, "Biodegradable and bioactive porous scaffold structures prepared using fused deposition modeling", *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 101 (2013) 610-619.
70. T. Serra, J. A. Planell, M. Navarro, "High-resolution PLA-based composite scaffolds via 3-D printing technology", *Acta Biomaterialia*, 9 (2013) 5521-5530.
71. C. X. Lam, M. M. Savalani, S. H. Teoh, D. W. Hutmacher, "Dynamics of in vitro polymer degradation of polycaprolactone-based scaffolds: accelerated versus simulated physiological conditions", *Biomedical Materials*, 3 (2008) 034108.
72. Z. Weng, J. Wang, T. Senthil, L. Wu, "Mechanical and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposites for fused deposition modeling 3D printing", *Materials and Design*, 102 (2016) 276-283.
73. H. Chung, S. Das, "Functionally graded Nylon-11/silica nanocomposites produced by selective laser sintering", *Materials Science and Engineering: A*, 487 (2008) 251-257.
74. F. E. Wiria, K. F. Leong, C. K. Chua, Y. Liu, "Poly-ε-caprolactone/hydroxyapatite for tissue engineering scaffold fabrication via selective laser sintering", *Acta Biomaterialia*, 3 (2007) 1-2.
75. W. R. Small, M. in het Panhuis, "Inkjet printing of transparent, electrically conducting single-walled carbon-nanotube composites", *Small*, 3 (2007) 1500-1503.
76. J. Wu, C. Yuan, Z. Ding, M. Isakov, Y. Mao, T. Wang, M. L. Dunn, H. J. Qi, "Multi-shape active composites by 3D printing of digital shape memory polymers", *Scientific Reports*, 6 (2016) 24224.
77. D. Kokkinis, M. Schaffner, A. R. Studart, "Multimaterial magnetically assisted 3D printing of composite materials", *Nature Communications*, 6 (2015) 8643.
78. K. Kim, W. Zhu, X. Qu, C. Aaronson, W.R. McCall, S. Chen, D. J. Sirbuly, "3D optical printing of piezoelectric nanoparticle-polymer composite materials", *ACS Nano*, 8 (2014) 9799-9806.
79. S.J. Leigh, R.J. Bradley, C.P. Purcell, D.R. Billson, D.A. Hutchins, "A simple, low-cost conductive composite material for 3D printing of electronic sensors", *PLoS ONE*, 7 (2012) e49365
80. X. Wei, D. Li, W. Jiang, Z. Gu, X. Wang, Z. Zhang, Z. Sun, "3D printable graphene composite", *Scientific Reports*, 5 (2015) 11181.
81. T.D. Roy, J.L. Simon, J. L. Ricci, E.D. Rekow, V.P. Thompson, J.R. Parsons, "Performance of degradable composite bone repair products made via three-dimensional fabrication techniques", *Journal of Biomedical Materials Research Part A, the Japanese Society for Biomaterials, the Australasian Society for Biomaterials, and the Korean Society for Biomaterial*, 66 (2003) 283-291.
82. J.M. Taboas, R.D. Maddox, P.H. Krebsbach, S.J. Hollister, "Indirect solid free form fabrication of local and global porous, biomimetic and composite 3D polymer-ceramic scaffolds", *Biomaterials*, 24 (2003) 181-194.
83. <https://www.prodways.com/fr/material/pa12-cf-6500/>
84. S.G. Kim, H.R. Kim, "The recent tendency of fashion textiles by 3D printing", *Fashion & Textile Research Journal*, 20 (2018) 117-127.
85. J. Sun, Z. Peng, L. Yan, J. Y. Fuh, G. S. Hong, "3D food printing—an innovative way of mass customization in food fabrication", *International Journal of Bioprinting*, 1 (2015) 27-38.
86. D. E. Yunus, R. He, W. Shi, O. Kaya, Y. Liu, "Short fiber reinforced 3d printed ceramic composite with shear induced alignment", *Ceramics International*, 43 (2017) 11766-11772.

87. M. Sarno, E. Ponticorvo, "Much enhanced electrocatalysis of Pt/PtO₂ and low platinum loading Pt/PtO₂-Fe₃O₄ dumbbell nanoparticles", *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 23631-23638.
88. M. Sarno, C. Cirillo, C. Scudieri, M. Polichetti, P. Ciambelli, "Electrochemical Applications of Magnetic Core-Shell Graphene-Coated FeCo Nanoparticles", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (2016) 3157-3166.
89. M. Sarno, D. Spina, A. Senatore, "One-step nanohybrid synthesis in waste cooking oil, for direct lower environmental impact and stable lubricant formulation", *Tribology International*, 135 (2019) 355-367.
90. P. Buffat, J.-P. Borel, "Size effect on the melting of gold particles", *Physical Review A*, 13 (1976) 2287-2298.
91. N.B. Crane, J. Wilkes, E. Sachs, S.M. Allen, "Improving accuracy of powder-based SFF processes by metal deposition from a nanoparticle dispersion", *Rapid Prototyping Journal*, 12 (2006) 266-274.
92. J.G. Bai, K.D. Creehan, H.A. Kuhn, "Inkjet printable nanosilver suspensions for enhanced sintering quality in rapid manufacturing", *Nanotechnology*, 18 (2007) 185701-185705.
93. B.Y. Ahn, E.B. Duoss, M.J. Motala, X. Guo, S.-I. Park, Y. Xiong, J. Yoon, R.G. Nuzzo, J.A. Rogers, J.A. Lewis, "Omnidirectional printing of flexible, stretchable, and spanning silver microelectrodes", *Science*, 323 (2009) 1590-1593.
94. S.R. Athreya, K. Kalaitzidou, S. Das, "Processing and characterization of a carbon black-filled electrically conductive nylon-12 nanocomposites produced by selective laser sintering", *Materials Science and Engineering: A*, 527 (2010) 2637-2642.
95. S.C. Lao, W. Yong, K. Nguyen, T.J. Moon, J.H. Koo, L. Pilato, G. Wissler, "Flame retardant polyamide 11 and 12 nanocomposites: processing, morphology, and mechanical properties", *Journal of Composite Materials*, 44 (2010) 2933-2951.
96. M.L. Shofner, K. Lozano, F.J. Rodriguez-Macias, E.V. Barrera, Nanofiber-reinforced polymers prepared by fused deposition modeling, *Journal of Applied Polymer Science*, 89 (2003) 3081-3090.
97. M.L. Shofner, F.J. Rodriguez-Macias, R. Vaidyanathan, E.V. Barrera, "Single wall nanotube and vapor grown carbon fiber reinforced polymers processed by extrusion freeform fabrication", *Composites: Part A*, 34 (2003) 1207-1217.
98. L. Li, T.J. Daou, I. Texier, T.T.K. Chi, N.Q. Liem, P. Reiss, "Highly luminescent CuInS₂/ZnS core/shell nanocrystals: cadmium-free quantum dots for in vivo imaging", *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 2422-2429.
99. B. Barman, K.C. Sarma, "Luminescence properties of ZnS quantum dots embedded in polymer matrix", *Chalcogenide Letters*, 8 (2011) 171-176. I. Moreels, Y. Justo, B.D. Geyter, K. Haestraete, J.C. Martins, Z. Hens, "Size-tunable, bright, and stable PbS quantum dots: a surface chemistry study", *ACS Nano*, 5 (2011) 2004-2012.
100. P. Bhattacharya, S. Ghosh, A.D. Stiff-Roberts, "Quantum dot opto-electronic devices", *Annual Review of Materials Research*, 34 (2004) 1-40.
101. A. Luque, A. Marti, A.J. Nozik, "Solar cells based on quantum dots: multiple exciton generation and intermediate bands", *MRS Bulletin*, 32 (2007) 236-241.
102. J.K. Jaiswal, S.M. Simon, "Potentials and pitfalls of fluorescent quantum dots for biological imaging", *Trends in Cell Biology*, 14 (2004) 497-504.
103. A.P. Alivisatos, "Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots", *Science*, 271 (1996) 933-937.
104. E. Sachs, M. Cima, P. Williams, D. Branzio, J. Cornie, "Three dimensional printing: rapid tooling and prototypes directly from a CAD model", *Journal of Engineering for Industry*, 114 (1992) 481-488.
105. H. Zheng, J. Zhang, S. Lu, G. Wang, Z. Xu, "Effect of core-shell composite particles on the sintering behavior and properties of nano-Al₂O₃/polystyrene composite prepared by SLS", *Materials Letters*, 60 (2006) 1219-1223.
106. J. Kim, T.S. Creasy, "Selective laser sintering characteristics of nylon 6/clay-reinforced nanocomposite", *Polymer Testing*, 23 (2004) 629-636.
107. C. Zhao, C. Wang, R. Gorkin, S. Beirne, K. Shu, G.G. Wallace, "Three dimensional (3D) printed electrodes for interdigitated supercapacitors", *Electrochemistry Communications*, 41 (2014) 20-23.

108. C. Zhu, T. Liu, F. Qian, T. Y.-J. Han, E. B. Duoss, J. D. Kuntz, C. M. Spadaccini, M. A. Worsley, Y. Li, "Supercapacitors Based on Three-Dimensional Hierarchical Graphene Aerogels with Periodic Macropores", *Nano Letters*, 16 (2016) 3448.
109. D.P. Parekh, C. Ladd, L. Panich, K. Moussa, M.D. Dickey, "3D printing of liquid metals as fugitive inks for fabrication of 3D microfluidic channels", *Lab on a Chip* 16 (2016) 1812-1820.
110. K. Sun, T.S. Wei, B.Y. Ahn, J.Y. Seo, S.J. Dillon, J.A. Lewis, "3D printing of interdigitated Li-ion microbattery architectures", *Advanced Materials*, 25 (2013) 4539-4543.
111. K. Fu, Y. Wang, C. Yan, Y. Yao, Y. Chen, J. Dai, S. Lacey, Y. Wang, J. Wan, T. Li, Z. Wang, Y. Xu, L. Hu, "Graphene oxide - based electrode inks for 3D - printed lithium - ion batteries", *Advanced Materials*, 28 (2016) 2587-2594.
112. D.A.C. Brownson, P.J. Kelly, C.E. Banks, "*In situ* electrochemical characterisation of graphene and various carbon-based electrode materials: an internal standard approach", *RSC Advances*, 5 (2015) 37281-37286.
113. W.Li, C. Tan, M.A. Lowe, H.D. Abruña, D.C. Ralph, "Electrochemistry of Individual Monolayer Graphene Sheets", *ACS Nano*, 5 (2011) 2264 -2270.
114. H. Huang, J.-J. Zhu, "The electrochemical applications of quantum dots", *Analyst*, 138 (2013) 5855-5865.
115. Y. Wang, X. Li, J. Song, L. Xiao, H. Zeng, H. Sun, "All-Inorganic Colloidal Perovskite Quantum Dots: A New Class of Lasing Materials with Favorable Characteristics", *Advanced Materials*, 27 (2015) 7101-7108.
116. H.A. Burch, M. Isaacs, K. Wilson, R.E. Palmer, N.V. Rees, "Electrocatalytic regeneration of atmospherically aged MoS₂ nanostructures via solution-phase sulfidation", *RSC Advances*, 6 (2016) 26689-26695.

6 Abbreviazioni ed acronimi

AM additive manufacturing
 TEM microscopio elettronico a trasmissione
 CCVD deposizione chimica catalitica da fase vapore
 NTA nanoparticle tracking analysis
 SiC carburo di silicio
 PAA acido poliacrilico
 LS laser sintering
 MWCNT nanotubi di carbonio a pareti multiple
 FFF fused filament fabrication
 ABS acrilonitrile-butadiene-stirene
 SL stereolitografia
 SLM Selective Laser Melting
 GO ossido di grafene
 3D-GCA aerogel di compositi caricati con grafene stampati in 3D
 GNP *nanoplatelet* di grafene
 PLA acido polilattico
 PMC compositi a matrice polimerica
 3DP stampa tridimensionale
 FDM modellazione a deposizione fusa
 SLS sinterizzazione laser selettiva
 LOM produzione di oggetti laminati