

**PIANO TRIENNALE DI REALIZZAZIONE 2019-21 - RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO NAZIONALE**  
Progetti di ricerca di cui all'art. 10 comma 2, lettera a) del decreto 26 gennaio 2000

**ENEA**

Tema 1.3 Materiali di frontiera per usi energetici

Durata: 36 mesi

Semestre n. 1 – Periodo attività: 01/01/2019 – 30/06/2019

**ABSTRACT ATTIVITA' SEMESTRALE:**

Il progetto 1.3 è strutturato in quattro WP: WP1 “Sviluppo di nuovi materiali attivi per lo sviluppo di generatori termoelettrici e piroelettrici” e WP2 “Sviluppo delle tecniche di formatura e interconnessione di microgeneratori termoelettrici e piroelettrici” focalizzati sullo studio di materiali termo e piroelettrici e sulla realizzazione di micro-generatori; i WP3 “Sviluppo dei materiali per Additive Manufacturing, per la produzione di componenti metallici in sostituzione dei prodotti di fonderia” e WP4 “Realizzazioni sperimentali di componenti Additive Manufacturing, a favore delle industrie dei componenti metallici e in particolare per il settore elettrico” incentrati sullo studio di materiali per l'AM e sulla realizzazione di componenti che possono essere utilizzate in processi energetici.

L'attività del Work Package 1 (WP1) ha il primario obiettivo di aumentare la comprensione dei fattori determinanti le performances dei materiali termoelettrici e piroelettrici ed approfondire la sperimentazione sui materiali e processi di potenziale interesse per applicazioni nell'energy harvesting. Nel primo semestre è stata condotta un'analisi critica dei materiali e delle metodologie e la definizione dei criteri di valutazione, in termini di i) performance dei materiali e loro parametri termoelettrici, ii) temperatura di esercizio e stabilità del materiale, iii) sostenibilità e criticità di approvvigionamento, iv) processabilità e sicurezza di lavorazione (LA1.1). Inoltre è stata effettuata un'approfondita indagine sullo stato dell'arte dei materiali che presentano l'effetto piroelettrico, volta ad individuare le criticità di tale processo e quindi le metodologie per aumentarne l'efficienza. È stato inoltre un metodo di sintesi per la produzione di wurtzite nanocristallina (LA1.4). È stato quindi studiato, da UniSalento, l'impiego delle principali metodologie di caratterizzazione mediante microscopia elettronica in grado di fornire informazioni spazialmente risolte alle diverse scale dei materiali TE (LA1.10).

Nel WP2 si prevede di realizzare TEG a film sottile inorganico o ibrido con basse potenze (nell'intervallo nW-  $\mu$ W con differenze di temperature di pochi gradi centigradi), adattabili a fonti energetiche e con buona stabilità nell'intervallo di temperature inferiore ai 200°C. Verranno realizzati prototipi di generatori piroelettrici con componenti piroceramici usando nanopolveri di wurtzite e relativa sintesi per la produzione delle polveri. Nel primo semestre è stata condotta un'analisi critica dello stato dell'arte dei principali strutture  $\mu$ -TEG sviluppate in letteratura ed individuazione alcune varianti di dispositivo, in grado di accoppiare efficacemente il modulo termoelettrico alla sorgente calda ed allo scambiatore dal lato freddo. È stata inoltre scelta una coppia di materiali con i quali realizzare un dispositivo  $\mu$ -TEG (LA2.1). Inoltre sono state definite l'architettura e le specifiche generali dei dispositivi piroelettrici da provare a realizzare tramite processi di stampa. È effettuato uno studio preliminare di fattibilità di componenti da inserire nei dimostratori piroceramici (2.4). L'attività svolta da INSTM ha visto l'individuazione di quattro criteri generali di selezione dei materiali termoelettrici. UNINA si è occupata dell'ottimizzazione della interazione del PEDOT:PSS con polimeri del 5,6-diidrossindolo (DHI) e suoi derivati noti come pigmenti eumelanici.

Il WP3 prevede lo studio di nuovi materiali per l'additive manufacturing per un utilizzo nella realizzazione di componenti. Le attività della LA 3.1 hanno visto due principali filoni: da una parte lo studio dei materiali per i processi di tipo ADAM/BMD che permettono di stampare, mediante tecnologie analoghe al FDM, di

componenti in lega metallica, e dall'altra l'analisi delle materie prime utilizzate per la realizzazione di componenti in materiale ceramico, che ha permesso di definire le proprietà fisiche e reologiche richieste alle paste ceramiche, e di individuare in parallelo le materie prime e le strumentazioni necessarie alla loro preparazione. Sono state inoltre avviate le attività sperimentali per lo sviluppo della metodologia e della formulazione della nuova pasta ceramica stampabile, finalizzata alla realizzazione del dimostratore previsto alle LA4.4-LA4.6, con la stampante LDM installata in ENEA. Nell'ambito della LA 3.4, da una parte l'attività si è focalizzata sulla produzione di polveri per AM mediante tecnologia del plasma in quanto il CR ENEA di Portici dispone di un impianto basato su plasma termico DC, tecnologia di crescente interesse applicativo. Dall'altra invece l'attività ha previsto lo studio di una lega metallica innovativa che può trovare applicazione in processi di scambio termico, in particolare nei sistemi di condizionamento mediante "solar heating e cooling" basati sul ciclo acqua-ammoniaca. Questa verrà prima progettata sulle base delle specifiche condizioni di esercizio e successivamente realizzata, mediante processi di atomizzazione, e processata per incrementarne le caratteristiche meccaniche presso il CR Casaccia. L'attività all'interno della LA3.7 è stata focalizzata allo studio delle tecnologie di stampa 3D di metalli e sulle possibili applicazioni in ambito energetico. E' stata descritta, inoltre, la normativa esistente in ambito nazionale ed internazionale in merito alla qualifica di componenti realizzati mediante processi di stampa 3D ed, in particolare, in merito alla caratterizzazione di componenti realizzati mediante questi processi. Sono stati studiati i diversi tipi di difettosità presenti in componenti realizzati mediante AM. L'attività di UNISA ha visto due principali filoni di ricerca: a) lo studio delle tecnologie di stampa 3D per sistemi compositi a matrice polimerica e la valutazione delle proprietà dei materiali e la possibilità di modificarli mediante ad esempio cariche di tipo metallico e polimerico. Sono state effettuate delle caratterizzazioni preliminari; b) lo studio delle tecnologie e dei materiali idonei alla realizzazione di schiume a porosità casuale al fine di ottenere componenti alleggerite di forma complessa.

Il WP4 prevede la realizzazione sperimentale di componenti mediante Additive Manufacturing, per applicazione nel settore energetico. All'interno della LA 4.4-5-6 è prevista realizzazione mediante AM di un reattore refrattario per impianti di produzione di energia elettrica da biomasse. Nel primo semestre sono stati individuati, a partire dall'analisi dello stato dell'arte, i parametri fondamentali di un impianto per la produzione di energia da biomasse e sono state definite le principali sollecitazioni chimico-fisiche. È stata quindi individuata la classe di materiali ottimale per la realizzazione del reattore.

Nella LA 4.7-8-9 invece è prevista la realizzazione, mediante AM, di uno scambiatore di calore, realizzato in passato mediante assemblaggio e saldobrasatura di piastre forate. L'attività del primo semestre ha visto lo studio di scambiatori di calore realizzabili mediante tecnologie di tipo additivo in confronto con quelli realizzati mediante tecnologie sottrattive e assemblaggio di componenti. In merito a una tipologia di scambiatori, quelli a piastre, sono state descritte le principali tecnologie costruttive. Sono stati riportati alcuni esempi di sistemi di scambio di calore di realizzati mediante additive manufacturing e descritte le potenzialità e i limiti di queste tecnologie. E' stata inoltre descritta l'attività pregressa dell'ENEA focalizzata sulle macchine ad assorbimento con ciclo acqua-ammoniaca per l'utilizzo nel campo del condizionamento e la realizzazione di uno scambiatore mediante saldobrasatura.

<b>ATTIVITA' SVOLTE</b>	
<b>AFFIDATARIO / COBENEFICIARIO</b>	<b>SINTESI DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTE</b>
ENEA	<p><b><u>LA 1.1</u></b>  Analisi critica dello stato dell'arte dei materiali e delle metodologie e definizione dei criteri di valutazione, in termini di <i>i)</i> performance dei materiali e loro parametri termoelettrici, <i>ii)</i> temperatura di esercizio e stabilità del materiale, <i>iii)</i> sostenibilità e criticità di approvvigionamento, <i>iv)</i> processabilità e sicurezza di lavorazione. L'obiettivo principale consiste nel selezionare i materiali ed identificare i processi di sintesi e deposizione potenzialmente candidabili per lo sviluppo di nuovi materiali termoelettrici. Progettazione di un piano sperimentale sulla base di elaborazione</p>

	<p>statistica (DOE) propedeutica alla realizzazione di film sottili di materiale attivo sia di tipo <math>p</math> che <math>n</math> rispondenti ai criteri di valutazione stabiliti in base allo studio della letteratura più recente per lo sviluppo di materiali e film sottile.</p> <p><b><u>LA 1.4</u></b>  Nel primo semestre di attività è stata effettuata un'approfondita indagine sullo stato dell'arte dei materiali che presentano l'effetto piroelettrico, volta ad individuare le criticità di tale processo e quindi le metodologie per aumentarne l'efficienza. L'obiettivo consiste nel selezionare i materiali ceramici attivi potenzialmente più interessanti per il progetto. E' stato selezionato un metodo di sintesi per la produzione di wurtzite nanocristallina dopo un'attenta analisi di letteratura di tecniche di sintesi adattabili per uno scale up .Inoltre sono stati approfonditi i principali materiali piroelettrici riportati in letteratura, al fine di individuare quelli più idonei ad essere processati mediante convenzionali tecniche di stampa e/o coating per la realizzazione di film piroelettrici. In particolare, i criteri di selezione dei materiali allo studio sono stati: basso costo, basso impatto ambientale, idoneo intervallo di temperatura di esercizio, possibilità di essere dispersi/disciolti in soluzioni aventi caratteristiche (concentrazione, viscosità, tensione superficiale, velocità di evaporazione del solvente) tipiche di inchiostri adatti alle convenzionali tecniche di stampa.</p> <p><b><u>LA 1.7.</u></b>  -</p>
UniSalento	<p><b><u>LA 1.10</u></b>  Nel semestre è stata svolta un'attività di studio della letteratura volta alla definizione dello stato dell'arte alla data nel settore della ricerca sui materiali TE avanzati, con particolare riguardo alle problematiche sollevate dalla loro caratterizzazione (morfologica, strutturale, chimico-fisica e funzionale) mediante microscopia elettronica ed a scansione di sonda. Tali ricerche sono state estese sia ai materiali inorganici, sia a quelle organici (polimeri coniugati) ed ai nano-compositi ibridi organico-inorganico. Lo studio delle ricerche più recenti del settore dei materiali TE ha mostrato che lo sviluppo dei materiali termoelettrici passa attraverso l'implementazione di materiali innovativi con architettura gerarchica multi-scala, ovverosia caratterizzati dalla presenza al loro interno di fasi, difetti e/o interfacce su diverse scale dimensionali, da quella atomica, alla nano- (1 – 100 nm) e micro- (100 nm – 1 <math>\mu</math>m) scala. Nella caratterizzazione di tali materiali, particolare rilievo è assunto dalle metodiche di mapping alla nano/micro-scala o alla scala atomica (a seconda dei casi) delle proprietà composizionali, strutturali e funzionali. Tra le metodiche investigate sono state considerate con attenzione quelle basate sulla diffrazione di elettroni, e quelle basate sulla spettroscopia di fotoni secondari (sia nel campo del VIS che nei raggi-X).</p>
ENEA	<p><b><u>LA 2.1</u></b>  Analisi critica dello stato dell'arte dei principali strutture <math>\mu</math>-TEG sviluppate in letteratura ed individuazione alcune varianti di dispositivo, in grado di accoppiare efficacemente il modulo termoelettrico alla sorgente calda ed allo scambiatore dal lato freddo, ed ovviamente compatibili per difficoltà di realizzazione con le apparecchiature presenti nei laboratori del centro ENEA di Brindisi. Individuazione di una coppia di metalli composta da argento e nichel, selezionati come materiali prova con cui realizzare un dispositivo <math>\mu</math>-TEG <i>proof-of-concept</i> come previsto dagli obiettivi del progetto nel terzo anno di attività. Tale coppia è stata individuata già nella prima annualità per consentire che le attività di sviluppo del dispositivo possano scorrere parallelamente allo sviluppo di materiali termoelettrici efficienti, a basso costo e basso impatto ambientale previsto nell'ambito del WP1 di questo progetto.</p> <p><b><u>LA 2.4</u></b></p>

	<p>Nel corso del semestre di progetto, partendo dalla conoscenza dei principi di funzionamento dei generatori piroelettrici, sono state definite l'architettura e le specifiche generali dei dispositivi piroelettrici da provare a realizzare tramite processi di stampa. Sono state quindi esaminate le principali tecniche convenzionali di stampa, al fine di individuare quelle più idonee alla potenziale realizzazione di film e dispositivi piroelettrici in termini di spessori realizzabili, qualità, economicità e capacità industriale. Si è effettuato uno studio preliminare di fattibilità di componenti da inserire nei dimostratori piroceramici, che si è basato sulle analisi dello stato dell'arte svolte nell'ambito della LA 1.4. Da tale studio si è dedotto che la forma più adatta dei componenti piroceramici per poter essere utilizzati all'interno di un dispositivo dimostratore deve essere una forma semplice, con un rapporto superficie-spessore elevato, verosimilmente un disco cilindrico. Lo studio preliminare di fattibilità ha inoltre permesso di evidenziare alcune importanti criticità per quanto riguarda i materiali attivi, che sarà necessario tenere in considerazione per l'ottimizzazione dell'effetto piroelettrico e quindi per massimizzare l'efficienza del processo di conversione energia termica-energia elettrica. Nei materiali piroelettrici individuati all'interno dall'attività LA 1.4, sarà necessario che dopo sinterizzazione sia presente la maggior percentuale, se non la totalità, di fase wurtzite. Il processo di fabbricazione dei componenti piroceramici dovrà inoltre essere studiato per massimizzare la densità in sinterizzato e per promuovere una struttura nanocristallina, che massimizza l'effetto piroelettrico. È stato effettuato uno studio preliminare di fattibilità di componenti piroelettrici dei dimostratori per energia piroelettrica per un set-up di misure per generatori piroelettrici con temperature fino a 300°C.</p> <p><b><u>LA 2.7</u></b>  Partecipazione a Nanoinnovation 2019 dal 11 al 14 Giugno 2019 a Roma e presentazione dei primi risultati.  (Tailoring co-precipitation synthesis to maximize production yield of nanocrystalline wurtzite ZnS, Radenka Krsmanović Whiffen, Loris Pietrelli, and Amelia Montone, ENEA CR Casaccia, Rome, Italy).</p>
INSTM	<p><b><u>LA 2.10</u></b>  Nel primo semestre tali criteri sono stati convertiti in parametri quantitativi. Per quanto attiene la disponibilità delle materie prime, i loro costi e la loro stabilità sono stati assunti come fattore discriminante dato che essi determinano la industrializzabilità del dispositivo finale. In particolare, è stato considerato come elemento centrale la stabilità dei costi delle materie prime. L'indice di stabilità è stato definito come la variazione relativa per anno del costo normalizzato rispetto alla variazione relativa per anno del costo del tellurio, elemento critico nel materiale termoelettrico di riferimento – Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. L'efficienza di conversione e le densità di potenza ottenibili hanno costituito il secondo criterio di soglia. I materiali ammissibili secondo il primo criterio saranno analizzati e validati/esclusi in rapporto alla richiesta di potenza media di sensori wireless. Infine, relativamente alla maturità delle tecnologie e alla possibilità di implementare geometrie di dispositivo non convenzionali, è stato definito un fattore di merito prospettico, legato alle conoscenze attualmente disponibili nella letteratura bianca e grigia. L'intera analisi è stata ovviamente focalizzata sull'intervallo delle basse temperature (300 K- 500 K).</p>
UNINA	<p><b><u>LA2.13</u></b>  Sulla base delle conoscenze acquisite su nuovi conduttori organici nella collaborazione ENEA e Federico II per l'impiego in dispositivi avanzati optoelettronici, le attività nel I semestre del primo anno del progetto sono state finalizzate alla ottimizzazione della interazione del PEDOT:PSS con polimeri del 5,6-diidrossindolo (DHI) e suoi derivati noti come pigmenti eumelanici. L'integrazione dei due materiali ha lo scopo di incrementare la conducibilità elettrica e ridurre quella termica nei materiali, migliorando anche</p>

	<p>eventualmente i coefficienti di Seebeck dei materiali in sviluppo.</p> <p>Un aspetto centrale dello studio è stato l' esplorazione della possibilità di modulare la sequenza di polimerizzazione, per ottenere una struttura ordinata del materiale, per ridurre il numero di stati trappola per le cariche ed aumentare quello per i fononi, ai fini di migliorate prestazioni dei dispositivi attraverso la modifica delle condizioni di processo per differenti rapporti stechiometrici tra i materiali.</p> <p>Una prima fase delle attività ha dovuto prevedere la preparazione dei materiali organici necessari per la produzione dei poliindoli (pigmenti melanici), i quali sono facilmente ossidabili e devono essere preparati di volta in volta per un utilizzo a breve nei processi di trasformazione (precursore di base 5,6-diidrossindolo e relativa quantità purificata: DHI, 4 g; DHICA, 10 g; MeDHI, 2 g; DMI, 2 g; DAI, 5 g).</p> <p>A causa della insolubilità dei pigmenti melanici, una procedura indiretta è stata adottata per integrare eumelanina e PEDOT:PSS. Di fatto, i precursori indolici sono stati solubilizzati in appropriati solventi e processati in forma di film sottili per spin coating. Partendo da soluzioni di indolo a diverse concentrazioni è stato possibile controllare lo spessore dei film e su diversi substrati. La scelta del substrato su cui effettuare la deposizione del film sottile è legata alle condizioni operative in cui si presume il materiale termoelettrico dovrà operare e si è osservato che la natura del substrato influenza anche le caratteristiche del film.</p> <p>In tale ottica sono stati considerati substrati di tre tipologie: metallici; plastici; inorganici. Nel primo gruppo, prove di ricoprimento sono state effettuate su alluminio, tantalio e rame; nel secondo gruppo, su polietilene e TEFLON; nel terzo gruppo, su quarzo, vetro e silicio.</p> <p>In tutti i casi, la rugosità osservata è abbastanza bassa (intorno a 1.3 nm), dimostrando la praticabilità della procedura adottata per ottenere film di qualità adeguata per la fabbricazione di dispositivi. Risultati analoghi sono stati ottenuti sui substrati plastici ed inorganici, mentre nel caso dei metalli la rugosità prevalente misurata riflette quella dei substrati stessi che presentano livelli di maggiore rugosità.</p>
<p>ENEA</p>	<p><b><u>LA 3.1</u></b></p> <p>Le attività di ricerca del primo semestre per lo sviluppo di nuove materie prime per l'AM da materie prime composite metallo/polimero e paste ceramiche hanno raggiunto i seguenti risultati.</p> <p><i>Analisi delle metodologie di processo a tecnologie correnti per lo sviluppo di materiali compositi di apporto alla stampa metallica (ENEA-CASACCIA)</i></p> <p>Studio e rassegna delle metodologie di processo e tecnologie correnti con approfondimento dei diversi tipi di materie prime e metodologie di <i>compounding</i> già utilizzate per la produzione del <i>feedstock</i> di apporto allo stampaggio MIM, finalizzato allo sviluppo di nuove metodiche di tipo ADAM/BDM previste da progetto. Sono quindi stati approfonditi alcuni aspetti (tipo, forma, costi, disponibilità, possibilità di uso materie prime seconde), sui materiali promettenti per lo sviluppo di processi non proprietari con le nuove strumentazioni basate sulla tecnologia ADAM/BDM di recente lancio sul mercato e di prevista imminente acquisizione da parte di Enea nell'ambito del progetto infrastrutture MAIA.</p> <p><i>Individuazione della tecnologia di stampa e definizione dei materiali per lo sviluppo della metodologia di preparazione delle paste ceramiche (ENEA-FAENZA)</i></p> <p>La tecnologia LDM (<i>Liquid Deposition Modeling</i>) oggi commercialmente disponibile per la stampa di ceramici tradizionali, rispetto ad altre tecnologie di AM risulta promettente per lo sviluppo di ceramici avanzati grazie alle caratteristiche di costi di investimento limitati, stampa di componenti di dimensioni anche elevate e in tempi ridotti e facilità di eventuale trasferimento tecnologico. L'analisi delle materie prime tradizionali e le indicazioni bibliografiche hanno indicato le proprietà fisiche e reologiche richieste alle paste ceramiche, individuando in parallelo le materie prime e le strumentazioni necessarie alla loro preparazione. Sono state avviate le attività sperimentali per lo</p>

sviluppo della metodologia e della formulazione della nuova pasta ceramica stampabile, finalizzata alla realizzazione del dimostratore previsto alle LA4.4-LA4.6, con la stampante LDM installata in ENEA.

#### **LA 3.4**

E' stata condotta una analisi legata al mercato delle polveri per individuare materiali di potenziale interesse per applicazioni nel campo delle ricerca del sistema elettrico. L'analisi ha evidenziato che la grossa parte della produzione di polveri è destinata alle tecniche di potenza ed in particolare alle macchine "a letto di polvere"; inizia ad assumere sempre più importanza la produzione di slurry/paste, resine e filamenti caricati con materiali che funzionalizzano questi precursori, in modo da conferire proprietà estetiche e/o funzionali ai manufatti. In particolare stanno affacciandosi sul mercato precursori per tecniche "povere" (FDM e SLA/DLP) ad alto carico di filler, metallico e/o ceramico, in grado di essere sinterizzati e densificati. L'idea di base è quella di realizzare manufatti metallici e/o ceramici a costi più contenuti, consentendo l'accesso a queste lavorazioni a piccole imprese ed enti di ricerca.

Per le applicazioni nel campo delle ricerca del sistema elettrico, si è riscontrato un grande interesse nel campo dei materiali strutturali e funzionali; nel primo caso prevalgono l'impiego di polimeri e metalli mentre i ceramici risultano un po' più indietro, in quanto le tecniche di produzione dei materiali e le stesse tecniche di stampa hanno uno sviluppo minore; nel secondo caso i carbon-based materials e le nanoparticelle, metalliche e ceramiche, hanno una grande importanza.

L'analisi delle tecniche di produzione delle polveri ha consentito di constatare l'impiego di varie tecnologie in dipendenza dei materiali trattati, delle caratteristiche chimico fisiche della polvere finale e dei quantitativi di polveri prodotte sul mercato. Tecniche di macinazione, precipitazione da liquido, atomizzazione producono polveri di ogni tipo e dimensione in quantità e costi di mercato differenti. L'atomizzazione, sia essa condotta con acqua (WA), gas (GA) o plasma (PA), è la tecnica più diffusa per la produzione di polveri per additive; la qualità, ed il pregio, delle polveri prodotte varia nell'ordine  $WA < GA < PA$ . Di recente impiego la sferoidizzazione al plasma (PA), mediante la quale è possibile produrre polveri di qualità superiore alla GA ed è impiegata per produrre polveri sferoidali per AM di ottima qualità e nanopolveri. Solitamente viene impiegata la tecnologia ICP, tuttavia grazie ai recenti passi avanti della tecnica di fabbricazione delle torce DC uniti alla maggiore scalabilità dei processi basati su questa tecnologia potrebbero riportare l'attenzione sull'impiego di plasmatron a corrente continua.

Sulla base degli studi fatti, tra i possibili materiali sono stati selezionati per la sperimentazione: l'acciaio 316L largamente impiegato per applicazioni di tipo strutturale, ma anche per la realizzazione di scambiatori e diffusori; polvere di silicio, semiconduttore utilizzato in campo elettronico e nei processi di sintesi; o materiale ceramico, come il SiC, adoperato in campo elettronico, strutturale, sensoristico, o l'allumina utilizzata per la realizzazione di isolanti termici ed elettrici.

Naturalmente la scelta dei materiali potrà essere rivista in ragione di evidenze sperimentali ed opportunità che si renderanno palesi durante lo svolgimento della sperimentazione.

Riguardo alle tecnologie di produzione delle polveri l'interesse è stato focalizzato sulla produzione di polveri per AM mediante tecnologia del plasma termico in quanto per condurre la sperimentazione si impiegherà l'impianto prototipo, basato sulla tecnologia del plasma termico DC, installato nel Centro Ricerche ENEA Portici presso il laboratorio SSPT-PROMAS-NANO. L'impianto è attualmente utilizzato per la produzione di nanomateriali e richiede modifiche per processare materiali per AM. Per progettare le modifiche ed implementazioni da apportare all'impianto sarà condotta una analisi delle criticità dell'impianto esistente e delle possibili soluzioni commercialmente esistenti e/o documentate nella letteratura scientifica specialistica.

Inoltre l'attività si è concentrata sullo studio di una lega metallica innovativa per applicazioni nel campo dello scambio di calore. Un primo studio ha permesso di individuare i principali materiali utilizzati nell'ambito dello scambio termico e in particolare in ambienti corrosivi. Tra le leghe individuate è stata riscontrata l'assenza di leghe che possano trovare applicazione in macchine ad assorbimento con cicli acqua/ammoniaca. In queste macchine, che vengono utilizzate in impianti per la refrigerazione, le condizioni di lavoro sono particolarmente gravose poiché l'ammoniaca si trova in concentrazioni differenti. L'attività ha quindi previsto uno studio che considera la realizzazione di una lega metallica di tipo ferritico, essendo questo tipo di leghe idonee alle condizioni gravose delle macchine ad assorbimento. È stato inoltre valutata la possibilità di realizzare una lega di tipo ODS, con ossidi dispersi, per incrementarne anche le caratteristiche meccaniche. Rispetto agli acciai austenitici e martensitici, le leghe ferritiche presentano una minore resistenza meccanica. L'inclusione di ossidi all'interno della matrice, attraverso l'utilizzo di processi quali il "ball milling" permetterà di realizzare una lega con proprietà di scambio termico migliorate e con adeguata resistenza meccanica.

#### **LA 3.7.**

L'attività svolta nel primo semestre è stata focalizzata allo studio delle tecnologie di stampa 3D di metalli e sulle possibili applicazioni in ambito energetico. È stata descritta, inoltre, la normativa esistente in ambito nazionale ed internazionale in merito ai processi di stampa 3D ed, in particolare, in merito alla caratterizzazione di componenti realizzati mediante questi processi. L'organismo di normazione statunitense ASTM International si è interessato sin dal 2009 alle tecnologie di produzione additiva, creando il comitato tecnico F42 che ha lo scopo di stimolare la ricerca e l'implementazione della tecnologia attraverso lo sviluppo di standard. Anche l'Organizzazione internazionale di standardizzazione (ISO) ha attivato una commissione focalizzata sull'additive manufacturing.

Sono stati studiati i diversi tipi di difettosità presenti in componenti realizzati mediante additive manufacturing. Le difettosità hanno un ruolo cruciale nei settori, come quello energetico, in cui è richiesto un elevato grado di sicurezza ed affidabilità. In tale settore, oltre ad un'attenta scelta dei materiali e dei processi, deve pertanto essere prevista una rigorosa fase di controllo della presenza di imperfezioni o difetti nelle aree ritenute critiche, al fine di prevenire ed evitare rotture catastrofiche.

#### **LA 3.10**

L'attività di diffusione ha previsto principalmente la partecipazione a incontri tematici nell'ambito dell'additive manufacturing di parte del personale ENEA impegnato nel WP. Gli incontri hanno previsto l'interazione con realtà importanti sul territorio nazionale ed internazionale, coinvolte attivamente nell'additive manufacturing, quali ad esempio l'azienda EOS, Wärtsilä, Brembo, Leonardo, Tag e Eurogalvano. La partecipazione a workshop e giornate tematiche, oltre a visite effettuate presso aziende del settore, ha permesso di effettuare colloqui tecnici relativi alle attività in corso presso ENEA. In particolare l'incontro del 25 giugno 2019, avvenuto presso Kilometro Rosso, all'interno del quale ENEA sta allestendo, in collaborazione con l'Università di Bergamo, alcuni laboratori per svolgere attività anche sull'AM, ha permesso di interagire con importanti realtà industriali e di ricerca. Uno degli aspetti più interessanti è stata la conferma del forte interesse nella qualifica di materiali e componenti realizzati mediante AM (oggetto delle attività previste nel WP3 LA 7-8-9). Infatti una delle presentazioni, di Leonardo Helicopters Engineering era incentrata proprio sulla normativa e sui controlli da effettuare per lo studio delle difettosità dei prodotti realizzati mediante AM. Inoltre sono state effettuate le visite presso le aziende TAG e Eurogalvano. La visita presso Eurogalvano ha permesso di approfondire gli aspetti relativi alle tecnologie ADAM e

	<p>BMD, oggetto del WP3 LA1-2-3. I colloqui intercorsi, durante i quali sono stati espone le tematiche principali delle attività di ENEA nell'Accordo di Programma, sono stati molto utili per incrementare le conoscenze nell'ambito delle tecnologie additive, ma soprattutto per esporre le attività dell'AdP e posare le basi per collaborazioni future, quali attività progettuali e commesse. Vengono riportate le minute degli incontri effettuati e le locandine degli eventi al quale ha partecipato il personale ENEA.</p>
<p>UNISA Dipartimento di Fisica "E.R. Caianiello e Centro di Ricerca Interdipartimentale NanoMates</p>	<p><b><u>LA3.13</u></b></p> <p>Nei primi 6 mesi della linea di attività LA 1.3 è stata condotta una intensa attività di ricerca bibliografica riguardante l'additive manufacturing (AM), con particolare attenzione allo studio delle tecnologie 3DP per sistemi compositi a matrice polimerica, che sono: modellazione a deposizione dal fuso, sinterizzazione laser selettiva, stereolitografia, produzione di oggetti laminati, stampa a getto d'inchiostro. Rispetto alle tendenze nell'ambito delle varie applicazioni per AM, esistono diverse tipologie di materiali compositi che hanno trovato impiego in differenti applicazioni, ad esempio: PLA con filler in bronzo per applicazioni strutturali; EVA con grafite per applicazioni elettriche; ABS con rame e ferro per applicazioni termiche; ABS con grafene per applicazioni strutturali e termiche; PLA con grafene per applicazioni biomedicali; PA-12 con nanofibre di carbonio per applicazioni meccaniche; poliacrilati con nanoparticelle di allumina per applicazioni meccaniche, etc..</p> <p>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. 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.</p> <p>A valle della individuazione dei materiali più promettenti, si è iniziato uno screening per l'acquisto e la caratterizzazione dei materiali già presenti in laboratorio, tramite analisi termogravimetrica, analisi FT-IR, microscopiche.</p>
<p>UNISA Dipartimento di Ingegneria Industriale</p>	<p><b><u>LA3.18</u></b></p> <p>La ricerca ha individuato nella tecnologia di fabbricazione a letto di polvere quella più adeguata in termini di ripetibilità e accuratezza ai fini della realizzazione di componenti alleggeriti; ha inoltre individuato nelle schiume a porosità casuale le strutture più conveniente perché più facilmente progettabili e applicabili nell'alleggerimento di componenti di forma complessa come potrebbero emergere per le esigenze del progetto.</p> <p>La realizzazione di componenti alleggeriti grazie a pori con distribuzione casuale offre l'opportunità di ridurre il ricorso a materie prime critiche, inoltre consente di ottenere prestazioni maggiori in termini di efficienza energetica.</p>
<p>ENEA</p>	<p><b><u>LA 4.4</u></b></p> <p>Sono stati individuati, a partire dall'analisi dello stato dell'arte, i parametri fondamentali di un impianto per la produzione di energia da biomasse, riscontrando i gassificatori come gli impianti soggetti alle condizioni di lavoro più gravose. Sono state definite le principali sollecitazioni chimico-fisiche, che a loro volta definiscono le caratteristiche maggiormente rilevanti necessarie al corretto funzionamento del componente nelle condizioni rilevate: elevata resistenza termica; resistenza agli shock termici; resistenza alla corrosione e all'usura; inerzia chimica; elevata stabilità dimensionale.</p> <p>È stata quindi individuata la classe di materiali ottimale, i ceramici avanzati, e sono</p>

state correlate le proprietà di tali materiali alle caratteristiche e parametri richiesti per il corretto funzionamento dell'impianto. I materiali ceramici avanzati impiegati ad oggi in tali tipologie di impianti sono estremamente ridotti e presenti solo in applicazioni marginali, non sfruttandone appieno le potenzialità per un significativo miglioramento dell'efficienza e della sostenibilità del processo.

In particolare, tra i materiali ceramici avanzati più promettenti, si propone la valutazione di due tipologie di ceramici ingegneristici: un ceramico ossidico, quale la tialite, e un ceramico non ossidico, come il carburo di silicio.

#### **LA 4.7**

L'attività del primo semestre ha previsto lo studio di scambiatori di calore realizzabili mediante tecnologie additive, in particolare mediante stampa 3D. Sono stati valutati esempi di scambiatori di calore già realizzati e le loro possibili applicazioni, evidenziando le problematiche realizzative.

Sono stati valutati sia scambiatori di tipo metallico che in materiale polimerico, descrivendone le tecnologie per la loro realizzazione. Sono state descritti gli esempi di scambiatori di calore realizzati mediante tecnologie additive. Successivamente è stata presa in considerazione la possibilità di realizzare scambiatori di calore per due principali applicazioni: utilizzo in macchine ad assorbimento, in particolare per cicli acqua-ammoniaca, e per caldaie domestiche. E' stata quindi descritta l'attività pregressa dell'ENEA nel campo dei sistemi di condizionamento basati macchine ad assorbimento con cicli acqua-ammoniaca e le potenzialità delle tecnologie additive per la realizzazione di scambiatori di calore da utilizzare in questo tipo di macchine.

#### **LA 4.10**

L'attività di diffusione svolta all'interno del WP4 è in parallelo all'attività di diffusione del WP3. Nel primo anno di progetto, come riportato per il WP3, è stato possibile incontrare diverse aziende, nazionali ed estere, coinvolte attivamente nell'additive manufacturing, quali ad esempio l'azienda EOS, Wärtsilä, Brembo, Leonardo, Tag, Eurogalvano. Il personale ENEA ha partecipato a diversi incontri e colloqui tecnici durante i quali sono stati discusse le attività di ENEA nell'ambito dell'AM sia sul fronte nuovi materiali che dispositivi e componenti. I costi relativi a questi incontri sono stati imputati al WP3, ma l'attività di diffusione, come già riportato, sono strettamente connesse alle attività del WP4. Nell'additive manufacturing infatti i materiali e i componenti che possono essere realizzati sono strettamente collegati, in alcuni casi essendo questi ultimi limitati da un numero ristretto di materiali presenti in commercio. I rapporti intercorsi potranno essere in futuro alla base di eventuali collaborazioni finalizzate ad attività progettuali.