

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. 3 – Periodo attività: 01/01/2020 – 30/06/2020

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 2020 sono stati messi a punto i processi di deposizione di film sottili a base di ioduro di rame ottimizzati in termini di temperatura di processo al fine di ottenere omogeneità, uniformità e difettosità controllata e sono state effettuate misure di resistività elettrica. Inoltre sono state effettuate la stampa serigrafica della pasta di PEDOT:PSS commerciale AGFA EL-P5015 utilizzando due telai serigrafici entrambi con mesh 90 fili per cm (diametro filo 30 μm apertura 80 μm) ma con geometria di stampa diversa (LA1.2). Sono state eseguite prove di sintesi di nanopolveri di ZnS, sintesi chimica acquosa per co-precipitazione, necessarie per l'ottimizzazione dei parametri del processo e con la relativa necessaria caratterizzazione (analisi chimico-fisica e microstrutturale). L'impianto pilota per la sintesi per co-precipitazione per la produzione di sostanziali quantità di nanopolveri dell'ordine delle decine di grammi in modo economico e rapido è stato installato e collaudato in attesa delle verifiche previste nel semestre successivo. Inoltre sono state eseguite prove preliminari di laboratorio rivolte alla preparazione di inchiostri, contenenti i materiali piroelettrici selezionati (PVDF e ZnO), potenzialmente adatti ad essere processati mediante tecniche convenzionali di stampa e coating (LA 1.5). Nei primi due mesi di quest'anno un intenso sforzo organizzativo è stato profuso per l'organizzazione e la piena riuscita della conferenza nazionale sulla termoelettricità GiTE2020 prevista per i giorni 26-27 febbraio 2020 (LA 1.8). Unisalento ha svolto un'attività di studio incentrata sull'individuazione di una prima serie di materiali TE di tipo inorganico sui quali realizzare le misure di caratterizzazione fisica (in particolare, di spettroscopia ottica, elettrica e caratterizzazione morfologica alle diverse scale) (LA 1.11).

Nel WP2 si prevede di realizzare TEG a film sottile inorganico o ibrido con basse potenze (nell'intervallo nW- μW 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. Sono state effettuate prove preliminari di deposizione tramite sputtering di una coppia di materiali (argento e nichel) sottoposti a caratterizzazione sia strutturale che funzionale. In particolare, le prime analisi funzionali condotte nell'intervallo di temperature di interesse (300K-350K) ed

effettuate sui film sottile di argento sono state propedeutici alle procedure di ottimizzazione-progettazione via software dei μ -TEG candidabili. L'attività ha previsto inoltre la realizzazione di routine di calcolo tramite l'ausilio del software Mathematica in grado di modellare sistemi TEG in differenti condizioni al contorno (potenza termica in ingresso fissata, differenza di temperatura fissata) tenendo in conto della variazione dei parametri termo-elettrici dei materiali con la temperatura e dell'effetto Thomson (LA 2.2.). Sono state eseguite prove preliminari di laboratorio, necessarie alla preparazione di dispositivi piroelettrici mediante processi di stampa (rotocalco, serigrafia) con i materiali attivi (PVDF, ZnO) individuati. In base ai primi risultati ottenuti, sono stati realizzati alcuni film da utilizzare per lo studio e sviluppo del set-up sperimentale per la caratterizzazione funzionale dei futuri dispositivi piroelettrici che si produrranno mediante stampa. Inoltre partendo da polveri ottenute in WP1 sono state effettuate prove preliminari per la realizzazione di componenti ceramici per dimostratori piroelettrici e per la fabbricazione di dispositivi piroelettrici in particolare per la messa a punto degli elettrodi. E' stato inoltre definito il processo di realizzazione di componenti piroceramici in ZnS di forma adatta ad essere utilizzati all'interno degli elettrodi dei dimostratori. (LA 2.5). L'attività svolta da INSTM ha previsto lo sviluppo di due modelli. Specificamente, sono stati sviluppati i modelli di trasporto di carica per i sistemi nanostrutturati inorganici e per i nanocompositi ibridi. I risultati ottenuti nel caso del silicio hanno fornito indicazioni utili per lo sviluppo (in corso) dei modelli chimico-fisici di correlazione tra condizioni di deposizione e microstruttura (LA2.11). Le attività di UNINA nel primo semestre del II anno del progetto hanno riguardato il raffinamento e l'estensione dei processi di integrazione PEDOT:PSS/polimeri eumelanici e l'avvio della esplorazione delle potenzialità stampa elettroidrodinamica (elettrospinning (ES)) per la fabbricazione di appropriate geometrie a partire dai materiali (2.14).

Il WP3 prevede lo studio di nuovi materiali per l'additive manufacturing per un utilizzo nella realizzazione di componenti.

All'interno della LA 3.1, sulla base dei risultati della selezione dei sistemi metallo-legante effettuata nella prima annualità, è stata studiata e definita una matrice di prove per la realizzazione di alcune composizioni a base acciaio al variare del tipo e del contenuto di legante. Sono stati definiti il setup sperimentale e i protocolli da utilizzare per la preparazione delle miscele. E' stata avviata la procedura per l'acquisizione di una pressa idraulica e riscaldata da banco per la preparazione delle miscele metallo-legante in forma di provini consolidati mediante compressione in temperatura. L'attività sui materiali ceramici ha previsto il miglioramento della formulazione della pasta ceramica di Tialite, al fine di minimizzare i ritiri durante i trattamenti termici di degasaggio e sinterizzazione successivi alla stampa 3D LDM. E' stata inoltre effettuata la caratterizzazione reologica delle paste preparate.

Nell'ambito della LA 3.4, da una parte l'attività si è focalizzata sull'approvvigionamento dei materiali di partenza idonei all'esecuzione delle prove, partendo dai precursori ed i reattivi individuati nella LA 3.4 per realizzare i test di produzione delle polveri mediante plasma. Sono stati inoltre effettuati alcuni test su un filamento di PLA /Cu con contenuto di metallo >80%. Come previsto ad inizio anno sono stati avviati dei test di funzionamento dell'impianto nell'attuale configurazione, impiegando materiali ceramici disponibili in magazzino, al fine di identificare delle finestre di processo preliminari. è stata condotta, partendo dai risultati conseguiti nell'attività precedente e dai disegni preliminari dell'upgrading di impianto sviluppati, la progettazione di dettaglio della modifica dell'impianto prototipo basato sulla tecnologia del plasma termico DC installato presso le strutture ENEA del CR. Portici. L'attività di progettazione della lega metallica per applicazioni nel campo dello scambio termico è stata focalizzata sull'ottenimento di una forchetta composizionale definitiva per la sua produzione, mediante atomizzazione. La lega verrà prodotta mediante processi di atomizzazione. Per far questo il processo richiede prima la realizzazione di un billet con la composizione desiderata, in genere realizzato da una fonderia specializzata, e successivamente la sua atomizzazione per ottenere delle particelle di forma sferica di dimensione idonee ai processi di stampa 3D. La lega potrà essere utilizzata sia in processi a letto di polvere, processi a deposizione diretta, che come cariche in processi nei quali il precursore di stampa è un materiale polimerico caricato con particelle metalliche (LA 3.5).

Nel primo semestre del 2020 l'attività della LA 3.8 si è concentrata sulla caratterizzazione dei campioni preparati nel secondo semestre 2019 e nella preparazione ed effettuazione dell'ordine per eseguire le

lavorazioni meccaniche necessarie alla realizzazione di provini per prove di trazione secondo la normativa ASTM E8. E' stata quindi preparata una specifica tecnica sulla base della quale sono stati richiesti i preventivi a diverse aziende nazionali che effettuano lavorazioni meccaniche. Il materiale oggetto della lavorazione, lega di Titanio Ti6Al4V, richiede attrezzature specifiche e particolari accortezze nell'effettuazione delle lavorazioni. Infatti, diverse aziende, contattate informalmente, hanno comunicato che non effettuano lavorazioni meccaniche su questa lega. Sono state condotte ulteriori indagini di carattere microstrutturale e prove non distruttive sui campioni realizzati mediante EBM.

L'attività di UNISA ha visto l'effettuazione di una campagna sperimentale per la preparazione di nanomateriali funzionalizzati in vista di applicazioni nell'AM e per lo sviluppo di nuovi supercapacitori. In particolare, sono state preparate polveri funzionalizzate di carburo di silicio come possibili materiali attivi per l'accumulo di energia. Le polveri, commerciali e prodotte in ENEA sono state ricoperte di grafene per migliorarne la capacità di accumulo e la funzionalizzazione. E' stata inoltre effettuata la caratterizzazione delle polveri ottenute prima e dopo il ricoprimento (LA 3.14).

Il primo semestre di attività di UNIBO nel progetto ha previsto lo studio del comportamento tribologico di materiali metallici prodotti mediante manifattura additiva e dei processi di usura prevalenti in componenti metallici per applicazioni in ambito Ricerca di Sistema Elettrico. Inoltre è stata definita una configurazione di prova. La geometria individuata prevede l'impiego di provini con geometrie semplici, che permettono di ripetere agevolmente le prove su una stessa superficie in modo da ottenere risultati robusti dal punto di vista statistico. E' stata inoltre una programmazione delle prove tribologiche da effettuare nel corso dell'annualità (LA 3.16). L'attività di UNISA ha visto la realizzazione di schiume metalliche per validare non solo il metodo di progettazione per livelli, ma anche la fabbricabilità con la tecnologia di fabbricazione proposta, ovvero la fabbricazione additiva a letto di polvere con fascio laser. Sulle schiume così realizzate sono stati condotti controlli di accuratezza al microscopio elettronico, per validare la precisione di lavorazione offerta dalla tecnologia in termini di spessori di parete (LA 3.19).

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.

Nell'ambito della LA 4.5 si è proceduto allo sviluppo e all'analisi del comportamento del materiale tialite: sono stati ottenuti dei provini da stampa 3D LDM della pasta ceramica ottimizzata alle LA3.1 e LA3.2. In particolare, sono stati condotti i trattamenti termici di degasaggio e sinterizzazione sui provini di piccole dimensioni (ca. 20x15x10mm) e sono stati determinati i ritiri del materiale. Tali risultati saranno utili alla definizione delle dimensioni e della geometria del dimostratore ceramico nel disegno CAD. I trattamenti termici finalizzati alla densificazione sono stati eseguiti sulla piastra in verde (ca. 50x60x15 mm). Le caratteristiche del materiale ottenuto con il processo convenzionale saranno confrontate con le caratteristiche del processo di additive manufacturing da stampa LDM.

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. Nel primo semestre del 2020 sono state effettuate delle prove di stampa FDM dello scambiatore di calore mediante tecnologia FDM. Le prove hanno portato alla realizzazione di una versione ridotta dello scambiatore che verrà successivamente testata. Sono state inoltre effettuate ulteriori prove di tenuta. E' stato utilizzato in parte il setup già realizzato per valutare visivamente le perdite nel componente realizzato. La verifica che i componenti non presentino perdite a diverse pressioni è fondamentale al fine della realizzazione di uno scambiatore di calore per evitare il contatto tra i due fluidi lato caldo e lato freddo. Sono state nel frattempo effettuate delle modifiche al progetto iniziale (LA 4.8).

Le attività svolte da UNIROMA1 all'interno della LA 4.13 sono state focalizzate sul materiale per la realizzazione della girante Pelton che è stato individuato all'interno dei materiali compatibili con la tecnologia Selective Laser Melting. Vari modelli sono stati individuati per capire gli effetti dei parametri di processo sul materiale e sulla finitura superficiale ottenibile. Dal punto di vista sperimentale soddisfacenti progressi sono stati ottenuti in merito alla modifica delle strategie di scansione e della loro implementazione che è particolarmente vincolata dai segreti industriali dei costruttori dei sistemi di

fabbricazione. I risultati pongono le basi per la determinazione di una ricetta in grado di ottimizzare la produzione di una larga famiglia di giranti Pelton caratterizzate da una finitura superficiale che non necessita di operazioni secondarie che limitano e rendono antieconomica la produzione additiva proprio per geometrie complesse come queste.

In ultimo le attività di UNINA hanno visto lo studio di diverse tipologie di tubi di calore presenti sul mercato, con particolare attenzione ai dispositivi normalmente utilizzati per il raffreddamento delle componenti elettroniche ed in particolare delle CPU. L'analisi ha messo in evidenza la possibilità di utilizzare tubi di calore di tipo flat i quali mostrano diversi vantaggi rispetto ai tradizionali tubi di calore circolari (efficienti soprattutto nel trasferimento lineare ed unidimensionale del calore). Sono state inoltre contattate diverse aziende presenti sul territorio nazionale sono state contattate col fine di analizzare i limiti tecnologici della stampa 3D dei metalli normalmente utilizzati nelle applicazioni di scambio termico (LA 4.15).

Si segnala che a causa dell'emergenza COVID-19 l'accesso ai laboratori sia nei centri ENEA che nei laboratori delle Università coinvolte, nei mesi da marzo a giugno è stato fortemente limitato e in parte precluso. Inoltre sono state riscontrate delle criticità nelle aziende contattate per la fornitura di materiali di consumo e attrezzature. Quindi le attività sperimentali hanno subito in parte dei rallentamenti.

ATTIVITA' SVOLTE	
AFFIDATARIO / COBENEFICIARIO	SINTESI DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTE
ENEA	<p><u>LA 1.2</u></p> <p>Messa a punto dei processi di deposizione di film sottili a base di ioduro di rame ottimizzati in termini di temperatura di processo al fine di ottenere omogeneità, uniformità e difettosità controllata.</p> <p>Sono state effettuate misure di resistività elettrica in configurazione Van der Pauw ed analisi della stabilità in aria e sotto vuoto di alcuni film di Cul ottenuti per evaporazione termica. Le misure sono state acquisite in funzione del tempo, anche per intervalli di un paio di mesi, con passaggi in vuoto. I film analizzati sono risultati essere relativamente instabili in aria con variazioni della resistività contenute entro 30-40% circa. Pertanto sono stati condotti esperimenti di stabilizzazione tramite film polimerico di PMMA analizzando diverse tipologie di solventi. Inoltre sono stati condotti test di fabbricazione di film di Cul da deposizione per via chimica in condizioni sovra-stechiometriche, al fine di ottenere in prospettiva film ad alto drogaggio di tipo p. Al medesimo scopo sono state valutate in via preliminare procedure di drogaggio da vapori di iodio di film ottenuti per evaporazione termica. Gli esiti di questi primissimi approcci sono al momento incerti.</p> <p>Durante il periodo di lockdown e di chiusura del CR-Brindisi le attività svolte in smart-working sono state dedicate ad un riesame critico dei dati sperimentali acquisiti durante la prima annualità. A valle di ciò sono state avviate le procedure di ricerca di mercato ed acquisto di sia di un sistema di monitoraggio in camera di deposizione per ottenere condizione di crescita più stabili e ripetibili; sia di un'opportuna estensione funzionale del sistema di misura TFA operativo nei laboratori di Brindisi capace di permettere il buon superamento delle difficoltà connesse alla caratterizzazione elettrica (resistività e coefficiente di Hall) di film sottili.</p> <p>Inoltre sono state è stata effettuata la stampa serigrafica della pasta di PEDOT:PSS commerciale AGFA EL-P5015 utilizzando due telai serigrafici entrambi con mesh 90 fili</p>

per cm (diametro filo 30 μm apertura 80 μm) ma con geometria di stampa diversa. Il telaio 1 permette la stampa di un film di area 25 mm x 25 mm mentre il telaio 2 permette la stampa di 8 film distanziati tra loro 8 mm ognuno di area di 2 mm x 24 mm. Sui film stampati sono state effettuate caratterizzazioni elettriche mediante misura della resistenza sheet con tecnica delle 4 punte e misure di spessore e rugosità mediante profilometro ottico. Lo spessore e la rugosità dei film stampati con i due telai hanno valori simili mentre la sheet resistance nel caso del telaio 2 è risultata essere più elevata rispetto al telaio 1.

I film stampati mostrano uno spessore di 1.5 μm e una rugosità di 150 nm per entrambi i telai.

Telaio 1: sheet resistance 90 ohm e conducibilità 65 S/cm

Telaio 2: sheet resistance 200 ohm e conducibilità 30 S/cm

LA 1.5

Nel corso del semestre di progetto, sono state eseguite prove di sintesi di nanopolveri di ZnS, sintesi chimica acquosa per co-precipitazione, necessarie per l'ottimizzazione dei parametri del processo e con la relativa necessaria caratterizzazione (analisi chimico-fisica e microstrutturale).

L'impianto pilota per la sintesi per co-precipitazione per la produzione di sostanziali quantità di nanopolveri dell'ordine delle decine di grammi in modo economico e rapido è stato installato e collaudato in attesa delle verifiche previste nel semestre successivo.

Nel periodo gennaio-giugno 2020 è stato possibile impostare in laboratorio parte il lavoro sperimentale previsto, cioè si è lavorato con la polvere commerciale di ZnS al fine di mettere a punto un adeguato processo per la formatura di provini di forma semplice da utilizzare per le prove di sinterizzazione. Tramite test preliminari, è stato verificato che lo stampo per la realizzazione dei cilindretti di prova fosse adeguato per raggiungere densità in verdi tali ($\geq 50\%$) da consentire di poter procedere al trattamento di sinterizzazione. Per poter mettere a punto il processo di sinterizzazione si è verificato che il ciclo termico dovesse essere condotto in azoto e con un preciso controllo della temperatura sia in riscaldamento che in raffreddamento per poter utilizzare un metodo pressureless che consenta di raggiungere densità in sinterizzato $\geq 90\%$ e la limitazione dell'accrescimento dei grani a non più di 5 μm .

Nel corso dei mesi successivi è stato possibile individuare le specifiche necessarie per un forno adeguato alla sinterizzazione dei componenti ceramici piroelettrici a base di ZnS e si è proceduto a fare l'ordine per l'upgrade individuato.

L'attività sperimentale proseguirà non appena sarà possibile riprendere le attività in laboratorio.

Inoltre sono state eseguite prove preliminari di laboratorio rivolte alla preparazione di inchiostri, contenenti i materiali piroelettrici selezionati (PVDF e ZnO), potenzialmente adatti ad essere processati mediante tecniche convenzionali di stampa e coating. In particolare, per quanto riguarda il PVDF, sono state preparate soluzioni utilizzando alcuni solventi polari, in varie proporzioni, al fine da un lato di ottenere la completa dissoluzione del polimero e dall'altro di modificare la viscosità dell'inchiostro per raggiungere i valori tipici di inchiostri processabili per stampa e/o coating. Utilizzando alcune di queste soluzioni preparate, sono stati realizzati dei film mediante bar coating con lo scopo di effettuare prove di evaporazione dei solventi mirate ad indurre cineticamente la cristallizzazione della fase polare del PVDF. Per quanto riguarda lo ZnO, sono state preparate alcune dispersioni sia di nanoparticelle che di nanofili, iniziando a provare solventi, concentrazioni ed eventuali disperdenti, per cercare di ottenere inchiostri omogenei e stabili nel tempo.

LA 1.8.

Nei primi due mesi di quest'anno un intenso sforzo organizzativo è stato profuso per l'

	<p>organizzazione e la piena riuscita della conferenza nazionale sulla termoelettricità GiTE2020 prevista per i giorni 26-27 febbraio 2020. In particolare, si è provveduto alla stesura e realizzazione di tutto il materiale stampato quali book of abstract, brochure, locandine ed altro necessarie alla divulgazione dell'evento che è stata garantita anche tramite <i>le piattaforme di comunicazione ENEA</i>.</p> <p>Infine sono stati valutati e gestiti vari contratti di sponsorship con partner industriali dal forte carattere sia nazionale che internazionale.</p> <p>Tale importante occasione, che avrebbe permesso la diffusione delle attività nonché l'interazione con i principali attori del settore, non si è svolta a causa dell'emergenza sanitaria nonostante la completa organizzazione in ogni suo piccolo dettaglio.</p> <p>A seguito della riunione della assemblea dei soci della AIT (Associazione Italiana Termoelettricità) tenutasi in data 24/03/2020, si è stabilito di rinviare le giornate sulla termoelettricità al 2021 riassegnando la organizzazione del GiTE2021 ancora all'ENEA.</p>
UniSalento	<p><u>LA 1.11</u></p> <p>Nei mesi di Gennaio e Febbraio 2020 è stata svolta un'attività di studio volta alla individuazione di una prima serie di materiali TE di tipo inorganico sui quali realizzare — come previsto nell'Allegato Tecnico all'AdC — le misure di caratterizzazione fisica (in particolare, di spettroscopia ottica, elettrica e caratterizzazione morfologica alle diverse scale); tali misure hanno l'obiettivo di determinare per ciascuna tipologia di materiale (i) le proprietà elettriche ed elettroniche/ottiche (conducibilità, foto-corrente, band-gap, densità degli stati, ecc.) di bulk, (ii) la loro morfologia e struttura (difetti), nonché (iii) le proprietà elettriche (trasporto di carica) associate alla presenza di interfacce. Tra i possibili materiali, si è scelto di studiare l'AZO (ZnO:Al), in quanto di interesse per l'ENEA CR Brindisi: sono stati quindi selezionati campioni di AZO in forma di strati sottili iso-orientati depositati mediante <i>sputtering-DC</i> su substrati di zaffiro (000.1 [ved. I. Miccoli <i>et al.</i>, Appl. Surf. Sci. 313 (2014) 418-423]; tali strati hanno una cristallinità (nella direzione trasversale ai film) definita da grani dell'ordine di 20-50 nm e possono quindi considerarsi candidati ideali ai fini delle proprietà TE, in quanto nano-strutturati (nel senso discusso nel <i>Rapporto Tecnico: Stato dell'arte dei metodi di caratterizzazione di materiali termoelettrici</i>, 31 Gennaio 2020). Le proprietà fisiche di tali strati, una volta determinate, saranno successivamente confrontarle con quelle di analoghi campioni di AZO forniti nel corso del 2020 da ENEA CR Brindisi.</p> <p>Tra le diverse metodiche di caratterizzazione, di particolare interesse sono le misure di catodoluminescenza (CL) da realizzarsi tramite un sistema Gatan MonoCL4 montato su un microscopio elettronico a scansione ad alta risoluzione spaziale (FE-SEM) Zeiss Sigma VP, a disposizione presso il Laboratorio di Fisica e Tecnologia dei Semiconduttori (Lab. FTS) dell'Università. Lo scopo di tali misure è di determinare la difettistica del materiale, la sua distribuzione spaziale ed il ruolo delle interfacce (bordi di grano a piccolo angolo) all'interno del materiale.</p> <p><u>Nota:</u> L'emergenza COVID-19 e la conseguente chiusura dei laboratori di ricerca di Uni-Salento (disposizioni DPCM 11 marzo 2020) non hanno consentito la prosecuzione delle attività di ricerca programmate per i successivi 3 mesi dell'anno (periodo Marzo-Giugno 2020). Il Laboratorio ha riaperto a partire dal 8 Giugno 2020 (D.R. 421/2020).</p>
ENEA	<p><u>LA 2.2</u></p> <p>Nelle misure consentite dal rientro contingentato e non continuativo imposto dall'emergenza sanitaria, presso il CR-Brindisi è stato possibile effettuare prove preliminari di deposizione tramite sputtering di una coppia di materiali (argento e nichel) sottoposti a caratterizzazione sia strutturale che funzionale. In particolare, le prime analisi funzionali condotte nell'intervallo di temperature di interesse (300K-350K) ed effettuate sui film sottile di argento sono state propedeutici alle procedure di ottimizzazione-progettazione via software dei μ-TEG candidabili.</p> <p>Lo studio della letteratura specialistica ha riguardato gli aspetti relativi alla simulazione-modellazione di un sistema μ-TEG completo delle parti accessorie alla parte</p>

strettamente attiva (dissipatore, hot-plate e cold-plate, substrati, etc..) tanto in condizioni di esercizio quanto in situazioni controllate di laboratorio. Lo scopo ultimo è la progettazione di un dispositivo ottimizzato quale proof-of-concept e la definizione-progettazione di un opportuno apparato di caratterizzazione dei μ -TEG.

Realizzazione di routine di calcolo tramite l'ausilio del software Mathematica in grado di modellare sistemi TEG in differenti condizioni al contorno (potenza termica in ingresso fissata, differenza di temperatura fissata) tenendo in conto della variazione dei parametri termo-elettrici dei materiali con la temperatura e dell'effetto Thomson. Con tali ausili è possibile, una volta note le funzioni (anche di interpolazione sperimentale) che rappresentano gli andamenti delle grandezze termoelettriche con la temperatura, determinare i layout geometrici ottimali della architettura simulata e da testare. Una routine di calcolo realizzata è in particolare in grado di simulare le misure di curve IV in laboratorio: l'uso principale di questa routine è quello di servire da ausilio alla definizione-progettazione dell'apparato di caratterizzazione TEG da realizzare.

LA 2.5

Nel corso del semestre di progetto, presso il CR di Portici, sono state eseguite prove preliminari di laboratorio, necessarie alla preparazione di dispositivi piroelettrici mediante processi di stampa. In particolare, in base alle tecniche di stampa (rotocalco, serigrafia) e materiali attivi (PVDF, ZnO) individuati, le prove hanno riguardato: il trattamento superficiale dei substrati di stampa (elettrodi), allo scopo di renderli idonei, in termini di bagnabilità, alla successiva stampa dei materiali piroelettrici allo studio; la regolazione delle caratteristiche chimico-fisiche di inchiostri a base di PVDF, in termini di concentrazioni, viscosità e tensione superficiale, allo scopo di renderli adatti ad essere processati con la tecnica di stampa rotocalco.

Inoltre, in base ai primi risultati ottenuti, sono stati realizzati alcuni film da utilizzare per lo studio e sviluppo del set-up sperimentale per la caratterizzazione funzionale dei futuri dispositivi piroelettrici che si produrranno mediante stampa. In particolare, detto apparato sperimentale, in corso di definizione, sarà in grado di imporre una variazione di temperatura controllata ad un dispositivo piroelettrico, misurare la temperatura del dispositivo ad istanti di tempo prestabiliti e registrare l'andamento nel tempo della corrente di corto-circuito. Per realizzare l'ambiente di test, si è scelto un sistema complesso, allo stato già in parte acquisito, contenente uno stage incluso in una camera di test con atmosfera anidra e ambiente di gas inerte, munita di un poggia campioni termicamente controllato e quattro passanti elettrici connessi ad altrettante sonde elettriche per la caratterizzazione sia statica che dinamica di dispositivi elettronici planari o impilati. Il sistema include un controllore termico, un sistema di raffreddamento con azoto liquido, un software per programmare, avviare e registrare i test termici, e un computer dedicato. Parallelamente, si sta studiando la migliore configurazione strumentale da acquisire per la misura della corrente piroelettrica.

Durante il primo semestre del secondo anno, presso il CR di Casaccia e Faenza, sono state effettuate prove preliminari partendo da polveri ottenute in WP1 per la realizzazione di componenti ceramici per dimostratori piroelettrici e per la fabbricazione di dispositivi piroelettrici in particolare per la messa a punto degli elettrodi. Sono state eseguite prove preliminari con la strumentazione esistente in laboratorio per poter ottimizzare il dispositivo. Sono stati effettuati gli ordini per la strumentazione più idonea per la misura dei dispositivi piroelettrici per temperature fino a 300°C.

Grazie ai test preliminari eseguiti nel WP1 per la messa a punto del metodo di formatura e sinterizzazione, è stato possibile impostare il processo di realizzazione di componenti piroceramici in ZnS di forma adatta ad essere utilizzati all'interno degli elettrodi dei dimostratori. Questi componenti devono avere uno spessore in bulk

	<p>sufficientemente piccolo da consentire il rapido propagarsi delle fluttuazioni di temperatura e quindi incrementare l'efficienza dell'effetto piroelettrico. Nel periodo in cui è stato possibile svolgere attività di laboratorio è stato necessario concentrarsi sulle condizioni di pressatura uniassiale: per evitare l'insorgenza di laminazioni perpendicolari alla direzione di applicazione del carico si valuterà nel secondo semestre la necessità di ricorrere alla pressatura isostatica al fine di raggiungere il target richiesto di densità del verde.</p> <p><u>LA 2.8</u> Meeting e discussioni via email e telefoniche tra rappresentanti italiani di Mission Innovation IC6 ed il coordinatore di IC6 per stabilire progetti di collaborazione sui piroelettrici e organizzazione a marzo dove di una visita in Italia di M.Kozdras per la discussione scientifica e per proposte di progetti congiunti. Da marzo a causa del lockdown tutti i viaggi sono stati sospesi e quindi incontri e convegni previsti sono stati annullati.</p>
INSTM	<p><u>LA 2.11</u> Nel corso del terzo trimestre è iniziata l'attività di sviluppo dei due modelli. Specificamente, sono stati sviluppati i modelli di trasporto di carica per i sistemi nanostrutturati inorganici e per i nanocompositi ibridi (Task 1.1). Lo sviluppo dei due modelli di trasporto si è specificamente focalizzato su (a) silicio polimorfico polifasico, ottenuto per deposizione con tecniche di Low-Pressure Chemical Vapor Deposition, impiantato boro a concentrazioni eccedenti la sua soglia di solubilità in silicio e sottoposto a trattamenti termici prolungati ad alta temperatura; e su (b) nanostrutturati ibridi di poli(3.4-etilendioossitofene) drogato con sali di ferro. I sistemi costituiscono un naturale riferimento per le due classi di nanostrutturati oggetto del contratto e la loro analisi con tecniche ab-initio (in collaborazione con enti terzi) sono state pubblicate su riviste scientifiche internazionali.</p> <p>Nel caso del silicio le simulazioni hanno mostrato come nei sistemi nanostrutturati inorganici la presenza di seconde fasi possa essere utilizzata non solo per ridurre la conducibilità termica ma anche per accrescerne il fattore di potenza attraverso un meccanismo di filtraggio dei portatori di carica freddi. E' stato inoltre confermata la interdipendenza tra condizioni di preparazione (crescita e successivo trattamento termico) e proprietà di trasporto. Ciò ha fornito indicazioni utili per lo sviluppo (in corso) dei modelli chimico-fisici di correlazione tra condizioni di deposizione e microstruttura (Task 1.2).</p> <p>Anche nel caso degli ibridi organico-inorganico, la connessione tra modalità di preparazione (processo di polimerizzazione e iniziatore) e proprietà di trasporto sono risultate evidenti. Lo studio condotto ha mostrato come la scelta dell'iniziatore condizioni la lunghezza di catena media, la sua polidispersità e l'impaccamento paracrallino, parametri che sono stati correlati alla conducibilità termica. Analoga analisi per il trasporto di carica è in corso.</p>
UNINA	<p><u>LA2.14</u> Nel primo semestre del II anno del progetto (1-6/2020), la gran parte delle attività ha riguardato il raffinamento e l'estensione dei processi di integrazione PEDOT:PSS/polimeri eumelanici e l'avvio della esplorazione delle potenzialità stampa elettroidrodinamica (elettrospinning (ES)) per la fabbricazione di appropriate geometrie a partire dai materiali.</p> <p>In relazione al primo punto, la esplorazione sistematica ha previsto la estensione, dalla melanina da 5,6-diidrossindolo (DHI) a quella da acido 2-carbossi-5,6-diidrossindolico (DHICA), dello studio di integrazione del PEDOT:PSS-eumelanina.</p> <p>Sono stati preparati film sottili di diverse blend PEDOT:PSS-DHICAmelanina (C-EuPH) a partire da miscele (DHICA: PEDOT: PSS con rapporti X: 1: 2,5), ottenuti combinando una soluzione adatta di DHICA in alcool isopropilico con una dispersione di PEDOT: PSS in</p>

	<p>acqua (è stato impiegato il PEDOT:PSS Clevios™ PH 1000). I film sono stati fabbricati su substrati di quarzo e vetro usando la deposizione per spin coating delle appropriate miscele di DHICA: PEDOT e la successiva polimerizzazione ossidativa di DHICA allo stato solido mediante il protocollo di polimerizzazione allo stato solido indotto da ammoniaca (AISSP).</p> <p>La morfologia del film sottile C-EuPH è stata studiata mediante microscopia a forza atomica (AFM). La topografia del film è stata studiata ad alta risoluzione osservando che la presenza della DHICA-melanina è associata a una diminuzione della rugosità superficiale, elemento di rilievo in vista della fabbricazione di dispositivi.</p> <p>Sono in corso di determinazione le proprietà spettroscopiche ed elettriche per i film così come sono in corso di definizione dei protocolli standard di "dedoping" con dimetilsolfossido, al fine di chiarire il possibile contributo di DHICA alle conducibilità delle miscele.</p> <p>In relazione alla definizione di protocolli ES per la fabbricazione di costrutti in microfibra di materiale termoattivo, è stato avviato uno studio preliminare per verificare la processabilità di miscele di PEDOT:PSS e C-EuPH. I primi tentativi hanno mostrato una certa difficoltà nella messa a punto di condizioni stabili di filatura per il materiale ibrido C-EuPH. Tale dato potrebbe essere legato alla non sufficientemente elevata omogeneità della miscela e richiede ulteriori approfondimenti. Allo stesso tempo è in programma l'impiego di un terzo materiale quale substrato portante anche ai fini di una riduzione dei costi di fabbricazione dei dispositivi finali.</p>
<p>ENEA</p>	<p><u>LA 3.2</u></p> <p>Le attività di ricerca del primo semestre della seconda annualità 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>Definizione della matrice di prove sperimentali per la preparazione di miscele metallo-legante e avvio degli acquisti (ENEA-CASACCIA)</i></p> <p>Sulla base dei risultati della selezione dei sistemi metallo-legante effettuata nella prima annualità, è stata studiata e definita una matrice di prove per la realizzazione di alcune composizioni a base acciaio al variare del tipo e del contenuto di legante. Sono stati definiti il setup sperimentale e i protocolli da utilizzare per la preparazione delle miscele. In parallelo è stata condotta un'indagine di mercato e tecnico-economica mirata all'acquisto dei materiali aventi le caratteristiche definite in fase di selezione e da utilizzare per la preparazione dei compositi. Inoltre è stata avviata la procedura per l'acquisizione di una pressa idraulica e riscaldata da banco per la preparazione delle miscele metallo-legante in forma di provini consolidati mediante compressione in temperatura.</p> <p>A causa dell'emergenza COVID-19 che ha precluso l'accesso ai laboratori per i mesi marzo-giugno, le attività sperimentali previste per la caratterizzazione dei materiali commerciali acquisiti al primo anno e per lo sviluppo delle composizioni metallo-legante per la produzione di provini su scala lab sono state necessariamente rimandate.</p> <p><i>Ottimizzazione della pasta ceramica di Tialite per LDM e preparazione dei provini (ENEA-FAENZA)</i></p> <p>In base ai risultati ottenuti al primo anno, è stata ulteriormente ottimizzata la formulazione della pasta ceramica di Tialite, al fine di minimizzare i ritiri durante i trattamenti termici di degasaggio e sinterizzazione successivi alla stampa 3D LDM. Ne è stata quindi effettuata la caratterizzazione reologica completa e post a confronto con la metodica definita al primo anno (LA 3.1).</p> <p>La pasta ceramica stampabile è stata preparata in lotti finalizzati ad effettuare le seguenti stampe 3D: campioni di dimensioni ridotte (ca. 20x15x10mm) per la determinazione dei ritiri; piastrina definita alla LA4.5 da cui ricavare per lavorazione meccanica secondo normativa i campioni destinati alle ulteriori caratterizzazioni,</p>

pianificate alla LA4.4 e da svolgersi alla LA4.5. Inoltre, in base alla metodica di preparazione della pasta ceramica stampabile LDM definita alla LA3.1, è stata avviata l'individuazione delle polveri e degli additivi reologici finalizzata alla preparazione del materiale a base di carburo di silicio (SiC), che insieme alla tialite (Al_2TiO_5) rappresenta uno dei materiali promettenti alla realizzazione del dimostratore ceramico per la produzione di energia da biomasse, così come individuato alla LA4.4.

LA 3.5

Le attività relative al plasma termico della linea LA 3.5 sono iniziate da quanto sviluppato nella linea LA 3.4.

E' stato avviato l'approvvigionamento dei materiali di partenza idonei all'esecuzione delle prove, partendo dai precursori ed i reattivi individuati nella LA 3.4 per realizzare i test di produzione delle polveri mediante plasma. I primi test di preparazione dei materiali precursori su un SS316L hanno purtroppo evidenziato la difficoltà di selezionare mediante macinazione e successiva setacciatura idonei lotti di materiale con apparecchiature disponibili. Soprattutto per la macinazione si è resa evidente la necessità di acquistare giare e biglie di macinazione in materiale più duro (es. WC) rispetto a quanto disponibile (acciaio temperato); un'altra strada che sarà intanto perseguita, in attesa di approvvigionarsi delle apparecchiature idonee, è quella di acquistare lotti di polvere già selezionati per eseguire test preliminari (es. SS316L 75 micron $d_{50} < 25$ micron). Sono stati anche sottoposti a test dei filamenti per stampante FDM caricati con materiale metallico. A parte alcuni test preliminari di stampa eseguiti, sono state condotte delle prove di dissoluzione con solvente della componente plastica e caratterizzazione delle particelle metalliche in essi contenute. Il primo materiale testato è un filamento di PLA /Cu con contenuto di metallo $>80\%$ in peso dell'azienda Formfutura.

L'analisi SEM ha evidenziato la presenza di particelle sferoidali di Rame di dimensioni comprese tra 5 e 70 micron. Altri test sono in corso utilizzando analoghi filamenti dell'azienda VirtualFoundry.

Come previsto ad inizio anno sono stati avviati dei test di funzionamento dell'impianto nell'attuale configurazione, impiegando materiali ceramici disponibili in magazzino, al fine di identificare delle finestre di processo preliminari. Purtroppo i test al plasma, e gli altri sopra descritti, sono stati interrotti quasi subito a causa dell'emergenza COVID che da fine Febbraio ha bloccato l'accesso alle attività sperimentali.

L'emergenza è ancora in corso, anche se con l'ingresso in fase 2 si sta provvedendo, non senza problemi, a verificare e riavviare le apparecchiature sperimentali. Anche in questo momento le limitazioni dovute alla turnazione ed al distanziamento sociale che impedisce alcune attività sperimentali, condizionano fortemente la ripresa delle attività.

Comunque nel periodo di smart-working imposto dall'emergenza è stata condotta, partendo dai risultati conseguiti nell'attività precedente e dai disegni preliminari dell'upgrading di impianto sviluppati, la progettazione di dettaglio della modifica dell'impianto prototipo basato sulla tecnologia del plasma termico DC installato presso le strutture ENEA del CR. Portici. L'attività è ancora in corso e comprende una ricognizione presso i fornitori della componentistica e dei materiali esistenti in termini di proprietà e dimensioni idonee a quelle richieste dalla specifica preliminare. Le stesse tavole sono in corso di adeguamento secondo quanto commercialmente disponibile in modo da ridurre le difficoltà in fase di assemblaggio.

Sono anche incorso contatti con potenziali ditte candidate all'esecuzione dei lavori per verificare le potenzialità operative dopo l'emergenza prima dell'affidamento del lavoro. Sono state inoltre condotte indagini di mercato per l'acquisto delle apparecchiature previste, forni e setacciatrice, con definizione delle specifiche tecniche e preselezione

delle ditte, scelta della procedura di gara e redazione della documentazione interna per la richiesta di offerta. La procedura di affidamento è in corso di avvio.

L'attività di progettazione della lega metallica per applicazioni nel campo dello scambio termico è stata focalizzata sull'ottenimento di una forchetta composizionale definitiva per la sua produzione, mediante atomizzazione. La lega verrà prodotta mediante processi di atomizzazione. Per far questo il processo richiede prima la realizzazione di un billet con la composizione desiderata, in genere realizzato da una fonderia specializzata, e successivamente la sua atomizzazione per ottenere delle particelle di forma sferica di dimensione idonee ai processi di stampa 3D. La lega potrà essere utilizzata sia in processi a letto di polvere, processi a deposizione diretta, che come cariche in processi nei quali il precursore di stampa è un materiale polimerico caricato con particelle metalliche. Una volta definita la composizione, anche mediante l'ausilio di software di modellazione termodinamica (quali JMatPro, MatCalc, Thermocalc), è stata preparata una specifica da fornire ai produttori per la sua realizzazione. Sono stati contattati produttori, sia italiani che stranieri, per la sua fornitura. A seguito delle criticità generate dalla pandemia è stata riscontrata una difficoltà delle aziende nel fornire delle risposte sulla possibilità di produrre la lega e soprattutto sulla tempistica. A causa dell'emergenza COVID, le valutazioni delle offerte ricevute sono in corso e si basano in particolare sulla capacità dell'azienda di fornire un materiale che si avvicini quanto più possibile alle specifiche richieste, il tempo di fornitura (in alcuni casi i tempi arrivano anche a 4 mesi) e il costo. Uno dei problemi principali è che l'azienda possa assicurare i contenuti di alcuni elementi critici, quali C, N e altri all'interno della lega.

Le aziende contattate sono: Numanova, Goodfellow (tramite prodotti Gianni), Rina e Nanoval. Queste aziende possono fornire una vasta gamma di materiali e di lavorati e sono stati scelti anche sulla base di positive esperienze pregresse di ENEA.

Una volta ottenuta la lega sarà possibile effettuare le attività previste che considerano il trattamento meccanico e la caratterizzazione microstrutturale.

LA 3.8

Nel primo semestre del 2020 l'attività si è concentrata sulla caratterizzazione dei campioni preparati nel secondo semestre 2019 e nella preparazione ed effettuazione dell'ordine per eseguire le lavorazioni meccaniche necessarie alla realizzazione di provini per prove di trazione secondo la normativa ASTM E8. È stata quindi preparata una specifica tecnica sulla base della quale sono stati richiesti i preventivi a diverse aziende nazionali che effettuano lavorazioni meccaniche. Il materiale oggetto della lavorazione, lega di Titanio Ti6Al4V, richiede attrezzature specifiche e particolari accortezze nell'effettuazione delle lavorazioni. Infatti, diverse aziende, contattate informalmente, hanno comunicato che non effettuano lavorazioni meccaniche su questa lega. Le attività sperimentali del primo semestre sono state inevitabilmente rallentate dall'emergenza COVID-19, che ha previsto la chiusura di tutti i centri ENEA, dai primi giorni di marzo, e lo svolgimento delle attività prevalentemente da remoto. Inoltre, alcune aziende hanno manifestato delle difficoltà relativamente alla possibilità di effettuare lavorazioni meccaniche nel periodo critico dell'emergenza legata al COVID-19. Nonostante queste criticità, sono state effettuate ulteriori indagini sui campioni ottenuti mediante EBM, nei giorni nei quali è stato possibile rientrare nei Centri di Ricerca ENEA.

Rispetto al programma previsto si evidenzia quindi un ritardo legato all'emergenza sanitaria che ha interessato soprattutto la preparazione dei provini per le prove meccaniche e le ulteriori attività di caratterizzazione e studio previste.

LA 3.11

Nel primo semestre 2020 l'attività di diffusione è stata fortemente penalizzata dalle

	<p>criticità generate dall'emergenza COVID. Quest'anno l'ENEA, come altre amministrazioni e Università, è stata costretta a bloccare tutti gli eventi effettuati in presenza e in particolare tra questi l'Open Day, previsto per settembre 2020.</p> <p>L'attività ha comunque previsto la sottomissione di 2 lavori e di 1 presentazione orale presso la Conferenza Internazionale Nanoinnovation 2020 che si terrà a settembre a Roma, in parte in presenza e in parte via web. Uno dei lavori presentati è incentrato sull'attività relativa alla LA 5, del WP3, che prevede la realizzazione di una nuova lega metallica per tecnologie additive, quali quelle a letto di polvere, per la realizzazione di scambiatori di calore per un loro utilizzo in macchine ad assorbimento con ciclo acqua-ammoniaca. La presentazione orale prevede invece la presentazione del progetto e in particolare delle attività del WP3 e WP4.</p>
<p>UNISA Dipartimento di Fisica "E.R. Caianiello e Centro di Ricerca Interdipartimentale NanoMates</p>	<p><u>LA3.14</u></p> <p>Nell'ambito dell'Accordo di programma 2019-2021 WP3 intitolato "Sviluppo dei materiali per Additive Manufacturing (AM), per la produzione di componenti metallici in sostituzione dei prodotti di fonderia" e più precisamente nei primi 6 mesi del secondo anno della linea di attività LA 1.3 è iniziata la campagna sperimentale per la preparazione di nanomateriali funzionalizzati in vista di applicazioni nell'AM e per lo sviluppo di nuovi supercapacitori. In particolare, sono state preparate polveri funzionalizzate di carburo di silicio come possibili materiali attivi per l'accumulo di energia. Le polveri, commerciali e prodotte in ENEA sono state ricoperte di grafene per migliorarne la capacità di accumulo ed utilizzare il reticolo di atomi di carbonio in vista di opportune funzionalizzazioni per incorporazione e dispersione in matrici polimeriche. Nel dettaglio, la grafitizzazione del carburo di silicio, studiata sin dalla metà degli anni '70, è stata esplorata negli ultimi anni, come un modo di produrre film di grafene su substrati semiconduttori, senza richiedere ulteriori trasferimenti. Il metodo di crescita epitassiale richiede alte temperature, ultra-alto vuoto e carburo di silicio perfettamente ordinato. Dato che i risultati relativi alla produzione di grafene attraverso annealing ha dimostrato la sua fragilità nella possibilità di restituire grafene ordinato, più recentemente è stata esplorata la possibilità di ottenere grafene da fonti esterne. L'approccio impiegato è stato quello di realizzare la crescita del grafene su nanomateriali tipo SiC utilizzando come fonte di carbonio il metano in un approccio CVD (deposizione chimica da fase vapore). Le nanoparticelle prima e la funzionalizzazione dopo sono state caratterizzate tramite l'uso combinato di diverse tecniche: microscopia elettronica a trasmissione (TEM) accoppiata con un sonda EDAX, microscopia elettronica a scansione (SEM), spettroscopia Raman, analisi termogravimetrica (TG-DTG), analisi della diffrazione dei raggi X e isoterme di adsorbimento-desorbimento di azoto.</p> <p>In una fase successiva delle attività è anche iniziata la caratterizzazione delle polveri ottenute, prima e dopo il ricoprimento, per l'accumulo di energia. In tale ottica le nanoparticelle e particelle di silicio costituiscono una possibilità unica di esporre una vasta area di grafene, che è uno dei principali aspetti legati ad un efficace utilizzo dello stesso.</p>
<p>UNIBO</p>	<p><u>LA3.16</u></p> <p>1 - Analisi della letteratura tecnico-scientifica relativa a:</p> <p>1A. <i>Comportamento tribologico di materiali metallici prodotti mediante manifattura additiva</i> (finalizzata all'individuazione delle relazioni fra microstruttura e risposta del sistema studiato in termini di attrito ed usura). La letteratura esaminata ha mostrato che il comportamento tribologico di materiali metallici prodotti mediante <i>Additive Manufacturing</i> (AM) con processi <i>Laser-based Powder Bed Fusion</i> (L-PBF), fra i quali <i>Selective Laser Melting</i> (SLM) che risulta uno dei più frequentemente impiegati quando la qualità dei componenti è il requisito principale, è fortemente influenzato sia dal grado di porosità del materiale, che dal grado di affinamento strutturale ottenuto. Il tipico affinamento del grano che si realizza nei prodotti AM, infatti, svolge in genere un</p>

ruolo benefico, se il grado di porosità non risulta eccessivamente elevato. La presenza di porosità residua, che da un lato penalizza il materiale riducendone la capacità di supporto del carico durante il contatto tribologico, quando opportunamente dimensionata e distribuita, può favorire il trattenimento di detriti protettivi (o di lubrificante) e limitare sia l'attrito che l'usura.

1B. *Processi di usura prevalenti in componenti metallici per applicazioni in ambito Ricerca di Sistema Elettrico* (finalizzata all'identificazione dei processi di usura più significativi in tali applicazioni). La letteratura esaminata ha mostrato che risulta importante combattere processi di usura come quelli che si realizzano in condizioni di sfregamento (*fretting*), vale a dire in condizioni di moto per strisciamento oscillante con ampiezze limitate, come nel caso di componenti soggetti a vibrazioni. Queste condizioni si realizzano frequentemente e portano a danneggiamenti significativi, ampiamente documentati per componenti come gli scambiatori di calore. Più genericamente, processi di strisciamento (in moto sia continuo che oscillante o reciprocante) si possono riscontrare in numerosi componenti per sistemi di generazione dell'energia elettrica oltre che in componenti per veicoli elettrici. Per questo motivo, si è quindi scelto di concentrare l'attività sull'esecuzione di prove di strisciamento.

2. Definizione della configurazione di prova:

Sulla base delle considerazioni svolte a partire dall'analisi della letteratura (punto 1), in questa fase dell'attività si è scelto di eseguire prove di strisciamento unidirezionale non lubrificato in configurazione *block-on-ring* (ASTM G77, Fig. 1) in ambiente di laboratorio ($T = 20 \div 25$ °C, umidità relativa $50 \div 60\%$). Si prevede quindi di impiegare campioni in lega di alluminio come pattini (*block*) stazionari (parallelepipedo $5 \times 5 \times 70$ mm³), mentre il materiale antagonista sarà costituito da acciaio UNI 100Cr6 (durezza: 62 ± 1 HRC, rugosità $R_a = 0.10 \pm 0.03$ μm), in forma di cilindro rotante (*ring*) con diametro 40 mm. Questa tipologia di acciaio è di gran lunga la più frequentemente usata come antagonista metallico in prove tribologiche e agevola quindi il raffronto con dati di letteratura. Questa geometria prevede l'impiego di provini con geometrie semplici, che permettono di ripetere agevolmente le prove su una stessa superficie in modo da ottenere risultati robusti dal punto di vista statistico.

Il tribometro scelto permette di registrare in continuo l'andamento del coefficiente di attrito (acquisendo la forza normale e tangenziale con celle di carico) e dell'usura di sistema (posizione del sistema pattino + cilindro + eventuali detriti o strati di trasferimento all'interfaccia, rilevata mediante LVDT) in funzione del percorso di strisciamento. L'usura verrà inoltre valutata al termine di ciascuna prova misurando la profondità delle piste di usura mediante profilometro a stilo (raggio di curvatura della punta: 5 μm).

3. Programmazione della campagna di prove tribologiche:

Le prove di strisciamento descritte al punto 2 verranno effettuate nelle seguenti condizioni:

- velocità: 0.3 ms^{-1}
- carico normale: compreso nell'intervallo 20-60 N
- percorso di strisciamento: 1000 m.

Verranno sottoposte alle prove le seguenti leghe di alluminio, aventi la stessa composizione (AlSi7Mg0.6, cioè lega A357) ma prodotte con diversi processi o in diverse condizioni:

- A357 stampata mediante SLM usando i parametri standard indicati dal

	<p>fornitore della strumentazione (<u>campioni "S"</u>);</p> <ul style="list-style-type: none"> • A357 stampata mediante SLM usando parametri ottimizzati in base ad attività di ricerca precedenti (<u>campioni "U"</u>); • A357 prodotta convenzionalmente mediante colata in sabbia seguita da pressatura isostatica a caldo e trattamento T6 (materiale caratterizzato dal punto di vista meccanico e microstrutturale in attività di ricerca precedenti, identificato come <u>campioni "C"</u>, da usare come riferimento di confronto con i campioni S ed U precedentemente descritti, in modo da evidenziare le differenze fra leghe aventi la stessa composizione ma prodotte con tecnologie differenti (additive vs. convenzionali).
<p>UNISA Dipartimento di Ingegneria Industriale</p>	<p><u>LA3.19</u></p> <p>Sono state realizzate schiume metalliche per validare non solo il metodo di progettazione per livelli, ma anche la fabbricabilità con la tecnologia di fabbricazione proposta, ovvero la fabbricazione additiva a letto di polvere con fascio laser.</p> <p>Sulle schiume così realizzate sono stati condotti controlli di accuratezza al microscopio elettronico, per validare la precisione di lavorazione offerta dalla tecnologia in termini di spessori di parete. Sono stati altresì misurati i diametri dei pori per verificare, in sezioni trasversali casuali dei campioni, la corrispondenza con il progetto.</p> <p>Si ritiene che questi metodi siano maturi per il trasferimento alle applicazioni reali.</p>
<p>ENEA</p>	<p><u>LA 4.5</u></p> <p>I risultati raggiunti dall'attività del Laboratori Tecnologie dei Materiali Faenza nel primo anno di lavoro relativo alla valutazione della progettazione del dimostratore (LA 4.4), hanno permesso di proseguire l'analisi mirata al miglioramento delle caratteristiche geometriche e strutturali necessarie allo sviluppo del dimostratore ceramico preliminare. In particolare, sono state individuate le criticità del disegno preliminare e sono state individuate delle modifiche da effettuare, basandosi sulle caratteristiche del materiale con cui verrà realizzato. In più, durante il primo semestre si è provveduto all'acquisto del software specifico per l'ottimizzazione del processo di stampa e conseguentemente della progettazione del componente dimostrativo, finalizzato all'applicazione della produzione di energia da biomasse. La consegna dei pacchetti software è prevista per il secondo semestre del 2020. Parallelamente, si è proceduto allo sviluppo e all'analisi del comportamento del materiale tialite: sono stati ottenuti dei provini da stampa 3D LDM della pasta ceramica ottimizzata alle LA3.1 e LA3.2. In particolare, sono stati condotti i trattamenti termici di degasaggio e sinterizzazione sui provini di piccole dimensioni (ca. 20x15x10mm) e sono stati determinati i ritiri del materiale. Tali risultati saranno utili alla definizione delle dimensioni e della geometria del dimostratore ceramico nel disegno CAD. I trattamenti termici finalizzati alla densificazione sono stati eseguiti sulla piastra in verde (ca. 50x60x15 mm). Seguendo la normativa di riferimento (UNI EN 843-1:2006), la piastra sarà destinata alla realizzazione dei provini per le caratterizzazioni termomeccaniche, pianificate a LA4.4. La polvere ceramica di tialite tal quale, utilizzata per preparare la pasta stampabile, è stata processata anche con il processo ceramico convenzionale che prevede, come stadio di formatura, la pressatura assiale. Come nella sperimentazione sulla pasta ceramica di tialite, anche in questo caso è stata realizzata una piastra per la preparazione di provini. Le caratteristiche del materiale ottenuto con il processo convenzionale saranno confrontate con le caratteristiche del processo di additive manufacturing da stampa LDM.</p> <p><u>LA 4.8</u></p> <p>Nel primo semestre del 2020 sono state effettuate delle prove di stampa FDM dello</p>

	<p>scambiatore di calore mediante tecnologia FDM. Le prove hanno portato alla realizzazione di una versione ridotta dello scambiatore che verrà successivamente testata. Sono state inoltre effettuate ulteriori prove di tenuta. E' stato utilizzato in parte il setup già realizzato per valutare visivamente le perdite nel componente realizzato. La verifica che i componenti non presentino perdite a diverse pressioni è fondamentale al fine della realizzazione di uno scambiatore di calore per evitare il contatto tra i due fluidi lato caldo e lato freddo. Sono inoltre state effettuate le valutazioni e delle prove sull'utilizzo dei sistemi SLA per la realizzazione degli scambiatori in materiale polimerico. Questa tecnologia sembra infatti essere promettente al fine della realizzazione di componenti che assicurino la tenuta dei liquidi anche in pressione. Inoltre è possibile con stampanti SLA avere un'elevata finitura degli oggetti realizzati. La chiusura del Centro di Ricerca durante il periodo di lockdown dovuto all'emergenza sanitaria causata dal COVID-19 ha interrotto le prove sperimentali sui campioni. Sono state nel frattempo effettuate delle modifiche al progetto iniziale con dei miglioramenti che consentiranno di raccordare in maniera semplice lo scambiatore al banco prova per l'effettuazione delle misure di scambio termico. In parallelo sono state condotte ulteriori simulazioni termo-fluidodinamiche per valutare il comportamento dello scambiatore in diverse condizioni di utilizzo.</p> <p><u>LA 4.11</u></p> <p>Analogamente a quanto riportato per il WP3, nel primo semestre 2020 l'attività di diffusione è stata fortemente penalizzata dalle criticità generate dall'emergenza COVID. Quest'anno l'ENEA, come altre amministrazioni e Università, è stata costretta a bloccare tutti gli eventi effettuati in presenza e in particolare tra questi l'Open Day, previsto per settembre 2020.</p> <p>L'attività ha comunque previsto la sottomissione di 2 lavori e di 1 presentazione orale presso la Conferenza Internazionale Nanoinnovation 2020 che si terrà a settembre a Roma, in parte in presenza e in parte via web. Uno dei lavori presentati è incentrato sull'attività relativa alla LA 8, del WP4, che prevede la realizzazione mediante tecnologie additive di scambiatori di calore per utilizzo all'interno di macchine ad assorbimento e caldaie domestiche. La presentazione orale prevede invece la presentazione del progetto e in particolare delle attività del WP3 e WP4.</p>
<p>UNIROMA1</p>	<p><u>LA 4.13</u></p> <p>Le attività svolte nel primo semestre sono state focalizzate sulla valutazione delle diverse leghe metalliche idonee a resistere considerevoli sollecitazioni senza deformarsi eccessivamente. Tali leghe sono state confrontate con le possibilità offerte dalle tecnologie additive con particolare riguardo al Selective Laser Melting. Nello specifico sono state confrontate le caratteristiche meccaniche, quelle di fabbricabilità, i costi delle polveri di ingresso e i tempi orientativi di produzione. Anche la trasferibilità è stata presa in considerazione in questa panoramica ed è emerso che la lega AlSi10Mg è particolarmente diffusa commercialmente ed offre notevoli spunti di modellazione utili ai fini di questo progetto. A quest'ultimo punto è stato dato risalto individuando nella letteratura modelli tecnologici atti a stabilire gli effetti dei parametri di processo sullo stato finale delle superfici. Questo studio preliminare è essenziale per stabilire i parametri e i livelli dei parametri da investigare in un'ampia sperimentazione basata su tecniche di Design of Experiments. A tal fine è stata condotta una campagna preliminare in cui una geometria caratterizzata da diversi angoli di stratificazione locale è stata fabbricata con diverse tecniche di scansione. Si tratta di un metodo innovativo in cui ogni layer è strutturato con una strategia di scansione multipla. La ricetta tecnologica è costituita da una moltitudine di parametri che vedono profonde differenze a seconda di come è posizionata la superficie da fabbricare rispetto alla direzione di stratificazione. Lo scopo ultimo è infatti generare un file di configurazione del materiale che non sarà più un semplice AlSi10Mg con parametri di scansione</p>

	<p>preimpostati, bensì un materiale ottimizzato per la turbina Pelton con resistenza pari a quello commercializzato ma rugosità finale estremamente migliore e tale da non richiedere lavorazioni successive. Ciò porterà un enorme sgravio nei tempi e i costi di produzione associati a lavorazioni secondarie da affrontare su macchine differenti e con grande riduzione della flessibilità di processo che caratterizza la produzione additiva mediante SLM. I provini preliminari sono stati caratterizzati mediante profilometria a contatto producendo i ben noti parametri di rugosità e anche investigando i parametri 3D effettuando mappe di scansione. All'analisi rugosimetrica è stata associata un'ispezione al microscopio ottico e a quello a scansione elettronica nonché tagli metallografici al fine di dimostrare l'integrità del componente: è infatti scopo del progetto combinare tutte queste attività al fine da predisporre un processo tagliato per le turbine Pelton dove le geometrie finali sono rispettate, le specifiche di rugosità sono soddisfatte e il manufatto è esente da difetti strutturali, pori interni o superficiali, cricche e tensioni residue.</p>
<p>UNINA Dipartimento di Ingegneria industriale</p>	<p><u>LA 4.15</u></p> <p>Durante la prima fase sono state analizzate le diverse tipologie di tubi di calore presenti sul mercato, con particolare attenzione ai dispositivi normalmente utilizzati per il raffreddamento delle componenti elettroniche ed in particolare delle CPU. L'analisi ha messo in evidenza la possibilità di utilizzare tubi di calore di tipo flat i quali mostrano diversi vantaggi rispetto ai tradizionali tubi di calore circolari (efficienti soprattutto nel trasferimento lineare ed unidimensionale del calore). I tubi di calore di tipo flat possono essere estremamente sottili e per questo motivo essere utilizzati nelle applicazioni in cui è necessario smaltire ingenti quantità di calore rispettando alcuni limiti geometrici, come ad esempio nel caso dei computer portatili. Nel corso delle attività sono stati messi a punto dei modelli analitici per il calcolo delle resistenze termiche di tali dispositivi. Di recente le attività sono state focalizzate sulle diverse tecniche di Additive Manufacturing. Diverse aziende presenti sul territorio nazionale sono state contattate col fine di analizzare i limiti tecnologici della stampa 3D dei metalli normalmente utilizzati nelle applicazioni di scambio termico.</p>