

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. 2 – Periodo attività: 1/7/2019 – 31/12/2019

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 secondo semestre sono stati condotti test preliminari per deposizione di strati singoli di materiale termoelettrico tramite tecniche PVD. In particolare, sono stati identificati ed acquisiti i materiali target per la realizzazione di provini test di ossido di zinco drogato alluminio (AZO) e ioduro di rame (CuI). Sono stati condotti test di caratterizzazione e di adesione al substrato (LA1.1). Una volta individuati i materiali candidati per la messa a punto di generatori piroelettrici materiali ceramici, a base wurtzite, è stato progettato un impianto pilota per la sintesi di nanopolveri di wurtzite per la produzione in modo economico ed ecologico di quantità dell'ordine della decina di grammi. Sono stati inoltre acquisiti i materiali per prove a bassa e alta temperatura al fine di realizzare inchiostri da depositare in forma di film (LA1.4). Le attività condotte da UniSalento sono state focalizzate sulla microscopia a scansione ad effetto tunnel (STM) e la metodica strettamente correlata di spettroscopia a scansione ad effetto tunnel (STS) per la caratterizzazione funzionale avanzata delle diverse tipologie di materiali TE (inorganici, organici e nanocompositi ibridi organico-inorganico). Queste tecniche consentono di raggiungere una risoluzione spaziale sub-nanometrica e consentono anche di effettuare una mappatura del coefficiente Seebeck (LA1.10).

Nel WP2 si prevede di realizzare TEG a film sottile inorganico o ibrido con basse potenze (nell'intervallo nW- μ 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 secondo semestre sono state ideate e progettate possibili varianti di strutture di un generatore termoelettrico del tipo verticale candidabile per la realizzazione *proof-of-concept* del terzo anno di attività (LA2.1). Sulla base delle specifiche caratteristiche delle principali tecniche convenzionali di stampa, sono state selezionate ed approfondite la stampa rotocalco e la serigrafia da sperimentare per la realizzazione di microgeneratori piroelettrici elementari a basso costo, esaminandone gli aspetti critici e funzionali. E' stata esaminata la possibilità di ottenere i componenti da inserire nei dimostratori piroelettrici mediante tecniche facilmente scalabili a livello industriale, quali la pressatura uniaassiale ed eventualmente la

pressatura isostatica a freddo, che appaiono le tecniche più adatte, anche alla luce della geometria che si è individuata per i componenti piroceramici (LA2.4). L'attività svolta da INSTM ha visto l'individuazione di tre classi di materiali utilizzabili per applicazioni di microgenerazione termoelettrica a bassa temperatura: silicio e sue leghe; compositi inorganici-organici basso tenore di fasi inorganiche; alogenuri di metalli di transizione esterna (LA2.10). UNINA ha invece approfondito le caratteristiche dei materiali-mescola PEDOT:PSS - eumelanina (EuPH) e sono stati fabbricati e caratterizzati film mediante spin coating, sia dal punto di vista morfologico, rugosità, che elettrico (indagini preliminari).

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 la definizione di alcuni criteri per selezionare un set di materiali idonei allo sviluppo di nuovi compositi per la stampa di tipo ADAM/BDM, sono stati individuati uno specifico set di materiali e i relativi requisiti. Sono stati inoltre acquisiti materiali commerciali da utilizzarsi come campioni di riferimento al fine di confrontare le caratteristiche dei nuovi compositi sviluppati con metodi non proprietari per la stampa di tipo ADAM/BDM, oggetto di sviluppo della successiva annualità. Inoltre, individuata la polvere ceramica di tialite, ceramico avanzato indicato alla LA 4.4 per applicazioni negli impianti per la produzione di energia da biomasse, è stata avviata l'attività sperimentale per la preparazione delle paste ceramiche stampabili LDM. In particolare è stata individuata una metodologia controllando le caratteristiche reologiche delle varie fasi del processo, dallo slurry ad elevato contenuto solido alla pasta ceramica.

Nell'ambito della LA 3.4, l'attività si è focalizzata sull'approvvigionamento di campioni di polveri commerciali quali SS316L e silicio metallico da testare per le preparative dei campioni da trattare al plasma mediante processi di macinatura e setacciatura. Inoltre, poiché l'utilizzo in filamenti caricati potrebbe essere una strada di impiego delle polveri più fini prodotte, rispetto all'impiego nelle tecnologie di potenza delle polveri più grandi, sono stati anche acquistati dei filamenti per FDM ad elevato contenuto metallico (nella fattispecie filler >80% di rame e SS316L). Sono stati creati dei disegni preliminari delle modifiche da realizzare sull'impianto di Plasma termico presente presso il CR di Portici al fine di ottenere un impianto per la produzione efficiente di polvere per diverse tipologie di applicazioni nel campo dell'additive manufacturing. Inoltre è stata definita una forchetta compositiva relativa ad una lega ferrosa di tipo ferritico, non attualmente commercializzata, per applicazioni nei processi di additive manufacturing per la realizzazione di scambiatori di calore. La lega è stata concepita per un utilizzo con fluidi particolarmente gravosi dal punto di vista della corrosione in ambiente basico quale l'ammoniaca. Inoltre si è presa in considerazione una lega ferritica che in genere presenta una conducibilità termica superiore rispetto alle leghe austenitiche.

L'attività all'interno della LA3.7 è stata focalizzata sulla messa a punto delle strumentazioni per le prove non-distruttive e microstrutturali da effettuare sui campioni e sui componenti che verranno realizzati nella seconda e terza annualità e nell'implementazione delle attrezzature. Sono stati, inoltre, realizzati mediante tecnologia EBM, utilizzando la stampante a letto di polvere X2A della Arcam, campioni cilindrici e in piastre dai quali ottenere campioni per le successive caratterizzazioni. Sono state condotte indagini preliminari dei campioni mediante microscopia elettronica a scansione e ultrasuoni al fine di rilevare i difetti presenti. L'attività di UNISA ha visto da una parte lo studio di tecniche di funzionalizzazione di polveri per AM, considerando anche metalli e leghe di titanio, acciai, rame e materiali ceramici in particolare in forma di nanomateriali (LA3.13). Dall'altra è stato individuato il metodo per la generazione casuale di pori, livello per livello, nella struttura reale soggetta ad alleggerimento (LA3.18).

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 secondo semestre sono stati individuati i sistemi software specifici per l'ottimizzazione del processo di stampa 3D con la tecnologia LDM. Sono stati identificati i test per validare il materiale e verificare le condizioni di esercizio, oltre che per caratterizzare il materiale. È stata definita la geometria dei campioni da sottoporre a test ed è stato realizzato un disegno preliminare del dimostratore ceramico da realizzare (LA4.4).

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 secondo semestre è stato realizzato il progetto 3D dello scambiatore, precedentemente realizzato mediante saldobrasatura di piastre forate, da

realizzare nella seconda e terza annualità mediante processi di additive manufacturing. Sono stati realizzati, mediante differenti processi di stampa 3D, alcuni campioni di prova, in materiale polimerico, per testare la tenuta di liquidi e per la scelta della stampante per polimeri da acquisire nella seconda annualità. Sono state condotte, mediante software di fluidodinamica computazionale, alcune analisi preliminari su una versione dello scambiatore semplificata (2 canali).

ATTIVITA' SVOLTE	
AFFIDATARIO / COBENEFICIARIO	SINTESI DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTE
ENEAE	<p><u>LA 1.1</u> Test preliminari per deposizione di strati singoli di materiale termoelettrico tramite tecniche PVD. In particolare, sono stati identificati ed acquisiti i materiali target per la realizzazione di provini test di ossido di zinco drogato alluminio (AZO) e ioduro di rame (CuI). I film sottili depositati risultano caratterizzati da ricoprimento omogeneo ed uniforme. Tutti i provini sono stati sottoposti a caratterizzazione strutturale tramite diffrazione a raggi X per verificare l'omogeneità della fase depositata e la mancanza di apprezzabili quantità di contaminanti. Infine i materiali hanno dimostrato una buona adesione al substrato, senza una macroscopica delaminazione).</p> <p>Analisi critica delle metodologie di caratterizzazione funzionale al fine di aumentare la comprensione delle problematiche e sviluppare competenze sulle relative strategie atte a garantire la ripetibilità della misura. Differenti test di prova sono stati effettuati sia usando materiali di riferimento, quali metalli e semiconduttori, sia materiali quali AZO e CuI, individuati come potenzialmente interessanti e sviluppati nel corso della prima annualità.</p> <p><u>LA 1.4</u> Nel secondo semestre si è proseguita l'indagine bibliografica sui materiali ceramici con caratteristiche piroelettriche, che ha permesso di individuare i materiali a base wurtzite come candidati per la messa a punto di generatori piroelettrici materiali ceramici di partenza. I materiali a base wurtzite hanno diversi vantaggi che li rendono interessanti, quali alta stabilità chimica e termica, alta conducibilità termica, basso costo, sono materiali strutturalmente semplici, non tossici ed ecologici. Parallelamente si è effettuato uno screening preliminare delle metodologie per la realizzazione di tali materiali. E' stato progettato un impianto pilota per la sintesi di nanopolveri di wurtzite per la produzione in modo economico ed ecologico di quantità dell'ordine della decina di grammi.</p> <p>Inoltre in base allo studio sullo stato dell'arte dei materiali piroelettrici, sono stati identificati ed acquisiti il PVDF (Polivinilidene fluoruro), per applicazioni a bassa temperatura (<80°C), e lo ZnO (Ossido di Zinco), per applicazioni a più alta temperatura (anche oltre i 200°C), in quanto meglio rispondenti ai requisiti fissati nel precedente semestre ed essere quindi impiegati potenzialmente in convenzionali processi di stampa. Sono state quindi analizzate le loro specifiche caratteristiche allo scopo di realizzare opportuni inchiostri basati su di essi, individuando le possibili problematiche di funzionalità piroelettriche derivanti dalla loro deposizione in forma di film per stampa e/o coating: tra queste, il controllo della microstruttura durante il processo di film-forming di materiali policristallini si presenta come il fattore di principale criticità.</p> <p><u>LA 1.7.</u> Nel periodo di riferimento l'attività condotta ha visto la partecipazione a THE</p>

	<p>EUROPEAN ENERGY RESEARCH ALLIANCE (EERA) AMPEA 14th JPSC meeting ed EERA JP ES Workshop on Hybrid Energy and Energy Storage Systems. Durante il meeting sono state presentate le iniziative europee ed illustrati gli aggiornamenti internazionali sulla piattaforma accelerazione materiali e i recenti investimenti ed attività in Canada. Insieme al coordinatore di Mission Innovation IC6 Mark Kozdras si è discusso dell'opportunità di collaborare per lo sviluppo di un impianto pilota per la sintesi di polveri piroelettriche e le interazioni sono in corso con l'obiettivo di concretizzare una collaborazione Italia-Canada. La partecipazione al Workshop ha permesso di comprendere meglio le implicazioni di sostenibilità (tecno-economia e impatti ambientali) delle tecnologie di accumulo dell'energia convenzionali e ibride.</p> <p>Nell'ambito della tematica dell'energy harvesting tramite lo sfruttamento di materiali termoelettrici, la capacità di fare networking con i principali attori italiani impegnati nel settore si è concretizzata con l'assegnazione da parte dell'associazione AIT dell'organizzazione dell'evento GiTe2020 al centro ENEA di Brindisi. Tale evento programmato per la fine di febbraio 2020 ha richiesto un intenso sforzo organizzativo. In particolare, partendo dalla realizzazione del sito internet, si è provveduto alla selezione, valutazione ed accettazione dei contributi scientifici presentati dai partecipanti, nonché allo scouting di sponsor aziendali ed organizzazione del programma dell'evento. Inoltre è stato necessario individuare e selezionare la location, l'impresa di catering per il coffee break e pasti ed infine programmare un servizio navetta dedicato ed un potenziamento del servizio di connessioni in collaborazione con l'atp locale.</p>
UniSalento	<p><u>LA 1.10</u></p> <p>Nel semestre è proseguita l'attività di studio volta alla definizione dello stato dell'arte alla data nel settore della ricerca sui materiali TE innovativi (con strutturazione multi-scala), con particolare riguardo all'impiego della microscopia a scansione di sonda (SPM) per le diverse tipologie di materiali TE (inorganici, organici e nano-compositi ibridi organico-inorganico) riportate in letteratura. Di particolare rilevanza ai fini della determinazione delle proprietà funzionali dei materiali termoelettrici è la possibilità di realizzare mappe STM del coefficiente Seebeck con risoluzione sub-nanometrica. Anche in questo caso sono stati riportati esempi rilevanti dell'impiego di questa metodologia per materiali di interesse termoelettrico: in particolare, la metodica è stata utilizzata con successo per determinare il potere termoelettrico di singole molecole organiche. Queste metodiche appaiono essenziali ai fini di comprendere da un punto di vista fondamentale i meccanismi fisici che originano le proprietà termo-elettriche dei materiali. Alla fine del Semestre è stato infine, steso un Rapporto Tecnico che illustra e discute le potenzialità e gli ambiti di applicazione dei metodi di caratterizzazione dei materiali TE mediante le metodiche di microscopia elettronica ed a scansione di sonda individuate.</p>
ENEA	<p><u>LA 2.1</u></p> <p>Ideazione e progettazione di possibili varianti di strutture di un generatore termoelettrico del tipo verticale candidabile per la realizzazione <i>proof-of-concept</i> del terzo anno di attività.</p> <p>Studio delle reti termiche e delle relative routine di calcolo propedeutiche alla progettazione del sistema finale in termini di <i>layout</i> geometrico, sia in termini di dimensioni geometriche delle singole componenti e rispettive proporzioni geometriche (fill factor, aspect ratio etc), necessarie per applicazioni alle basse temperature.</p> <p><u>LA 2.4</u></p> <p>Nel corso del semestre di progetto, sulla base delle specifiche caratteristiche delle principali tecniche convenzionali di stampa, sono state selezionate ed approfondite la stampa rotocalco e la serigrafia da sperimentare per la realizzazione di microgeneratori piroelettrici elementari a basso costo. Sono stati quindi esaminati gli aspetti critici</p>

	<p>connessi ai processi di stampa, analizzando le possibili problematiche relative alla funzionalità di film piroelettrici prodotti per stampa: tra queste, la principale criticità appare la bassa capacità di produrre specifiche orientazioni microstrutturali durante il processo di formazione di film policristallini, i quali potrebbero perciò risultare poco efficaci per applicazioni piroelettriche.</p> <p>E' stata esaminata la possibilità di ottenere i componenti da inserire nei dimostratori piroelettrici mediante tecniche facilmente scalabili a livello industriale, quali la pressatura uniassiale ed eventualmente la pressatura isostatica a freddo, che appaiono le tecniche più adatte, anche alla luce della geometria che si è individuata per i componenti pirocereamici. Relativamente alla densificazione del materiale/componenti, un approfondito esame delle tecniche maggiormente utilizzate nell'ambito dei materiali ceramici avanzati, ha evidenziato come il processo di sinterizzazione allo stato solido senza l'utilizzo di pressione sia senza dubbio il processo di sinterizzazione più facilmente applicabile a livello industriale, in quanto richiede apparecchiature abbastanza semplici (forni elettrici ad alta temperatura elettrici) e il controllo del processo, una volta messo a punto il ciclo termico, non richiede un eccessivo grado di competenza. Verrà pertanto studiata per i materiali ceramici prescelti una variante di questo processo, chiamata Two Step Sintering, in grado di massimizzare la densità del materiale limitando contemporaneamente la crescita dei grani, con l'obiettivo di massimizzare l'efficienza dell'effetto piroelettrico. E' stato predisposto il set-up per misure di dispositivi piroelettrici idoneo ai materiali relativi all'attività LA 1.4 cioè ceramici a base wurtzite prevedendo diverse metodologie per la realizzazione dei cicli termici.</p> <p><u>LA 2.7</u> Partecipazione a SmiLES Workshop onHybrid energy and Energy Storage Systems organizzato da EERA JP Energy Storage il 7/8 novembre 2019 a Roma e al 14th AMPEA Joint Programme Steering Committee (JPSC) il 6/7 novembre a Roma (Activities around Materials Acceleration Platforms (MAPs) in Canada , Mark Kozdras, NRCan, Canmet MATERIALS). Meeting con Kozdras responsabile di Mission Innovation IC6 per discussioni e opportunità di collaborazioni.</p>
INSTM	<p><u>LA 2.10</u> Sulla scorta dei criteri individuati nel primo semestre è stato possibile selezionare tre classi di materiali utilizzabili per applicazioni di microgenerazione termoelettrica a bassa temperatura:</p> <p>(1) silicio e sue leghe: il silicio, anche in leghe a basso di tenore di germanio, presente eccellente geodisponibilità, costi contenuti e stabili; l'efficienza di conversione e le densità di potenza generate ottenibili sono state dimostrare pienamente compatibili con le richieste dei sensori wireless; la maturità delle tecnologie del silicio è ovviamente elevatissima; ed esistono alcuni interessanti esempi di impiego di film sottili di Si per implementare geometrie di dispositivo a giunzione diretta p-n;</p> <p>(2) composti inorganici-organici basso tenore di fasi inorganiche: disponibilità delle materie prime, costi e stabilità dei costi risultano pienamente soddisfacenti; più critica l'efficienza di conversione e le densità di potenza generate ottenibili, anche se non tali da indurre ad una esclusione della famiglia di materiali; mentre la maturità delle tecnologie di deposizione richiede affinamenti, risultano per converso ampie le possibilità di implementare geometrie di dispositivo tali da ridurre i già ridotti costi di fabbricazione dei dispositivi;</p> <p>(3) alogenuri di metalli di transizione esterna: per alcune classi di materiali (prima serie di transizione), geodisponibilità, costi e stabilità dei costi sono accettabili; anche per questi materiali efficienza di conversione e densità di potenza sono non completamente soddisfacenti ma esistono margini significativi di miglioramento; più debole, ma non ostativa, la maturità tecnologica mentre esistono ampie evidenze di</p>

	<p>letteratura tali da incoraggiare l'implementazione geometrie circuitali semplificate. Le attività del secondo e terzo anno del progetto si indirizzeranno quindi verso una più accurata ed analitica disamina delle tre classi di materiali, sia sul piano tecnologico-scientifico sia su quello economico.</p>
UNINA	<p><u>LA2.13</u></p> <p>Nel II semestre del primo anno del progetto, le caratteristiche dei materiali-mescola PEDOT:PSS - eumelanina (EuPH) sono state oggetto di studio sistematico. I film fabbricati sono stati ottenuti da fase liquida con protocolli di spin coating. Pertanto, nel caso dei materiali poliindolici, i polimeri sono stati realizzati in fase solida a partire da film dei monomeri e la conversione monomero->polimero è stata ottenuta per trattamento termico/ossidativo dei film di monomero. Analogamente per i film di EuPH; mentre per il PH1000 si è utilizzata la sospensione commerciale (PH1000 della Clevios), cui sono stati addizionati opportuni volumi di soluzioni di precursori indolici. Le morfologie superficiali di una selezione di campioni di film sono state acquisite mediante uno strumento atomic force microscopy (AFM) XE100 Park, funzionante in modalità senza contatto (modulazione di ampiezza, cantilever in nitruro di silicio da Nanosensore) a temperatura ambiente in condizioni ambientali. Lo spessore del film è stato stimato graffiando il film sul substrato con un ago e misurando con AFM l'altezza della trincea risultante. La rugosità del film è stata stimata come Root Mean Square (RMS) da diverse scansioni AFM sullo stesso campione. 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 fabbricazioni di dispositivi. Ulteriore caratterizzazione dei materiali è stata ottenuta con la spettroscopia RAMAN, che ha consentito di confermare, sulla base dei dati di letteratura, la effettiva conversione del precursore indolico in polimero melanico. Analoghe misure sono state effettuate per gli altri precursori. Preliminari caratterizzazioni elettriche sono state effettuate con una configurazione a quattro contatti (van der Pauw, 1958) impiegata per stimare la conducibilità elettrica in corrente continua dei campioni su substrati di vetro. Le misure di tensione e corrente sono state fornite da un elettrometro Keithley 6517A e da un pico-amperometro Keithley 6485, rispettivamente. I campioni su vetro dopo l'essiccazione sono stati contattati da piccole goccioline di colla conduttiva a base d'argento, realizzando una geometria quadrata a quattro contatti (secondo i requisiti di van der Pauw). Le misurazioni elettriche sono state eseguite in aria con un'umidità relativa (RU) di circa il 25%. Tutte le curve I-V associate alle misure mostrano un comportamento ohmico, ma con una conducibilità estremamente diversa nell'intervallo 10^{-8} - 10^{-5} S/cm.</p>
ENEA	<p><u>LA 3.1</u></p> <p>Le attività di ricerca del secondo 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. L'analisi preliminare dei materiali di apporto alla stampa metallica ha permesso di individuare le principali caratteristiche, i vantaggi e le criticità dei materiali rispetto al loro impiego in forma composita e rispetto alla possibilità di ottenimento degli stessi da processi che utilizzano metodologie di <i>compounding</i> basate su tecniche di mixing e di estrusione. Definiti alcuni criteri per selezionare un set di materiali idonei allo sviluppo di nuovi compositi per la stampa di tipo ADAM/BDM, sono stati individuati uno specifico set di materiali e i relativi requisiti. Sono stati inoltre acquisiti materiali commerciali da utilizzarsi come campioni di riferimento al fine di confrontare le caratteristiche dei nuovi compositi sviluppati con metodi non proprietari per la stampa di tipo ADAM/BDM, oggetto di sviluppo della successiva annualità.</p>

Individuata la polvere ceramica di tialite, ceramico avanzato indicato alla LA 4.4 per applicazioni negli impianti per la produzione di energia da biomasse, è stata avviata l'attività sperimentale per la preparazione delle paste ceramiche stampabili LDM. In particolare è stata individuata una metodologia controllando le caratteristiche reologiche delle varie fasi del processo, dallo slurry ad elevato contenuto solido alla pasta ceramica. Questa prima pasta, sarà testata con la stampante LDM nelle attività successive e se necessario, ottimizzata ulteriormente. Come materiali stampabili di riferimento sono individuati gli impasti ceramici tradizionali oggi forniti con la stampante in dotazione Delta WASP 40100 Clay; le prove di stampa preliminari effettuate su Job di stampa preparati con software gratuiti, hanno permesso l'individuazione di alcuni parametri di stampa critici per la buona riuscita della formatura in verde del materiale.

Lo sviluppo di metodologie non proprietarie per la preparazione dei materiali compositi per la stampa di tipo ADAM/BDM contribuirà ad ampliarne l'utilizzo, recentemente lanciata sul mercato come intrinsecamente vantaggiosa in termini energetici rispetto a metodi di produzione di parti per fusione, specie nel caso di parti uniche o quasi uniche e/o di particolare complessità geometrica. In aggiunta, lo sviluppo di processi non proprietari potrà essere convenientemente applicato per preparare compositi a partire da materie di scarto con conseguenti benefici anche in termini di economia circolare.

Lo sviluppo di paste ceramiche per la realizzazione di ceramici avanzati da AM permette di superare gli attuali limiti di progettazione, e in parte anche dei costi, per la realizzazione di componenti ceramici, premettendo l'introduzione dei ceramici avanzati a sostituzione dei componenti da fonderia nelle applicazioni in cui siano richieste prestazioni elevate, come ad esempio negli impianti per la produzione di energia.

Report:

"Materie prime di apporto alla stampa metallica. Definizione di sistemi metallo/legante aventi requisiti idonei per lo sviluppo di compositi mediante processi non proprietari" M. Pentinalli, ENEA SSPT-PROMAS-MATPRO

"Additive Manufacturing Ceramico: Materie prime e paste ceramiche per la stampa 3D" F. Bezzi, P. Fabbri, E. Leoni, G. Magnani ENEA SSPT-PROMAS-TEMAF

LA 3.4

In questo secondo semestre si è provveduto all'approvvigionamento di campioni di polveri commerciali quali SS316L e silicio metallico da testare per le preparative dei campioni da trattare al plasma mediante processi di macinatura e setacciatura.

Inoltre, poiché l'utilizzo in filamenti caricati potrebbe essere una strada di impiego delle polveri più fini prodotte, rispetto all'impiego nelle tecnologie di potenza delle polveri più grandi, sono stati anche acquistati dei filamenti per FDM ad elevato contenuto metallico (nella fattispecie filler >80% di rame e SS316L).

Come da progetto, data la disponibilità di un impianto basato su plasma termico DC nel CR ENEA di Portici, nel secondo semestre della linea LA3.4 si è focalizzata l'attenzione su tale tecnologia analizzando esperienze in impianti già esistenti in letteratura e soluzioni commerciali disponibili in modo da poter modificare ed implementare l'impianto ed ottenere il migliore utilizzo per la produzione di polveri per AM.

Attualmente, le prove sperimentali vengono condotte con lo scopo di produrre polveri per sintesi e con dimensioni nanometriche, scopo per il quale era stato progettato l'impianto. L'impianto lavora in leggero vuoto; raggiunto il valore di pressione voluto, si effettua l'accensione del plasma e si inietta in modo radiale in fiamma i reagenti o le polveri proveniente da un dosatore e trasportata un carrier; nella fiamma del plasma i precursori vengono vaporizzati e/o avviene la reazione. L'ultima fase del processo consiste nella condensazione dei prodotti formati per reazione nella fase vapore; in questa fase per produrre polveri submicroniche e/o nanometriche la fase gassosa è "quenched" mediante contatto con le pareti fredde del reattore (circolazione forzata

di acqua a 12-15°C) e/o iniezione di gas freddo. Agendo su questi parametri si riduce la crescita delle particelle che in gran parte aderiscono alle pareti del reattore ed in parte si raccolgono nel serbatoio sottostante.

E' stata condotta una analisi delle criticità dell'impianto e delle possibili soluzioni da adottare per ottenere delle polveri sferoidali o più genericamente utilizzabili nei processi AM.

Le principali criticità oggetto di modifica possono essere così riassunte:

- Migliorare l'alimentazione delle polveri all'interno della fiamma. Come detto al momento l'alimentazione è di tipo radiale mentre sembra essere più efficace un'alimentazione interna (assiale o confinata);
- Confinare meglio la zona di reazione in fiamma e la camera di reazione;
- Controllare meglio il grado di vuoto/tenuta anche rispetto alle infiltrazioni di aria. Inoltre la pressione (vuoto) del sistema gioca è determinante anche in termini di allungamento della fiamma;
- Migliorare la geometria della camera in modo da limitare l'adesione delle particelle alle pareti del reattore in modo da limitare formazioni di agglomerati sulle pareti.

A seguito quindi dell'analisi delle possibili soluzioni già applicate in sistemi in uso, sono stati creati dei disegni preliminari delle modifiche da realizzare. Ovviamente le soluzioni pensate e proposte costituiscono una progettazione preliminare che sarà rivista, discussa ed eventualmente modificata sulla base dell'esperienza del costruttore al momento della realizzazione.

L'attività ha previsto la definizione di una forchetta composizionale relativa ad una lega ferrosa di tipo ferritico, non attualmente commercializzata, per applicazioni nei processi di additive manufacturing per la realizzazione di scambiatori di calore. La lega è stata concepita per un utilizzo con fluidi particolarmente gravosi dal punto di vista della corrosione in ambiente basico quale l'ammoniaca. Inoltre si è presa in considerazione una lega ferritica che in genere presenta una conducibilità termica superiore rispetto alle leghe austenitiche.

La fase di studio e individuazione delle nuove leghe ha previsto la simulazione mediante software di modellazione teorica (quali JMatPro, MatCalc, Thermocalc) per l'ottenimento di composizioni opportune finalizzate a massimizzare la conducibilità termica, le caratteristiche meccaniche e la resistenza alla corrosione, rispetto a materiali generalmente impiegati per queste applicazioni (quale l'AISI 316L).

Lo studio ha previsto la determinazione delle zone di corrosione delle leghe di Titanio con la realizzazione dei diagrammi di Poubaix. Il titanio non presenta fenomeni di corrosione a pH elevati, ma presenta il problema della formazione di idruri che ne possono causare l'infragilimento. Le condizioni di lavoro previste all'interno degli scambiatori di calore, in base alle condizioni di utilizzo, non permettono lo sviluppo di idrogeno dall'ammoniaca. Quindi nel caso dell'utilizzo del titanio il problema dell'infragilimento dovrebbe rimanere secondario. L'analisi ha quindi considerato un confronto in termini di corrosione delle leghe ferrose del tipo FeCrNiMo (AISI 316) e FeCrTi. Anche in questo caso è stata verificata la presenza di una zona di passività, nelle condizioni di utilizzo, che permette a questi tipi di leghe di resistere alla corrosione in ambiente alcalino. Rispetto alla lega tipo AISI 316 è stato ridotto drasticamente il contenuto di nichel con conseguente riduzione dei costi e l'introduzione di una percentuale di Ti fino al 4%. L'analisi termodinamica ha permesso di verificare che con percentuali inferiori al 4% di Ti è ridotto il numero di fasi di Laves presenti che potrebbero portare a una bassa resistenza meccanica e alla corrosione della lega. Sono stati inoltre determinati mediante software di modellazione termodinamica i campi di esistenza delle fasi presenti. L'attività ha permesso quindi di definire la forchetta composizionale della lega che verrà realizzata e processata per la preparazione di ODS

	<p>mediante trattamenti meccanici nel secondo e terzo anno di attività del presente progetto. Le polveri prodotte potranno essere testate mediante tecnologie quali quelle a deposizione diretta delle polveri (DED), per la realizzazione di sistemi di scambio di calore.</p> <p>Tutte le attività del primo anno sono state ampiamente descritte nei report redatti a fine anno.</p> <p><u>LA 3.7.</u></p> <p>Nel secondo semestre l'attività è stata incentrata nella messa a punto delle strumentazioni per le prove non-distruttive e microstrutturali da effettuare sui campioni e sui componenti che verranno realizzati nella seconda e terza annualità e nell'implementazione delle attrezzature che verranno utilizzate per le prove meccaniche. Le strumentazioni e le tecniche che verranno utilizzate per la caratterizzazione dei componenti sono: ultrasuoni, termografia, tomografia computerizzata a raggi X, prove meccaniche, microscopia ottica ed elettronica.</p> <p>Sono stati, inoltre, realizzati mediante tecnologia EBM, utilizzando la stampante a letto di polvere X2A della Arcam, 5 campioni cilindrici di diametro nominale di 15 mm ed una lunghezza di 103 mm e 2 piastre con dimensione nominale di 152 x 103 x 15 mm³. Da questi campioni verranno realizzati i provini per poter effettuare le prove meccaniche.</p> <p>Sui campioni realizzati mediante EBM è stata condotta un'indagine microstrutturale mediante microscopio elettronico a scansione (SEM), che ha permesso di studiarne la microstruttura (as-built) e di evidenziarne le difettosità presenti, e, dopo l'allestimento di un opportuno set-up di misure, un'indagine non distruttiva mediante ultrasuoni. I risultati dimostrano come nei campioni realizzati mediante stampa 3D possano essere presenti delle difettosità che possono portare alla rottura di componenti, in condizioni di esercizio. Nella prossima annualità verranno implementate le indagini sui campioni realizzati mediante EBM prendendo in considerazione anche campioni trattati, ad esempio mediante HIP (Hot Isostatic Pressing), al fine di ridurre le porosità interne.</p> <p><u>LA 3.10</u></p> <p>Nel secondo semestre del 2019 l'attività di diffusione ha previsto incontri, nell'ambito della partecipazione, da parte di personale ENEA, a eventi tematici sulle tecnologie additive. Anche in questo semestre ci sono stati interazioni con importanti realtà nazionali e internazionali. Sono state visitate diverse aziende con sede nel territorio italiano, quali Energy Group e Prima Industrie. Gli incontri conoscitivi, finalizzati anche all'esposizione in colloqui tecnici delle tematiche del WP3, hanno permesso l'approfondimento delle tematiche relative ai materiali per l'additive manufacturing in particolare quelli relativi alle tecnologie ADAM e BMD, basate sui materiali compositi, polimero-metallo. Uno degli aspetti principali relativi a queste tecnologie è rappresentato infatti dall'assenza di prodotti non proprietari che limita le applicazioni possibili, anche in ambito energetico. L'incontro organizzato da Prima Industrie, finalizzato alla presentazione delle stampanti 3D laser dell'azienda di tipo a letto di polvere e a deposizione diretta, e del nuovo marchio, Prima Additive, ha permesso anche di interagire con il gruppo di specialisti tecnici che ha mostrato, tra le altre cose, la realizzazione di uno scambiatore di calore realizzato in lega metallica (attività prevista nel WP4 LA7-8-9).</p> <p>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</p>	<p><u>LA3.13</u></p> <p>E' stato affrontato il problema di individuare soluzioni, anche innovative, per il conferimento delle proprietà desiderate ai materiali finali. Infatti, 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</p>

<p>Centro di Ricerca Interdipartimentale NanoMates</p>	<p>difficoltà di conferire le proprietà desiderate/necessarie ai materiali prodotti, come resistenza, conducibilità elettrica e termica e trasparenza, che appaiono tipicamente inferiori rispetto alle controparti prodotte in modo convenzionale. Questo a causa dell'anisotropia causata dall'approccio di realizzazione a strati. Inoltre, piccole differenze in termini di parametri di processo, e, in alcuni casi, anche di condizioni ambientali, possono portare a variazioni notevoli, in termini di proprietà, tra oggetti realizzati con strumentazioni diverse a partire dalla stessa tecnologia AM. Il superamento di queste problematiche richiede progressi sia in termini di controllo del processo che nella scelta e realizzazione di materiali innovativi. La maggior parte dei materiali attualmente utilizzati dalle moderne tecniche di tipo AM sono a base di polimeri, che sono vantaggiosi grazie alle loro molteplici peculiarità: facilità di lavorazione, leggerezza, basso costo, durata e, spesso, duttilità. Tuttavia, rispetto ai metalli ed ai materiali ceramici, essi sono caratterizzati da resistenza e modulo elastico inferiori. L'utilizzo di particolari rinforzi (metallici, ceramici, ...), nella forma di fibre, baffi, piastrelle o particelle, è emersa essere una valida strategia, oggetto di numerosi studi, per il superamento delle problematiche connesse ai composti polimerici consentendo la realizzazione di compositi completamente nuovi e con proprietà uniche.</p> <p>In particolare in questa fase si è prestata attenzione allo studio di tecniche di funzionalizzazione di polveri per AM. Sono state considerate polveri commerciali, in particolare metalli come il titanio e le sue leghe, acciaio e rame, ma anche materiali ceramici come sostitutivi dei metalli. Partendo dall'analisi dei materiali per additive manufacturing esistenti in commercio sono state esaminate le esperienze di funzionalizzazione di polveri per AM esistenti in letteratura o mutuabili da applicazioni esistenti in campi simili. L'analisi è stata condotta allo scopo di conferire migliori proprietà alle polveri AM commerciali e/o preparate in laboratorio, quindi di migliorare le caratteristiche di processamento durante la stampa o di esaltare e conferire proprietà mirate. Si è prestata particolare attenzione all'utilizzo ed alle potenzialità dei nanomateriali, con riferimento alla realizzazione all'additive manufacturing. Quindi sono stati considerati processi di funzionalizzazione come la crescita per ricoprimento di nanotubi o grafene, la creazione di shell polimerici o nanoparticelle metalliche o ceramiche allo scopo di migliorare la conducibilità elettrica, esaltare la compatibilità con una matrice (polimerica o ceramica), realizzare incapsulamenti o leghe per reazione in situ.</p> <p>Si è inoltre iniziato uno screening per l'acquisto di tutti i materiali necessari per la realizzazione di polveri e funzionalizzazioni.</p> <p>Sono stati realizzati i primi approcci sperimentali di funzionalizzazione e si è proceduto alla caratterizzazione dei materiali così ottenuti.</p>
<p>UNISA Dipartimento di Ingegneria Industriale</p>	<p><u>LA3.18</u></p> <p>La ricerca ha individuato il metodo per la generazione casuale dei pori, livello per livello, nella struttura reale soggetta ad alleggerimento; la ricerca ha altresì individuato criticità come per esempio la generazione di nodi sovrabbondanti e la definizione di spessori di parete inadeguati alla fabbricazione. I metodi per la risoluzione di tali problemi sono stati proposti e testati.</p> <p>La ricerca di soluzioni opportune per la risoluzione di problemi a livello progettuale consente la validazione del metodo di alleggerimento proposto.</p>
<p>ENEA</p>	<p><u>LA 4.4</u></p> <p>Sulla base dei risultati raggiunti al primo semestre, sia per la stessa attività LA 4.4 che per la LA 3.1, inerente alla preparazione delle materie prime per la stampa 3D, sono stati definiti i vincoli realizzativi legati al processo AM, mediante lo studio del Design for Additive Manufacturing. Conseguentemente sono stati individuati i sistemi software specifici per l'ottimizzazione del processo di stampa 3D con la tecnologia LDM. Non</p>

essendo disponibili in commercio soluzioni software appositamente sviluppate, sono state valutate soluzioni promettenti per essere adattate alla problematica specifica. Ne è seguita l'identificazione dei test per validare il materiale e verificare le condizioni di esercizio, oltre che per caratterizzare il materiale: MOR superiore ai 30MPa a temperatura ambiente e un MOR residuo di almeno 15MPa, dopo sollecitazione termica del materiale a circa 400°C (eventualmente anche per diversi cicli).

A tal fine, è stata definita la geometria dei campioni da sottoporre a test: campioni a sezione rettangolare e di dimensioni 4x3x45mm, tipici dei test di flessione di ceramici avanzati. Lo studio condotto ha portato ad una prima valutazione della strategia di stampa da sviluppare nella prossima annualità del progetto e alla definizione di un disegno preliminare del dimostratore ceramico da realizzare.

Report:

"Additive Manufacturing Ceramico: Analisi preliminare del processo realizzativo del componente ceramico" A. Strafella, P. Fabbri, F. Bezzi, G. Magnani ENEA SSPT-PROMAS-TEMAF

LA 4.7

Nel secondo semestre sulla base dell'attività pregressa dell'ENEA nell'ambito delle macchine ad assorbimento ed è stato descritto lo scambiatore, già realizzato mediante saldobrasatura di piastre forate impilate, ed è stato realizzato il progetto 3D dello scambiatore, ottenuto mediante saldobrasatura, al fine di effettuare, nella seconda annualità, delle prove realizzative mediante stampanti 3D. Il progetto verrà utilizzato in un processo iterativo di ottimizzazione. Verrà infatti, nel secondo anno, prima stampato questo prototipo in materiale polimerico, e successivamente, dopo averne modificato la geometria interna, verificare le proprietà fluidodinamiche al fine di ottenere un percorso dei fluidi migliorato rispetto a quello di partenza, con l'obiettivo, nel terzo anno di realizzarlo in materiale metallico in un unico blocco. Nel secondo semestre della prima annualità sono stati realizzati dei campioni preliminari, con un'opportuna geometria e in diversi materiali, per verificare la tenuta di liquidi e come ausilio per la scelta della stampante per polimeri da acquisire nel secondo anno. Nel secondo anno saranno effettuate delle prove di realizzazione di una versione semplificata dello scambiatore in materiale metallico, anche per verificarne la realizzabilità. E' stato progettato il banco prova per gli scambiatori che verranno testati nella seconda e terza annualità ed è stata descritta la procedura che verrà seguita per valutare l'efficienza di scambio termico degli scambiatori. E' stata inoltre messa a punto e testata la metodologia per effettuare simulazioni di fluidodinamica computazionale (CFD) mediante il software COMSOL Multiphysics®. Sono state condotte quindi alcune analisi preliminari su una versione dello scambiatore semplificata (2 canali).

LA 4.10

Nel secondo semestre del 2019 l'attività di diffusione ha previsto gli incontri già riportati nel WP3, nell'ambito della partecipazione, da parte di personale ENEA, a eventi tematici sulle tecnologie additive. Sono state visitate diverse aziende con sede nel territorio italiano, quali Energy Group e Prima Industrie. Gli incontri conoscitivi, finalizzati anche all'esposizione in colloqui tecnici delle tematiche, oltre che del WP3 anche sul WP4, hanno permesso l'approfondimento delle tematiche relative non solo ai materiali per l'additive manufacturing, quali quelli relativi alle tecnologie ADAM e BMD, basate sui materiali compositi, ma anche relativi ai tipi di componenti che possono essere realizzati. Ad ottobre 2019, l'azienda Prima Industrie ha organizzato un evento conoscitivo, finalizzato alla presentazione delle stampanti 3D laser dell'azienda di tipo a letto di polvere e a deposizione diretta, e del nuovo marchio, Prima Additive. Durante l'evento è stato possibile interagire con il gruppo di specialisti tecnici che ha mostrato, tra le altre cose, la realizzazione di uno scambiatore di calore realizzato in lega metallica

(attività prevista nel WP4 LA7-8-9).

Al fine di diffondere le attività relative alla LA 4-5-6 e a quelle del WP3 LA 1-2-3, la Dr.ssa Federica Bezzi, del Laboratorio ENEA di Faenza ha partecipato al Seminario "Additive Manufacturing: sfide ed opportunità per l'industria e la ricerca", tenutosi l'11 dicembre 2019 presso la sede di Brindisi del CETMA, con una presentazione dal titolo "Additive manufacturing di ceramici avanzati". Il Seminario è stato particolarmente interessante per la partecipazione di importanti attori nell'ambito dell'additive manufacturing: Leonardo, Bosch, Roboze, Stratasys, Almatec e altri.

Oltre alle minute già allegate alla LA 10 del WP3, alle quali si rimanda, viene allegata la minuta della partecipazione al Seminario organizzato presso il CETMA e la locandina.