

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

AFFIDATARIO 1

Tema 1.3 Materiali di frontiera per usi energetici

Durata: 36 mesi

Anno 2021 - Semestre n. 2 – Periodo attività: 01/07/2021 – 31/12/2021

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 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. Sono state effettuate prove

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

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 seguito sono descritte, per ogni LA, le attività svolte nel secondo semestre 2021.

ATTIVITA' SVOLTE	
AFFIDATARIO / COBENEFICIARIO	SINTESI DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTE
ENEA	<p><u>LA 1.3</u></p> <p>Le attività del semestre sono proseguite migliorando il trattamento termico dell'inchiostro organico del solo PEDOT:PSS e perfezionando la caratterizzazione ottica ed elettrica dei film stampati. Inoltre, per avere film stampati con più alta conducibilità, i film appena stampati sono stati sottoposti a post trattamento in Etilene-Glicole che ha permesso di avere film più conduttivi e con migliore prestazioni termoelettriche. Per cercare di migliorare ulteriormente le proprietà termoelettriche, sono stati realizzati inchiostri a base di compositi di PEDOT:PSS e nanotubi di carbonio (CN). Sono stati stampati film con percentuali in peso di CN nell'intervallo di 5%-50%. I film stampati con post trattamento in Etilene Glicole sono stati caratterizzati elettricamente, otticamente e morfologicamente. La valutazione delle performance termoelettriche dei film è stata effettuata tramite calcolo del Power Factor.</p> <p>Nell'ambito delle attività di ottimizzazione dei processi di deposizione tramite PVD sono proseguiti gli studi sull'ossido di zinco drogato alluminio con l'obiettivo di controllare la purezza ed il grado di drogaggio, aspetti geometrici e proprietà funzionali dei film sottili realizzati. In particolare, sono stati preparati film sottili di AZO tramite magnetron sputtering con due target variando sia le potenze di processo che temperature di deposizione. Tutti i materiali realizzati sono stati sottoposti a caratterizzazione morfologica, ottica, strutturale e termoelettrica completa.</p> <p>Parallelamente sono seguiti gli studi sui nano compositi ibridi a base di PANI addizionati con filler carboniosi e nano particelle metalliche. In particolare, grazie all'uso dell'estensione funzionale del sistema di caratterizzazione termoelettrica acquisita nel corso del secondo semestre del SAL II è stato possibile anche misurare i coefficienti di Seebeck dei film su substrato flessibile. L'indagine delle proprietà termo-elettriche del PANI-CNT ed il loro legame con le caratteristiche morfologiche e di allineamento necessitano di ulteriori approfondimenti.</p> <p><u>LA 1.6</u></p> <p>In riferimento alla sintesi di nanopolveri, l'attività sperimentale condotta nel secondo semestre è stata focalizzata sull'ottimizzazione della tecnica di sintesi acquosa migliore con lo scopo di ottenere una sintesi "verde" appropriata per aumentare la produzione di nanopolvere in modo ecologico ed economico.</p> <p>È stata anche esplorata la possibilità di riutilizzare il solvente che contiene ancora Zn dalla reazione precedente. L'impianto pilota ha permesso di produrre nanopolveri di ZnO dell'ordine delle decine di grammi.</p> <p>Nell'ambito dell'attività sui materiali bulk, i risultati ottenuti nel primo semestre dalla sperimentazione delle polveri di ZnO commerciali sono stati utilizzati nel corso del secondo semestre per la verifica dell'idoneità del processo di fabbricazione anche per le polveri di ZnO prodotte per sintesi.</p> <p>In particolare, sono stati testati due lotti di polvere di sintesi mediante studio dell'effetto della pressione di compattazione e utilizzo del processo di fabbricazione a singolo stadio di sinterizzazione. Sono stati misurati i principali parametri tecnologici quali la densità e il ritiro per la valutazione dell'efficacia del processo produttivo. È stata inoltre effettuata la caratterizzazione morfologica e microstrutturale del materiale.</p> <p>Parallelamente, si è valutata la possibilità di utilizzare un diverso processo di fabbricazione, basato sull'additive manufacturing. Sono state preparate e caratterizzate sospensioni fotopolimeriche a base di resine fotosensibili e polvere di ZnO commerciale,</p>

nell'ottica di utilizzarle all'interno di una stampante 3D basata sulla tecnica Digital Light Processing (DLP), per la formatura di componenti piroelettrici a spessore sottile da utilizzare come materiali attivi nei generatori piroelettrici.

Nell'ambito dello sviluppo di inchiostri a base di PVDF, è stato sperimentato il pretrattamento corona del substrato, con lo scopo di provare ad indurre una polarizzazione spontanea media non nulla delle fasi polari del PVDF. Gli inchiostri di PVDF, ottimizzati nel precedente semestre, sono stati quindi depositati mediante bar coating su substrati di ITO-PET pretrattati con corona, verificando la funzionalità piroelettrica dei film così preparati con la metodica ed il set-up sperimentale sviluppato durante la precedente annualità (WP2 LA 2.5). I risultati ottenuti hanno positivamente dimostrato che i film di PVDF realizzati su scala laboratorio esibivano caratteristiche piroelettriche.

LA 1.9

Nel periodo di riferimento l'attività di diffusione e comunicazione dei risultati della ricerca relativi a materiali e dispositivi termo e piroelettrici, è stata svolta in parte in modalità online e in parte in presenza nel rispetto delle normative anti-Covid.

I risultati scientifici, relativi allo sviluppo di materiali e dispositivi piroelettrici, sono stati presentati allo stand ENEA durante la mostra realizzata con il patrocinio della Regione Emilia-Romagna e del Comune di Faenza nell'ambito del Festival biennale europeo Science on Stage (<https://www.science-on-stage.it/it/festival-italiano/festival-fiera-21>) Per l'occasione è stato preparato un apposito dépliant, stampato e distribuito ai visitatori della mostra. L'esposizione dei risultati scientifici del progetto è stata pubblicizzata tramite i canali ENEA (<https://www.enea.it/it/laboratorio-faenza/vi-segnaliamo/science-on-stage>).

Partecipazione all'evento Faenza Energy Days, iniziativa dell'Unione della Romagna Faentina e del Comune di Faenza con il patrocinio della Regione Emilia-Romagna, che ha lo scopo di sensibilizzare sui temi dell'energia sostenibile e dell'economia circolare. Nell'ambito dell'iniziativa è stata prevista anche la visita presso i Laboratori ENEA di Faenza durante la quale sono state presentate le attività di sviluppo dei materiali e dei componenti ceramici piroelettrici previste nei diversi WPs dell'AdP 2019-2021.

Pubblicazione scientifica su rivista peer-reviewed "Definition of the parameters for the densification of ceramics by two-step solid state sintering" E. Salernitano, S. Grilli, F. Mazzanti, P. Fabbri, G. Magnani Open Ceramics – Vol. 9 (2022), 100242.

Partecipazione a Notte Europea dei Ricercatori (24 settembre 2021, ERN-Apulia 3 - H2020-MSCA-NIGHT-2020bis - Grant 101036086) con un talk dal titolo "Materiali termoelettrici per applicazioni nell'energy harvesting" trasmesso in streaming nella sezione dei Seminari Interattivi con Video e Quiz.

Presentazione a Nanoinnovation 2021, Roma 21-24 settembre 2021, poster: Amelia Montone, "Low temperature green synthesis of ZnO wurtzite nanoparticles: tailoring the process for effective production yield"

<https://www.nanoinnovation2021.eu/home/index.php/programme/posters/poster-session>

Partecipazione alla Notte Europea dei Ricercatori, 24-25 settembre 2021, Scienza insieme, videopresentazione di Amelia Montone sul progetto Nanopyromat (materiali piroelettrici) (<https://www.youtube.com/watch?v=yjWnjxhXuQ8>)

Partecipazione a Maker Faire, the European Edition Rome 2021, 8-10 ottobre 2021, presentazione attività e poster WP1:

https://materiali.sostenibilita.enea.it/sites/default/files/allegati/news-eventi/promas_sspt/wp1-wp2_maker_faire_pdf_.pdf

<p>UniSalento</p>	<p><u>LA 1.12</u></p> <p>Durante il 2° Semestre del 2021 l'attività del gruppo di ricerca presso l'Università del Salento nell'ambito del progetto si è focalizzata sulla caratterizzazione mediante FE-SEM e CL di materiali nano-compositi ibridi organico-inorganico ottenuti sotto forma di fil sottili gocciolando soluzioni diluite di MEH-PPV (in cloroformio) e PEDOT:PSS (in acqua) su array densi di nanowire di GaAs (ottenuti mediante self-assembly MOVPE) ai fini di determinarne (i) la bagnabilità da parte delle soluzioni, e (ii) osservare la morfologia alla micro-scala dei campioni così ottenuti.</p> <p>Le immagini FE-SEM dei film MEH-PPV/nanowire mostrano variazioni di contrasto e <i>blurring</i> dei dettagli associati alla presenza di un sottilissimo strato (pochi nm) di polimero, interrotto qua e là in corrispondenza delle zone di maggior densità dei nanowire o altrimenti sospeso (a formare un velo) tra i nanowire di GaAs. Tali conclusioni sono confermate dalle mappe di CL. A differenza del MEH-PPV, l'uso di una soluzione a base acquosa (ovverosia con maggiore tensione superficiale rispetto al cloroformio) spezza la gran parte dei nanowire in due sezioni durante il gocciolamento, dando luogo a (i) una base conica monolitica con il substrato, che emerge dal film polimerico rimanendo visibile, e (ii) il tronco principale più sottile che risulta per gran parte sepolto nel film: la presenza di queste sezioni sepolte è messa ben in evidenza osservando la stessa area di scansione con elettroni retro-diffusi. Lo spessore ridotto di PEDOT:PSS non ha consentito di misurare l'emissione di CL dovuta alla matrice organica, salvo che per alcune zone dove si è osservata la formazione di micro-cristalli. Lo spettro di emissione di CL tali micro-cristalli, costituito da una banda molto larga nella regione UV-cyan dello spettro con un massimo di emissione intorno ai 2.88 eV (430 nm). Questa emissione è compatibile con quella riportata in letteratura per film di PSS.</p> <p>Questi risultati, sebbene preliminari, dimostrano l'utilità della caratterizzazione FE-SEM, anche in combinazione con la spettroscopia e l'<i>imaging</i> di CL, per la caratterizzazione di film nano-compositi ibridi organico-inorganico.</p>
<p>ENEA</p>	<p><u>LA 2.3</u></p> <p>Le attività del sesto semestre sono proseguite con la realizzazione di dispositivi termoelettrici del tipo PEDOT:PSS e argento mediante stampa serigrafica del materiale organico trattato con Etilene Glicole in quanto tale trattamento incrementa il valore di conducibilità del film di PEDOT:PSS. Analogamente a quanto realizzato con la soluzione di solo PEDOT:PSS, sono stati realizzati dispositivi con paste serigrafiche a base di dispersioni di PEDOT:PSS e nanotubi di carbonio a diverse concentrazioni in peso di CN e diverso spessore. I dispositivi realizzati sono stati caratterizzati elettricamente mediante il sistema da vuoto realizzato nell'annualità precedente. Le loro prestazioni termoelettriche sono state inoltre confrontate in funzione dello spessore e della percentuale in peso di nanotubi (da zero a 50%).</p> <p>Nel secondo semestre di questa annualità si è provveduto alla ottimizzazione della precedente struttura.</p> <p>Poiché le valutazioni teoriche quantitative effettuate hanno permesso di concludere che anche rapporti di spessore tra i film di Ni e Ag fino a circa 7/1 possono ancora garantire un accoppiamento di buona qualità, allo scopo di migliorare la corrente estraibili a parità di tensione di corto circuito, si è realizzato un secondo dispositivo portando gli spessori dei film a valori ancora compatibili con lo sputtering e pari a 450 nm e 3.2 μm. I contatti elettrici sono stati inoltre migliorati mentre le dimensioni complessive del dispositivo sono complessivamente rimaste le stesse.</p> <p>I dispositivi realizzati sono stati caratterizzati attraverso l'acquisizione di caratteristiche IV in condizioni di salto termico costante.</p>

LA 2.6

Nell'ultimo semestre di progetto sono stati preparati campioni piroelettrici a base di ZnO ricavato mediante sintesi. Anche questi campioni sono stati realizzati basandosi sulle condizioni di processo messe a punto nell'ambito del WP1 e utilizzate per i campioni ottenuti da polvere commerciale. Per la sinterizzazione si è utilizzato il nuovo forno tubolare installato nel primo semestre. I cicli termici condotti con tale forno sono stati preventivamente validati per poter garantire la riproducibilità del processo e delle caratteristiche microstrutturali.

Sono stati misurati i coefficienti piroelettrici, la corrente piroelettrica, i cicli termici per temperature fino a 150°C dei campioni ceramici di ZnO ottenuti dalla nanopolvere di ZnO in fase wurtzite prodotta sperimentalmente in WP1.

Parallelamente, al C.R. Portici, anche grazie ai risultati acquisiti dal WP1 (LA 1.6), è stato testato il pre-trattamento corona del substrato di ITO-PET come metodo, compatibile con i processi di stampa, con cui provare ad incrementare la polarizzazione spontanea delle fasi polari del PVDF nei film stampati. Con il procedimento della sovrapposizione di inchiostri a concentrazione variabile, sono stati quindi preparati dispositivi stampando il PVDF in rotocalco su substrati di ITO-PET opportunamente trattati corona. I dispositivi stampati, sottoposti a caratterizzazione funzionale, hanno positivamente mostrato una significativa risposta piroelettrica, migliorando le prestazioni ottenute durante la precedente annualità di progetto.

LA 2.9

Nel periodo di riferimento l'attività di diffusione e comunicazione dei risultati della ricerca relativi a materiali e dispositivi termo e piroelettrici, è stata svolta in parte in modalità online e in parte in presenza nel rispetto delle normative anti-Covid.

I risultati scientifici, relativi allo sviluppo di materiali e dispositivi piroelettrici, sono stati presentati allo stand ENEA durante la mostra realizzata con il patrocinio della Regione Emilia-Romagna e del Comune di Faenza nell'ambito del Festival biennale europeo Science on Stage (<https://www.science-on-stage.it/it/festival-italiano/festival-fiera-21>) Per l'occasione è stato preparato un apposito dépliant, stampato e distribuito ai visitatori della mostra. L'esposizione dei risultati scientifici del progetto è stata pubblicizzata tramite i canali ENEA (<https://www.enea.it/it/laboratorio-faenza/vi-segnaliamo/science-on-stage>).

Partecipazione all'evento Faenza Energy Days, iniziativa dell'Unione della Romagna Faentina e del Comune di Faenza con il patrocinio della Regione Emilia-Romagna, che ha lo scopo di sensibilizzare sui temi dell'energia sostenibile e dell'economia circolare. Nell'ambito dell'iniziativa è stata prevista anche la visita presso i Laboratori ENEA di Faenza durante la quale sono state presentate le attività di sviluppo dei materiali e dei componenti ceramici piroelettrici previste nei diversi WPs dell'AdP 2019-2021.

Pubblicazione scientifica su rivista peer-reviewed "Definition of the parameters for the densification of ceramics by two-step solid state sintering" E. Salernitano, S. Grilli, F. Mazzanti, P. Fabbri, G. Magnani Open Ceramics – Vol. 9 (2022), 100242.

Partecipazione a Notte Europea dei Ricercatori (24 settembre 2021, ERN-Apulia 3 - H2020-MSCA-NIGHT-2020bis - Grant 101036086) con un talk dal titolo "Materiali termoelettrici per applicazioni nell'energy harvesting" trasmesso in streaming nella sezione dei Seminari Interattivi con Video e Quiz.

Presentazione a Nanoinnovation 2021, Roma 21-24 settembre 2021, poster: A.Montone, G. De Santis, F. Cognini, R. Krsmanovic Whiffen, ENEA "Pyroelectric measurements of wurtzite ZnS ceramics for thermal energy harvesting" <https://www.nanoinnovation2021.eu/home/index.php/programme/posters/poster-session>

	<p>Partecipazione alla Notte Europea dei Ricercatori, 24-25 settembre 2021, Scienza insieme, videopresentazione di Amelia Montone sul progetto Nanopyromat (materiali e dispositivi piroelettrici) (https://www.youtube.com/watch?v=yjWnjxhXuQ8)</p> <p>Partecipazione a Maker Faire, the European Edition Rome 2021, 8-10 ottobre 2021 , presentazione attività e poster WP2: https://materiali.sostenibilita.enea.it/sites/default/files/allegati/news-eventi/promas_sspt/wp1-wp2_maker_faire_pdf_.pdf</p>
INSTM	<p><u>LA 2.12</u></p> <p>Nel corso del sesto ed ultimo semestre è stata conclusa la validazione dei modelli di trasporto di carica in nanostrutturati inorganici e/o nanocompositi ibridi (Task 2.1) e dei modelli di correlazione deposizione-struttura (Task 2.2).</p> <p>Per quanto attiene i nanocompositi ibridi organico-inorganico è stata conclusa la validazione della correlazione tra condizioni di crescita del polimero (inclusiva della natura chimica del proton scavenger) e sua struttura. Attraverso misure di PDF (pair distribution function) condotte presso ELETTRA (Trieste) in collaborazione con IMM-CNR di Bologna è stata verificata la differenza tra le PDF dei campioni di PEDOT. Mentre la struttura locale è sostanzialmente invariante al variare dello scavenger (ferro tosilato, imidazolo, piridina e loro miscele), la distribuzione atomica a media distanza presenta differenze ascrivibili alle diverse polidispersità (varianza della lunghezza di catena). Ciò risulta convergente con le differenze di coefficiente Seebeck e conducibilità elettrica osservate, e conseguentemente della importante variazione osservata nei valori di power factor, compresi tra $14 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ e $44 \mu\text{W}/\text{mK}^2$. La conferma del ruolo giocato dai ponti polimerici congiungenti regioni paracristalline del materiale costituisce uno dei risultati attesi per l'attività progettuale. Relativamente alla possibilità di utilizzare PEDOT nel recupero di calore a bassa temperatura, il valore di figura di merito calcolato (assumendo una conducibilità termica di $\approx 0.1 \text{ W}/\text{mK}$, tipico di PEDOT) e pari a 0.13 risulta senz'altro di interesse, anche se non competitivo con quello dei materiali inorganici comunemente impiegati (Bi_2Te_3 e sue leghe) e di nanocompositi di silicio nanocristallino (vide infra), apre prospettive di interesse per lo sviluppo di microgeneratori termoelettrici di grande area, data la semplicità e il basso costo del processo di deposizione del materiale (spin coating).</p> <p>La sperimentazione condotta sui sistemi nanostrutturati inorganici sulla base dei modelli chimico-fisici di precipitazione di boro ai bordi grano in silicio nanocristallino ha consentito di ottimizzare le condizioni di post-trattamento del materiale di modo da incrementarne di un fattore tre il già elevato valore di power factor. Il modello sviluppato prevedeva la possibilità di precipitare boro ai bordi di grano a seguito di trattamenti termici tali da garantire una lunghezza di diffusione del boro stesso comparabile con la taglia dei grani ($\approx 50 \text{ nm}$); e che tali precipitati potessero promuovere la generazione di barriere di potenziale ai bordi grano di altezza adeguata ad implementare l'energy filtering delle lacune (portatori maggioritari). La completa eliminazione dell'idrogeno presente nei film a seguito della procedura di deposizione (chemical vapor deposition da silano) ha reso disponibile una maggiore concentrazione di boro, accrescendo la densità di precipitati di SiBx ai bordi di grano. La correlazione tra densità dei precipitati e power factor è stata sperimentalmente verificata, ottenendo valori massimi di power factor $> 30 \text{ mW}/\text{mK}^2$. Il risultato conseguito ha caratteri di eccezionalità, dato che il valore di figura di merito calcolabile assumendo prudenzialmente un valore di conducibilità termica del materiale di $10 \text{ W}/\text{mK}$ risulta essere pari ad 1, quindi uguale a quello di Bi_2Te_3 – materiale attualmente dominante il mercato dei dispositivi termoelettrici. Conseguentemente è legittimo concludere che i film di silicio nanocristallino studiati e realizzati nell'ambito di questo progetto costituiscano una alternativa concreta e reale ai tellururi nella microgenerazione</p>

	<p>elettrica, con i vantaggi di costo valutati in premessa nel primo anno di attività. E' attualmente in corso una attività di ricerca finalizzata a validare i risultati conseguiti utilizzando tecniche di co-sputtering, che non implicano la presenza di idrogeno nell'ambiente di crescita dei film. E' auspicabile che tale attività possa essere proseguita anche al fine di estendere i risultati conseguiti a film di silicio di tipo n.</p> <p>Nel complesso sono stati quindi conseguiti tutti i risultati attesi per l'intero progetto. Come riportato in maggiore dettaglio nel report annuale relativo al terzo anno:</p> <ul style="list-style-type: none"> (1) è stato stabilito e validato un criterio di selezione di materiali termoelettrici utilizzabili nella regione delle basse temperature (300 K – 500 K) non solo in rapporto alle efficienze di conversione/densità di potenza elettrica generabile e al costo per watt elettrico ma anche in relazione alla stabilità del dispositivo in condizioni operative e alla complessità di realizzazione del dispositivo stesso; (2) sono state valutate comparativamente geometrie circuitali convenzionali ed innovative, anche in rapporto alla possibile semplificazione del processo di fabbricazione del generatore termoelettrico; <p>è stata determinata la competitività tecnologica ed economica del dispositivo progettato come tecnologia abilitante nello sviluppo di wireless sensor networks in grado di razionalizzare il consumo di potenza elettrica da parte dell'utente finale della rete elettrica.</p>
UNINA	<p><u>LA2.15</u></p> <p>Nel secondo semestre del III anno del progetto la gran parte delle attività è stata incentrata sul completamento del lavoro del I semestre e sulla ottimizzazione delle proprietà elettriche delle blend PEDOT/eumelanina ottenute per integrazione del pigmento solubilizzato 2-carbossiinsolo (DHICA). La conducibilità elettrica dei film con il diverso contenuto di DHICA è stata valutata in misurazioni in triplicato sugli stessi campioni fisici, in funzione del contenuto di DHICA.</p> <p>Di fatto la presenza del DHICA (polimerizzato) è associata ad un marcato aumento della conduttività dei film. Tale effetto è abbastanza regolare su una gamma piuttosto ampia di contenuto di DHICA.</p>
ENEA	<p><u>LA 3.3</u></p> <p>Le attività di ricerca del secondo 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>Caratterizzazione del composito metallo/legante preparato per estrusione (ENEA-CASACCIA)</i></p> <p>Durante il presente semestre sono state svolte attività sperimentali per la caratterizzazione del composito metallo/legante sviluppato nel primo semestre mediante un processo non proprietario di estrusione. La caratterizzazione del filamento estruso ha mostrato l'efficacia della metodologia di estrusione per la preparazione di compositi particellati con una distribuzione omogenea della componente metallica nella matrice legante, indicando anche la possibilità di aumentare il carico di metallo verso valori realisticamente raggiungibili del 55-60% attrattivi per le applicazioni di additive manufacturing. In aggiunta, utilizzando il materiale sviluppato per estrusione, sono stati preparati provini consolidati mediante pressatura a caldo. Tali provini sono stati caratterizzati per confronto con provini ottenuti da analogo materiale di riferimento. Le prove eseguite confermano la validità dell'approccio per estrusione e indicano margini di miglioramento delle proprietà del composito sviluppato attraverso un affinamento della composizione.</p>

Presso il Laboratorio di Faenza è stata conclusa la sperimentazione sulla pasta ceramica di tialite individuando la formulazione ottimale della pasta ceramica per la tecnica di stampa 3D LDM anche per la realizzazione del dimostratore ceramico da stampa 3D. I batch di pasta ceramica Zircomet sono quindi stati preparati come input di LA 4.6 per la realizzazione del dimostratore ceramico, insieme alla stampa 3D in verde del materiale da sinterizzare e caratterizzare. I principali parametri reologici di riferimento per la stampabilità della pasta sono risultati coerenti con gli obiettivi prefissati e il contenuto solido della pasta raggiunto è del 51%. Le misure reologiche hanno evidenziato la riproducibilità della metodologia messa a punto.

LA 3.6

Nel secondo semestre del 2021 sono state svolte le attività previste per LA 3.6; è stata completata l'acquisizione del hall flowmeter. Con l'impianto nella sua configurazione finale sono stati eseguiti i test di sferoidizzazione delle polveri di acciaio SS316L acquistate e della polvere Allumina M45. I prodotti sono stati caratterizzati mediante analisi SEM ed XRD. Al fine di migliorare le qualità delle polveri è stata eseguita la classificazione dei prodotti impiegando sia la setacciatura post processo che metodi di purificazione appositamente studiati. Sono state eseguite delle repliche dei test nelle migliori condizioni di processo per avere materiali disponibili per le caratterizzazioni successive. Su queste polveri di allumina e sull'acciaio sono state effettuate misure di densità, flowability e sono stati ultimati i test di sintering dei materiali in forma di pastiche, impiegando la pressa facce riscaldate e i forni acquistati. È stata quindi condotta una analisi dei risultati in rapporto ai dati disponibili in letteratura e nelle schede di prodotto delle polveri commerciali.

Le attività sperimentali relative allo sviluppo di una lega ferritica per la realizzazione di scambiatori di calore, hanno previsto l'effettuazione di trattamenti termomeccanici al fine di cercare di modificare la microstruttura e in particolare la dimensione del grano ferritico. Sono stati quindi preparati dei campioni per le prove meccaniche ed effettuate indagini microstrutturali e analisi termiche. Sono state condotte delle prove di corrosione in soluzione ammoniacale sia sulla lega forgiata che sui provini realizzati mediante additive manufacturing a temperatura ambiente e a 150°C. La lega prodotta ha una conducibilità superiore al doppio un coefficiente di dilatazione termica inferiore rispetto all'AISI 316. La lega inoltre presenta una composizione priva di nichel, che negli ultimi anni ha subito un notevole incremento di prezzo a tonnellata. La lega, che presenta un'ottima scorrevolezza, è stata utilizzata, come riportato nel report della LA 4.9, in processi additivi a letto di polvere per la realizzazione di campioni di prova.

LA 3.9

Sono stati portati a termine gli acquisti di materiali, parti di ricambio e attrezzature necessari all'ultima fase sperimentale delle attività. I dimostratori già individuati nella linea precedente sono stati sottoposti a indagini microstrutturali e tomografiche. La tomografia X è stata applicata anche all'analisi di campioni ceramici realizzati mediante stampa 3D presso la sede di Faenza. Sono state eseguite anche delle prove di fatica su alcuni campioni.

E' stata avviata la sperimentazione dell'analisi termografica di componenti metallici: si tratta di una tecnica nuovissima e promettente. I risultati ottenuti nel progetto, necessitano però di ulteriore sperimentazione affinché si possa aggiungere l'uso di tale tecnica alle prassi già adottate per qualificare materiali e prodotti metallici realizzati per additive manufacturing. Nel progetto ci si è avvalsi del confronto con i dati ottenuti mediante altre tecniche non distruttive.

Infine, l'esperienza acquisita nei tre anni di progetto ha permesso di abbozzare dei protocolli di qualifica per materiali e componenti di interesse applicativo nel settore di energetico.

Le analisi tomografiche ai raggi X dei dimostratori e dei campioni ceramici (prima e/o dopo rottura) hanno ancora una volta dimostrato come la tomografia X, con la sua combinazione favorevole di risoluzione spaziale e profondità di penetrazione, debba essere considerata la tecnica di indagine ND principale per l'analisi dei difetti interni di materiali e componenti metallici, e non solo, realizzati mediante tecniche additive. La qualifica dei componenti non può prescindere però dalle caratterizzazioni meccaniche dei materiali, innanzitutto statiche, almeno a temperatura ambiente, ma anche, quando possibile, dinamiche. Non sempre questa correlazione è evidente o priva di ambiguità, come la letteratura scientifica mette in guardia. A volte, una risposta soddisfacente può venire solo dopo approfondite analisi microstrutturali, quali la microscopia elettronica a scansione o la diffrazione X. Per l'analisi dei difetti superficiali e sub-superficiali, la termografia può essere estesa anche su componenti metallici, a patto di considerare configurazioni sperimentali non convenzionali.

LA 3.12

La diffusione è stata effettuata all'interno di eventi e meeting in presenza svoltisi in accordo con le prescrizioni previste per il COVID-19. Oltre alla partecipazione a eventi sono stati presentati lavori a congressi di rilevanza internazionale e pubblicazioni sia su rivista scientifica internazionale che sugli atti dei congressi. Nel seguito sono riportate le attività svolte.

- Pubblicazione scientifica su rivista peer-reviewed
- Mostra "Science on Stage" Festival – Italia 2021, Faenza dal 10 al 12 settembre 2021
- Evento "Faenza Energy Days" 8-14 ottobre 2021
- Incontro con Fondo Eureka
- E. Ponticorvo, S. Galvagno, S. Portofino, C. Borriello, L. Tammaro, P. Iovane, G. Rametta, M. Sarno, *Alumina Based Electrode for Stable and Improved Supercapacitor Applications*, Chemical Engineering Transactions, vol. 84, 2021;
- Fiera Maker Faire, ottobre 2021, Roma: allestimento di uno stand interamente dedicato alle attività del progetto. Sono stati inoltre realizzati e inseriti nello stand 2 poster relativi alle attività del WP1-WP2 e WP3-WP4. Sono stati inoltre preparati dei leaflet da distribuire al pubblico con le attività del progetto. Utilizzo di QR-Code per rendere più agevole la diffusione dei risultati del progetto
- Fiera MECSPE, novembre 2021: incontri con aziende del settore della manifattura e in particolare di quella additiva, sia per quanto riguarda i processi di stampa che quelli di post-trattamento;
- Pagine web del progetto
- Notizie su social network relative al progetto

E' stato implementato il sito web del progetto con diverse pagine connesse tra loro.

Sono stati inseriti in una pagina dedicata, alcuni dei risultati del progetto con i link alle principali notizie riportate sui social network.

L'attività di diffusione ha visto la partecipazione a congressi internazionali e a workshop e giornate tematiche, oltre a visite effettuate presso aziende del settore.

L'attività effettuata all'interno del progetto ha anche portato alla redazione di diverse tesi di laurea:

Università degli Studi di Roma Tor Vergata

	<p>1) Le tecnologie di stampa 3D di leghe metalliche per la realizzazione di componenti per applicazioni nel campo energetico. A. A. 2020/2021;</p> <p>2) Stampa 3D di metalli e leghe metalliche. A. A. 2020/2021</p>
<p>UNISA Dipartimento di Fisica "E.R. Caianiello e Centro di Ricerca Interdipartimentale NanoMates</p>	<p><u>LA3.15</u> Negli ultimi 6 mesi della linea di attività LA 3.15 è continuata la campagna sperimentale per la preparazione di materiali funzionalizzati in vista di applicazioni nell'AM e per lo sviluppo di nuovi supercapacitori.</p> <p>Le particelle ricoperte da rGO o grafene e dal complesso PANI-DBSA sono state miscelate al PLA in modo da ottenere un materiale processabile, conduttivo e contenente particelle funzionali. In particolare, si è proceduto alla realizzazione di compositi che sono stati caratterizzati in termini di accumulo di energia utilizzando inizialmente un sistema a tre elettrodi immersi in soluzioni di acido solforico. Sono stati poi realizzati dei supercapacitori simmetrici, realizzati con ciascun composito. Essi sono composti da due dischi costituiti dai compositi realizzati con i differenti materiali attivi (acciaio-rGO@PANI-DBSA, Lega Titanio-rGO@PANI-DBSA, Cu-rGO@PANI-DBSA, Al₂O₃-rGO@PANI-DBSA, Ag/rGO@PANI-DBSA e SiC@PANI-DBSA) ed il PLA. Tra i due dischi è stato inserito un elettrolita solido, per la realizzazione di una struttura a sandwich al fine di condurre analisi galvanostatiche/potenziostatiche in sistemi a due elettrodi.</p>
<p>UNIBO</p>	<p><u>LA3.17</u> 1a. Esecuzione prove ball-on-disk reciprocanti (sia a caldo che a temperatura ambiente) su lega di alluminio A357 in condizioni di strisciamento reciprocante non lubrificato, sia in ambiente di laboratorio (T = 20÷25 °C, umidità relativa 50-60%) che alla temperatura di 200°C. Sono stati sottoposti alle prove campioni in lega di alluminio A357 (AlSi7Mg0.6) prodotti mediante SLM, sia allo stato as-built che dopo lucidatura (polished) come dischi stazionari, mentre il materiale antagonista è costituito da una sfera in Al₂O₃ (diametro: 6 mm; durezza: 1360 HV_{0.1}; rugosità Ra = 0.2 μm). Come riferimento di confronto è stata impiegata la stessa lega prodotta mediante sand-casting, sottoposta a pressatura isostatica a caldo e trattamento termico T6 (ciclo convenzionale). L'obiettivo previsto a progetto (caratterizzazione tribologica dei prodotti ottenuti con tecnologie additive a confronto con leghe prodotte mediante processi convenzionali di fonderia) è stato raggiunto.</p> <p>1b. Esecuzione prove block-on-ring in moto continuo su lega di titanio Ti6Al4V in condizioni di strisciamento unidirezionale non lubrificato, ambiente di laboratorio (T = 20÷25 °C, umidità relativa 50-60%). I pattini (blocks) stazionari sono costituiti dalla lega Ti6Al4V (sia prodotta mediante Electron Beam Melting (EBM) che mediante tecnologie convenzionali), mentre come materiale antagonista è stato impiegato l'acciaio da cuscinetti UNI 100Cr6 (durezza: 62 ± 1 HRC, rugosità Ra = 0.09 ± 0.03 μm), in forma di cilindro rotante (<i>ring</i>) con diametro 40 mm. I campioni usurati sono stati sottoposti a caratterizzazione profilometrica e morfologica: l'obiettivo previsto a progetto (caratterizzazione tribologica dei prodotti ottenuti con tecnologie additive a confronto con leghe prodotte mediante processi convenzionali) è stato raggiunto.</p>
<p>UNISA Dipartimento di Ingegneria Industriale</p>	<p><u>LA3.20</u> È stato completato lo studio sull'effetto che i fattori di processo esercitano sulle caratteristiche meccaniche e fisiche dei componenti ottenuti per fabbricazione additiva. Dall'analisi è emersa la stretta correlazione analitica esprimibile attraverso i tipici modelli di Gibson-Ashby; si è provveduto pertanto a verificare la sussistenza dell'ipotesi di correlazione attraverso una legge esponenziale, ricavandone i parametri di calibrazione</p>

	<p>per il materiale impiegato per gli scopi del progetto di ricerca; la precisione è stata quantificata in termini di coefficiente di determinazione, su valori prossimi all'80%. Pertanto, è stato possibile ricavare le mappe di processo per la predizione delle caratteristiche meccaniche al fine di stampare i componenti per usi energetici specifici, progettando opportunamente la densità e le proprietà meccaniche.</p>
<p>ENEA</p>	<p><u>LA 4.6</u></p> <p>E' stata completata la sperimentazione sui materiali stampati da paste di tialite sviluppate da ENEA. Le proprietà microstrutturali e termomeccaniche determinate su provini per ciascuna tipologia di materiale prodotto: due tipologie di polvere (Thermograde e Zircomet) entrambe processate con due metodi di formatura (stampa 3D LDM e convenzionale di pressatura in stampo) hanno individuato nella pasta di tialite da polvere Zircomet la più promettente per realizzare il componente dimostrativo ceramico. E' stata completata la progettazione del gassificatore per biomasse secondo i principi del DfAM e fornire quindi un disegno CAD ed un file STL per la stampa del dimostratore. La progettazione è stata ulteriormente sviluppata con l'ottimizzazione dell'impianto con modifiche strutturali in funzione delle condizioni operative, dell'analisi fluidodinamica e dell'analisi topologica.</p> <p>Il componente dimostrativo ceramico in tialite, progettato e pensato come reattore refrattario di gassificazione per la produzione di energia da biomasse, stampato e sinterizzato, dimostra la possibilità di impiego dell'AM ceramico a potenziale beneficio dei processi di produzione di energia elettrica.</p> <p><u>LA 4.9</u></p> <p>L'attività sperimentale ha visto da una parte l'ottimizzazione dei parametri di stampa della lega ferritica progettata nelle precedenti annualità e dall'altra la realizzazione di scambiatori di calore in acciaio inossidabile mediante processi additivi. Gli scambiatori di calore prodotti presentano le geometrie interne progettate nel secondo anno di attività sperimentale. Sono stati realizzati scambiatori di calore, con la geometria già ottimizzata, nell'attività precedente, mediante la tecnologia DMLS in acciaio inossidabile. Sono stati progettati e realizzati diversi scambiatori con diverse configurazioni interne, anche al fine di valutare eventuali differenze nel comportamento fluidodinamico. Gli scambiatori sono stati qualificati sul banco prova realizzato nella seconda annualità. Al fine dell'effettuazione delle prove di qualifica sono state progettate e realizzate delle piastre di accoppiamento. Sono state misurate sperimentalmente le perdite di carico nei diversi scambiatori e i coefficienti di scambio termico globale. La versione dello scambiatore con geometria ottimizzata presenta il 30% di perdite di carico in meno rispetto a quello con la precedente geometria interna e un coefficiente di scambio termico leggermente superiore.</p> <p>Le prove di stampa della lega ferritica progettata hanno permesso di ottimizzare i parametri per processi DMLS ottenendo un valore di densità prossimo al 99.9% rispetto a quella attesa.</p> <p>E' stata quindi dimostrata la possibilità di stampare in 3D degli scambiatori di calore con canali interni altamente convoluti, liberi della polvere e privi di supporti, in materiali che presentano buone caratteristiche meccaniche e resistenza alla corrosione. Questi scambiatori di calore possono trovare applicazione, non soltanto all'interno delle macchine ad assorbimento, ma anche, ad esempio, di caldaie domestiche.</p> <p><u>LA 4.12</u></p> <p>L'attività di dissemination è stata possibile sia durante eventi in presenza. Nell'ambito della mostra "Science on Stage Festival" organizzata a Faenza (RA) è stato allestito uno stand ENEA con i materiali sviluppati nel progetto e sono stati distribuiti dei flyer opportunamente preparati per le attività WP3 e WP4 relative all'AM ceramico ai cittadini e alle aziende presenti. Durante l'evento "Faenza Energy Days" è stata organizzata una</p>

	<p>visita presso i Laboratori ENEA di Faenza da parte di importanti policy maker ai quali sono stati presentate le attività del progetto e distribuiti i flyer già preparati per la precedente mostra. E' stato inoltre presentato a fine Ottobre 2021 nella rivista "Open Ceramics" il paper "Aqueous aluminium titanate paste for the liquid deposition modelling". L'attività di diffusione dei risultati è stata svolta in eventi analoghi a quelli del WP3 essendo le tematiche direttamente correlate.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Pubblicazione scientifica su rivista peer-reviewed - Mostra "Science on Stage" Festival – Italia 2021, Faenza dal 10 al 12 settembre 2021 - Evento "Faenza Energy Days" 8-14 ottobre 2021 - Incontro con Fondo Eureka - E. Ponticorvo, S. Galvagno, S. Portofino, C. Borriello, L. Tammaro, P. Iovane, G. Rametta, M. Sarno, <i>Alumina Based Electrode for Stable and Improved Supercapacitor Applications</i>, Chemical Engineering Transactions, vol. 84, 2021; - Fiera Maker Faire, ottobre 2021, Roma: allestimento di uno stand interamente dedicato alle attività del progetto. Sono stati inoltre realizzati e inseriti nello stand 2 poster relativi alle attività del WP1-WP2 e WP3-WP4. Sono stati inoltre preparati dei leaflet da distribuire al pubblico con le attività del progetto. Utilizzo di QR-Code per rendere più agevole la diffusione dei risultati del progetto - Fiera MECSPE, novembre 2021: incontri con aziende del settore della manifattura e in particolare di quella additiva, sia per quanto riguarda i processi di stampa che quelli di post-trattamento; - Pagine web del progetto - Notizie su social network relative al progetto <p>E' stato implementato il sito web del progetto con diverse pagine connesse tra loro. Sono stati inseriti in una pagina dedicata, alcuni dei risultati del progetto con i link alle principali notizie riportate sui social network. L'attività di diffusione ha visto la partecipazione a congressi internazionali e a workshop e giornate tematiche, oltre a visite effettuate presso aziende del settore.</p> <p>L'attività effettuata all'interno del progetto ha anche portato alla redazione di diverse tesi di laurea:</p> <p>Università degli Studi di Roma Tor Vergata</p> <p>3) Le tecnologie di stampa 3D di leghe metalliche per la realizzazione di componenti per applicazioni nel campo energetico. A. A. 2020/2021; 4) Stampa 3D di metalli e leghe metalliche. A. A. 2020/2021</p>
UNIROMA1	<p><u>LA 4.14</u></p> <p>La fase finale del progetto si è focalizzata su una palettatura specifica fornendo un sistema integrato di progettazione di prodotto e generazione della geometria solida in formato STL. I successivi passi di pre-processamento sono stati investigati fornendo soluzioni e strategie per l'eliminazione dei tipici problemi di trasformazione della geometria solida. Tali step hanno portato alla generazione dei file nel formato prediletto dai dispositivi di produzione sia per il modello che per le strutture di supporto. Per avvalorare la flessibilità del sistema produttivo cinque angoli di orientazione del pezzo in tavola sono stati considerati. Il setting dei parametri di processo in fase di fabbricazione reale delle palette è stato possibile con un'ottimizzazione congiunta dei modelli sviluppati al primo anno. Le verifiche sui pezzi reali hanno fornito risultati perfettamente</p>

	<p>in accordo con i modelli di rugosità e delle stime dei tempi di produzione. Altresì l'accuratezza geometrica è stata validata.</p> <p>Il Selective Laser Melting necessita di numerose attività di pre-processing che sono tutt'altro che scevre di problematiche di natura informatica che si riflettono molto spesso in errori, malfunzionamenti, difetti sulla parte prodotta. Uno degli scopi della parte finale di questo progetto è quella di focalizzarsi sulla geometria di una palettatura Pelton ed effettuare un'attenta identificazione delle problematiche ad essa connesse proponendo soluzioni semplificative e adottando strategie che eliminino gli errori di fabbricazione. Lo studio di progettazione della palettatura classico è stato affrontato in modo parametrico permettendo la generazione di un file semplificato di generazione della geometria in ambiente CAD parametrico. La successiva traduzione del modello solido in formato STL è stato accuratamente analizzato individuando criticità gestite in Magics Materialise e riparate in modo adeguato alla fabbricazione additiva. Infine la generazione dei supporti è stata gestita considerando diverse configurazioni il cui effetto finale è misurabile in termini di qualità, economicità, flessibilità di nesting in tavola. Dette geometrie sono state salvate direttamente nel formato specifico delle macchine ovviando a problemi aggiuntivi di trasformazione nel software bordo macchina. Nella parte finale del progetto i modelli di cui al precedentemente anno sono stati impiegati effettuando una ottimizzazione congiunta che ha permesso di stabilire esattamente i valori dei parametri di processo da impostare in macchina. La fabbricazione è stata eseguita per le configurazioni geometriche considerate. La validazione è stata effettuata tramite rugosimetro da laboratorio e tramite tecniche di Reverse Engineering a light scattering. I risultati hanno permesso di stabilire che il processo è in grado di fabbricare in modo flessibile palette Pelton con rugosità notevolmente basse se confrontate con il processo originale e con tolleranze di fabbricazione altrettanto valide. I modelli di predizione dei tempi di lavorazione hanno permesso altresì di stimare con immediatezza i risultati dell'adozione delle specifiche scelte costituendo uno strumento indispensabile per la preventivazione delle risorse in fase di scelta progettuale della tecnologia.</p>
<p>UNINA Dipartimento di Ingegneria industriale</p>	<p><u>LA 4.16</u></p> <p>Nel corso delle attività sono stati realizzati tre prototipi di tubi di calore stampati utilizzando la tecnica del Select Laser Melting. I dispositivi sono stati realizzati utilizzando la lega di alluminio AlSi10Mg-0403. Il primo prototipo è stato realizzato per visualizzare la distribuzione di liquido all'interno del dispositivo. Per il prototipo finale invece è stato messo a punto un apparato sperimentale che ha permesso l'evacuazione ed il riempimento del prototipo con un opportuno fluido di lavoro. Successivamente le prestazioni del dispositivo sono state valutate attraverso delle misure di resistenza termica.</p>