



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

Additive Manufacturing Ceramico: Analisi preliminare del processo realizzativo del componente ceramico

A. Strafella
P. Fabbri
F. Bezzi
M. Scaf e
G. Magnani

Report RdS/PTR(2019)/188

Additive Manufacturing Ceramico: Analisi preliminare del processo realizzativo del componente ceramico

A. Strafella

P. Fabbri

F. Bezzi

M. Scaf 

G. Magnani

(ENEA SSPT-PROMAS-TEMAF)

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualit 

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: 1.3 Materiali di frontiera per usi energetici

Work package: WP4 - Realizzazioni sperimentali di componenti Additive Manufacturing, a favore delle industrie dei componenti metallici

Linea di attivit : LA4.4 - Reattore refrattario da AM per impianti di produzione di energia elettrica da biomasse: valutazione della progettazione del dimostratore ceramico

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia ENEA

Responsabile del Work package: Federica Bezzi ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 STATO DELL'ARTE DELLA COMPONENTISTICA CERAMICA PER IMPIANTI A BIOMASSE.....	6
2.2 CARATTERISTICHE RICHIESTE ALLA COMPONENTISTICA PER IMPIANTI A BIOMASSE.....	9
2.2.1 <i>Correlazione fra le proprietà richieste e le caratteristiche dei materiali ceramici</i>	12
2.3 INDIVIDUAZIONE DEGLI STRUMENTI NECESSARI ALL'OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO DI STAMPA 3D PER LA REALIZZAZIONE DEL DIMOSTRATORE CERAMICO.....	14
2.3.1 <i>Definizione dei vincoli per una mirata progettazione CAD del componente dimostrativo</i>	17
2.4 STAMPA 3D DI CERAMICI TECNICI DA LIQUID DEPOSITION MODELING (LDM).....	18
2.4.1 <i>Valutazione dell'impostazione della strategia di stampa LDM</i>	20
3 CONCLUSIONI.....	22
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	23

Sommario

Il presente rapporto tecnico riassume il lavoro svolto nell'ambito della Linea di Attività LA4.4– Reattore refrattario da AM per impianti di produzione di energia elettrica da biomasse: valutazione della progettazione del dimostratore.

È stato effettuato uno studio dello stato dell'arte degli impianti a biomasse, mirato all'ottenimento delle informazioni necessarie alla conoscenza della componentistica ceramica, anche non strutturale, utilizzata nelle varie tipologie di impianto per la produzione di energia. Questo studio ha portato ad evidenziare i parametri fondamentali richiesti ad un componente affinché possa operare in impianti a biomasse: resistenza termica; resistenza agli shock termici; resistenza alla corrosione e all'usura; elevata stabilità dimensionale.

Si è scelto di prediligere le condizioni di esercizio più critiche, quindi di studiare la tipologia di impianto definita gassificatore, il quale presenta condizioni critiche per i materiali in termini di temperature (circa 1000°C) e ambiente di lavoro che determina frequentemente problematiche di corrosione dei materiali.

Sono state correlate le proprietà dei ceramici, la classe di materiali ottimale per la realizzazione del componente, alle caratteristiche e parametri richiesti per il corretto funzionamento dell'impianto. Si è evidenziato come in commercio non vi siano componenti strutturali in ceramico negli impianti a biomassa.

Sono stati definiti i vincoli realizzativi legati al processo AM, per una mirata progettazione CAD del componente dimostrativo, mediante lo studio del Design for Additive Manufacturing (DfAM).

Conseguentemente, sono stati individuati i software di progettazione e simulazione necessari all'ottimizzazione del processo di stampa 3D con la tecnica Liquid Deposition Modeling (LDM), basata su estrusione di materiale, e alla conseguente progettazione del componente tenendo conto dell'effetto dei trattamenti termici di sinterizzazione. Ne è seguita l'identificazione dei test per validare il materiale e verificare le condizioni di esercizio oltre che per caratterizzare il materiale

A tal fine, sono state identificate le geometrie dei provini ceramici per le prove di stampa 3D tramite LDM da caratterizzare.

Lo studio condotto ha portato ad una prima valutazione della strategia di stampa, correlata al disegno CAD, di componenti semplificati da realizzare con la tecnica LDM che sarà oggetto di sviluppo nella successiva annualità del progetto (linea di attività LA4.5).

1 Introduzione

L'energia elettrica prodotta da biomasse è, ad oggi, una fra le più promettenti tipologie di conversione di energia da fonti rinnovabili. Questo processo è, infatti, **sostenibile**, in quanto viene prodotto una limitata/nulla percentuale di anidride carbonica (gas effetto serra); comporta una **riduzione** della dipendenza dalle **importazioni** di combustibili; rientra nella categoria delle energie rinnovabili e bio, portando alla **diversificazione** delle fonti di approvvigionamento energetico. Pur essendo una forma di produzione di energia emergente e in crescita, anche per l'elevata disponibilità delle biomasse in natura rispetto ai combustibili fossili, la produzione di energia da biomasse è limitato dal **potere calorifico** delle biomasse stesse che è pari a **circa un terzo** di quello del **petrolio** e dipendente dal contenuto d'acqua.

Tali limiti possono essere notevolmente ridotti con un'adeguata scelta della tipologia d'impianto e soprattutto con la progettazione mirata dello stesso. In questo contesto, si colloca lo studio effettuato nella LA 4.4, ossia la valutazione della progettazione del dimostratore ceramico per impianti di produzione di energia elettrica da biomasse.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Il lavoro svolto nell'ambito della LA 4.4 ha avuto come obiettivo l'individuazione delle caratteristiche richieste alla componentistica costituente gli impianti a biomasse, correlandone i risultati al processo di formatura, da stampa 3D con la tecnologia di Liquid Deposition Modeling (LDM), e alla classe di materiali scelta, ossia ceramici. Sono stati inoltre individuati gli strumenti software necessari alla progettazione del componente e alla pianificazione della strategia di stampa.

Le attività principali inerenti alla LA 4.4 possono essere riassunte come segue:

1. ottenimento delle informazioni necessarie alla conoscenza dello stato dell'arte della componentistica ceramica, anche non strutturale, nell'ambito degli impianti di combustione/pirolisi per la produzione di energia da biomasse
2. approfondimento sulle caratteristiche richieste
3. correlazione fra le proprietà richieste e le caratteristiche dei materiali ceramici, al fine di individuare la risoluzione di eventuali problematiche
4. individuazione degli strumenti necessari a finalizzare la progettazione del componente in ceramico e la sua realizzazione mediante stampa 3D LDM
5. definizione dei vincoli per una mirata progettazione CAD del componente dimostrativo
6. identificazione delle geometrie dei provini ceramici per le prove di stampa 3D tramite LDM da caratterizzare
7. valutazione dell'impostazione della strategia di stampa correlata al disegno CAD, di componenti semplificati da realizzare con la tecnica LDM

Nei paragrafi successivi verranno analizzate singolarmente le attività e descritti i principali risultati.

2.1 Stato dell'arte della componentistica ceramica per impianti a biomasse

La tipologia di impianti a biomasse è fondamentalmente basata sui processi per la conversione di energia riconducibili a tre categorie, in particolare^[1]:

- processi di conversione **termochimica** come la combustione, la gassificazione e la pirolisi, sono basati sull'azione del calore, che favorisce le reazioni chimiche necessarie a trasformare biomassa solida in energia, termica e/o elettrica.
- processi di conversione **biochimica** come la fermentazione alcolica e la digestione anaerobica, consentono di ricavare energia attraverso reazioni chimiche dovute alla presenza di enzimi, funghi e altri microrganismi che si formano nella biomassa mantenuta in particolari condizioni
- processi di conversione di tipo **chimico-fisico** finalizzati all'estrazione degli oli vegetali grezzi e, eventualmente, alla loro trasformazione chimica mediante esterificazione in biodiesel (ad esempio la transesterificazione)

Questo lavoro è incentrato sullo studio di componenti per impianti da biomasse che utilizzano processi di conversione **termochimica**, in quanto appaiono più versatili e promettenti.

La diversa tipologia di impianto, quindi le diverse condizioni di esercizio, sono alla base della progettazione del componente prototipale. La conversione termochimica si suddivide in tre tecnologie utilizzate per la trasformazione delle biomasse in energia: combustione, pirolisi e gassificazione, che si differenziano per quantità di ossigeno e relativi parametri di esercizio. ^[2]

In particolare, si parla di **combustione diretta** quando viene innescata una reazione di ossidoriduzione: il combustibile reagisce con il comburente, tipicamente l'ossigeno contenuto nell'aria, per mezzo di un innesco esterno (ad esempio da una fonte di calore o da una scintilla). In seguito, l'energia rilasciata dalla reazione stessa ne rende possibile l'autosostentamento, senza ulteriori apporti energetici esterni.

I prodotti di questa reazione sono solitamente anidride carbonica, acqua e calore, ma anche un elevato quantitativo di fumi ad alto tenore di inquinanti; questo comporta la necessità di utilizzare filtri antiparticolato e abbattimento dei NOx SOx.

La **pirolisi** è invece una reazione che avviene in assenza di O₂ e a temperature elevate (tra 400 e 800 °C) con conseguente degradazione termochimica di materiali organici.

I prodotti della pirolisi possono essere gassosi, liquidi, solidi, in funzione dei metodi di pirolisi (veloce, lenta, o convenzionale), dei parametri di reazione e della biomassa di partenza.

Il processo di **gassificazione** avviene invece in carenza di O₂ e a temperature ancor più elevate della pirolisi (**900÷1.000°C**) e consiste nella trasformazione della biomassa in combustibile gassoso, attraverso una ossidazione parziale. I prodotti della gassificazione sono una miscela di *syngas* (H₂, CO, CH₄, H₂O in fase vapore e N₂), con ceneri in sospensione e tracce di idrocarburi, char e tar.

Ad oggi, risulta la tecnologia più promettente ai fini della produzione di energia elettrica, sia in termini di rendimento che di sostenibilità e impatto ambientale.

Da quanto riportato nella descrizione delle varie tecnologie, i parametri di lavoro fondamentali risultano essere le **temperature**, che possono arrivare sino ai 1000°C per la gassificazione, e la **natura dei sottoprodotti**; le temperature elevate, infatti, assieme all'azione dei fluidi in movimento, possono favorire la **corrosione/erosione** di alcune superfici del reattore. Esiste anche la possibilità che in un gassificatore si scelga il **funzionamento in pressione**, seppure più complesso e più costoso, perché permette di ottenere un

gas di sintesi più pregiato e di recuperare energia dall'eventuale espansione del gas stesso. È necessario quindi un efficace **studio fluidodinamico**, tale da evitare velocità eccessive selezionare i **materiali** con adeguate caratteristiche intrinseche. ^[3]

Per quanto riguarda i materiali utilizzati in un impianto a biomasse, le parti principali, come il reattore, lo scambiatore di calore, il condotto del syngas, il recuperatore a post-combustione sono attualmente in acciaio, ad esempio l'AISI 310, la cui composizione è riportata in Tabella 1- 2.

Tabella 1. Composizione dell'acciaio AISI 310

%	C max	Cr	Ni	Mn max	P max	S max	Si max	Mo	altri
AISI 310	0,25	24-22	19-22	2	0,045	0,03	1,5	-	N 0,1

Tabella 2. Proprietà dell'acciaio AISI 310

Resistenza elettrica specifica	0,85 Ω *mm ² /mm
Conducibilità termica	15 W/(m*K)
Calore specifico a 20°C	500 J/(kg *K)
Dilatazione termica tra 20°C e 300°C	17 μ m / (m/K)
Dilatazione termica tra 20°C e 500°C	18 μ m/ (m/K)
Magnetizzabilità	Assente

L' *Handbook of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems*^[4] fornisce alcuni suggerimenti di carattere generale che mettono in evidenza le problematiche di un gassificatore relazionate ai **materiali** da utilizzare. Per le zone critiche, in cui è richiesta una elevata resistenza alla temperatura, consiglia l'impiego di acciai inossidabili o di leghe a base Nichel (Inconel). Individua problemi relativi alla corrosione da acqua e da acidi che può verificarsi in aree in cui l'acqua si condensa, spesso ricca di acidi organici. In questi casi, l'acciaio dovrebbe essere sostituito da materiali resistenti alla corrosione come il rame, l'ottone o l'acciaio rivestito di resina epossidica o l'acciaio inossidabile. Per le zone del reattore ad alta temperatura e per isolare la zona di reazione, suggerisce rivestimenti isolanti a base di allumino-silicato o rivestimenti di feltro da 2 a 5cm di spessore e i cilindri preformati sottovuoto.

Ulteriori ricerche sullo stato dell'arte dei materiali attualmente utilizzati nell'ambito degli impianti a biomassa hanno messo in evidenza come i ceramici siano utilizzati esclusivamente come rivestimenti delle pareti interne del reattore o filtri antiparticolato o ancora per le candele di accensione, quindi non come componenti della struttura dell'impianto.

Si riportano di seguito alcuni esempi di ciascuna categoria.

- **Rivestimenti delle pareti interne del reattore:**

Tra i più noti, vi sono ad esempio i materassini isolanti, proposti specificatamente per ambienti di combustione a biomasse, tipicamente costituiti da fibre corte a base di Al₂O₃ e SiO₂. Hanno ottime caratteristiche isolanti grazie ad una bassa conducibilità termica (a T=300°C < 0.088 W/mK; T=450°C < 0.13 W/mK; T=600°C < 0.18 W/mK). La presenza di fibre in alluminosilicati pone, per contro, dei

possibili problemi di salute che richiedono precauzioni durante le fasi di installazione e la rimozione; sono inoltre considerati rifiuti speciali. ^[5]

- **Filtri ceramici antiparticolato**

Un esempio di filtro antiparticolato è prodotto dall'azienda Pall srl; è un filtro a base di Carburo di Silicio rivestito di catalizzatore che trattiene le particelle fuliginose eventualmente presenti nei gas di scarico e le brucia sulla propria superficie senza bisogno di nessuna fonte di energia esterna. ^[6]

- **Candelette di accensione**

Un esempio di candeletta di accensione destinata ad un impianto a biomassa viene prodotta dalla *Mercobel*, adatta alle specifiche condizioni di utilizzo per l'accensione del combustibile tipo biomassa. Sia l'elemento riscaldante che la flangia di montaggio sono il Al₂O₃. Il produttore riporta numerosi vantaggi della tecnologia dell'accensione ceramica, fra i quali vi sono: temperatura di esercizio attorno ai 1000°C (circa il doppio rispetto alle candelette in metallo tradizionale); tempi di accensione ridotti (circa 60 secondi), con conseguente notevole risparmio economico; lunga durata (non invecchiamento); isolata elettricamente; eccellente resistenza all'ossidazione o alla corrosione naturale o chimica. ^[7]

La ricerca bibliografica effettuata per lo studio dello stato dell'arte inerente all'utilizzo di materiali ceramici in impianti a biomasse ha evidenziato anche una prima sperimentazione di utilizzo di ceramici per componentistica, con funzioni differenti da quelle viste. In particolare, nella Tesi di dottorato del PhD Luca Tabanelli ([8]- https://amslaurea.unibo.it/10059/1/tabanelli_luca_tesi.pdf) è stato sperimentato l'utilizzo di componenti ceramici in un primo prototipo di gassificatore per la produzione di energia termica ed elettrica (impianti ad alto rendimento di tipo cogenerativo).

Le sezioni del gassificatore caratterizzate da alti profili di temperatura (pirolisi, combustione e riduzione) sono state prodotte con materiale da costruzione refrattario a base **silico-alluminosa**, solitamente utilizzato nei forni da cokeria: il **Calde Cast 1560**, la cui composizione chimica e principali caratteristiche sono riportate in Tabella 3.

Tabella 3. Composizione (a) e proprietà (b) del Calde Cast 1560^[8]

Composizione chimica	(%m/m)
Al ₂ O ₃	59
SiO ₂	36
CaO	2,2
Fe ₂ O ₃	1,1

a)

Proprietà	
Temperatura massima di esercizio	1650 °C
Peso Specifico dopo cottura (800°C)	2,45 kg/dm ³
Resistenza a compressione a freddo	60MPa
Coefficiente di conducibilità termica (1000°C)	1,71 W/m K
Dilatazione termica reversibile dopo cottura	0,66%

b)

Questo esempio è stato riportato per sottolineare la fattibilità, ma soprattutto l'interesse sia scientifico che industriale per componenti strutturali in ceramico destinati ad impianti complessi.

L'introduzione di componenti in materiale ceramico tecnico a sostituzione dei componenti principali dell'impianto, come il reattore, è quindi un'importante innovazione mirata all'incremento della temperatura di lavoro rispetto agli acciai e alle leghe a base Nichel. Le potenzialità nell'impiego dei materiali ceramici negli impianti a biomasse per l'incremento della temperatura di lavoro, del tempo di vita degli impianti e quindi nell'efficienza di produzione in energia elettrica, possono essere sfruttate anche per l'utilizzo di biomasse umide, condizione particolarmente gravosa dal punto di vista della resistenza alla corrosione anche a temperature non particolarmente elevate. ^[9]

2.2 Caratteristiche richieste alla componentistica per impianti a biomasse

L'individuazione e l'analisi dei principali parametri coinvolti nel processo di conversione delle biomasse in energia hanno costituito una fase importante dello studio preliminare alla valutazione della progettazione del componente, così come la correlazione con le proprietà dei materiali costituenti, affinché fossero adatti allo scopo.

In generale, in un impianto a biomasse bisogna valutare i seguenti parametri. ^[9]

- Qualità, composizione chimica e forma fisica del combustibile e del comburente
- Umidità
- Temperatura
- Tempo di residenza
- Produzione di gas
- Atmosfera di lavoro

La Tabella 4 illustra l'intervallo dei valori usati in letteratura di alcuni parametri per i processi termochimici. ^[9]

Tabella 4. Parametri dei processi termochimici

Portata biomassa	1000-2000 g/s
Pezzatura	0,05-100 mm
Umidità	0-50%
Temperatura	350-1600 °C
Tempo di residenza	0,5-3600 s
Ceneri (su peso secco)	5-15%
Portata ossidanti	0,5-4000 g/s
Carico termico superficiale	400-3000 MJ/m ² h

Come si può notare, alcuni di essi sono attribuibili alla qualità della biomassa, come la pezzatura, la forma, l'umidità. Tra gli altri, la temperatura risulta essere un parametro fondamentale nel processo di conversione di biomasse in energia; questo perché influenza la cinetica delle reazioni, le rese all'equilibrio e conseguentemente le tipologie di prodotti e sottoprodotti.

A causa delle elevate temperature, che superano i 1000°C, oltre che dei **sottoprodotti**, che possono generare problematiche inerenti alla **corrosione** e **resistenza all'usura** in combinazione con le alte temperature, le condizioni di esercizio limite appaiono quelle della **gassificazione**.

Per la messa a punto dei materiali e relativi componenti, è stata quindi studiata la tecnologia di gassificazione.

Generalmente, la struttura di un gassificatore a biomasse è costituita da tre zone (Figura 1):

1. **Zona di Essiccamento:** 100÷150 °C
2. **Zona di Pirolisi:** 250÷550 °C
3. **Zona di Gassificazione:** 700÷1200 °C

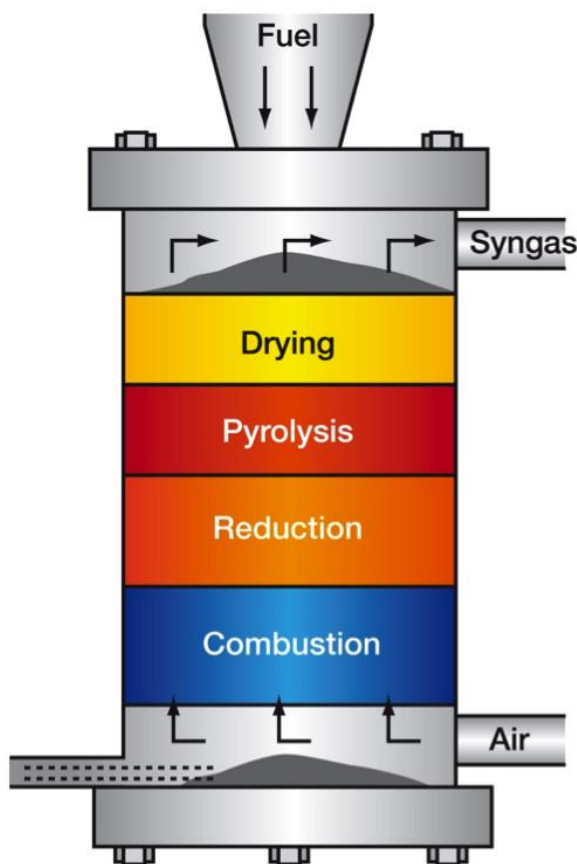


Figura 1. Struttura di un gassificatore a biomasse^[10]

I **materiali** di costruzione devono quindi essere opportunamente scelti per resistere alle **alte temperatura** e ai **gradienti di temperatura** tra le diverse zone. Possono generarsi, infatti, shock termici oltre che sviluppare fumi e sottoprodotti di combustione chimicamente aggressivi.

Come visto, il processo di gassificazione di per sé implica alte temperature. Le temperature elevate, assieme all'azione impattante del gas generato (*syngas* miscelato a sottoprodotti), possono portare alla **corrosione/erosione** di alcune superfici del reattore. La particolare attenzione che si pone nelle

concentrazioni di tar e pulviscolo nel *syngas* è dovuta alle tolleranze massime richieste per garantire un funzionamento ottimale ed una lunga vita ai sistemi di generazione di energia, le cui specifiche suggerite dai costruttori sono riportate in Tabella 5. ^[11]

Tabella 5. Tolleranze massime di impurità in aspirazione per motori a combustione interna e turbine a gas ^[11]

	Motore a combustione interna	Turbina a gas
Quantità di particelle [mg/Nm³]	<50	<30
Diametro particelle [µm]	<10	<5
Tar [mg/Nm³]	<100	Non indicato
Metalli alcalini [mg/Nm³]	Non indicato	<24

L'utilizzo di un combustibile nel quale possono essere presenti **maggiori impurità** rispetto ai combustibili fossili rende, quindi, i fumi della combustione più aggressivi nei confronti delle parti metalliche che compongono il generatore di vapore. ^[12]

Occorre, inoltre, evitare l'accumulo di ceneri nel gas che potrebbe portare all'intasamento del canale di scarico. Questo comporterebbe un ulteriore incremento delle temperature del gassificatore, al fine di migliorare l'efficienza, inoltre, e minimizzare la produzione di pulviscoli e ceneri. ^[13]

L'evoluzione e il miglioramento dell'efficienza dei gassificatori in questa direzione può essere, però, ostacolato dalla tipologia di materiali sinora utilizzati in questi impianti.

Appare, dunque, evidente la necessità di utilizzare nell'impianto a biomasse dei **materiali** con un'adeguata **resistenza termica, resistenza alla corrosione chimica e all'usura** e realizzare un efficace studio **fluidodinamico**, tale da evitare velocità eccessive dei fumi travolta ricchi di impurità e la reimmissione nel gassificatore delle ceneri.

La gestione di temperature elevate e lo sviluppo di ambienti non inerti hanno limitato sinora lo sviluppo d'impianti più efficienti.

Un altro importante parametro per i gassificatori è la **pressione**. ^[9]

I gassificatori possono operare sia a pressione atmosferica sia in alta **pressione**. Nel primo caso la configurazione dell'impianto è più semplice (gestione delle ceneri, alimentazione, depurazione del gas); nel caso di impianto pressurizzato, seppur più complesso e costoso, permette di ottenere un *syngas* più pregiato e recuperare l'energia dall'espansione del gas. La figura 2 correla la pressione al rendimento del gassificatore.

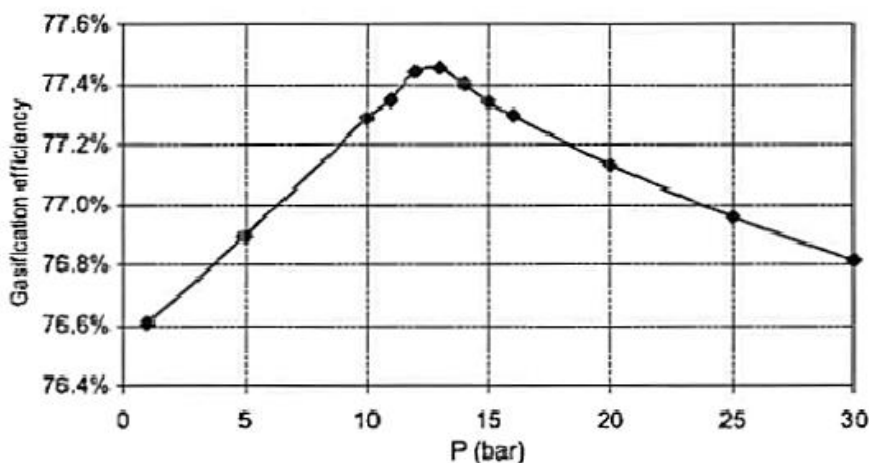


Figura 2. Rendimento di gassificazione in funzione della pressione operativa del reattore ^[9]

2.2.1 Correlazione fra le proprietà richieste e le caratteristiche dei materiali ceramici

Da quanto analizzato sinora, per gli impianti a biomassa e in particolare per il gassificatore, le proprietà fondamentali richieste ad un componente, quindi al materiale che lo costituisce, risultano essere: resistenza termica elevata; resistenza agli shock termici; resistenza alla corrosione e all'usura; elevata stabilità dimensionale.

I materiali ceramici tecnici o ceramici avanzati, rispetto ai polimeri o ai metalli, rappresentano la classe di materiali ottimale per l'applicazione individuata e le relative problematiche evidenziate nel precedente paragrafo, in quanto coniugano caratteristiche quali elevata **resistenza alle alte temperature** (laddove le temperature di esercizio sono dell'ordine di $T > 1000$ °C), **resistenza agli agenti ambientali**, bassa densità, buona stabilità termica e chimica, elevata **durezza** ad un'**elevata resistenza meccanica**, **elevata resistenza alla usura** e alla **corrosione**, bassa conducibilità termica, quindi elevata capacità di **isolamento termico**, nonché **buona stabilità dimensionale** oltre a funzionalità termiche, ottiche, elettriche e magnetiche. ^[14]

Grazie a queste caratteristiche sono, quindi, i migliori candidati per operare ad elevate temperature rispetto ad altri materiali.

L'uso dei ceramici tende anche al miglioramento del rendimento e/o del consumo specifico mediante la sostituzione delle parti calde del motore con conseguente eliminazione del sistema di raffreddamento ottenendo così in genere miglioramenti del consumo specifico fino al 15-25% ed allo stesso tempo una semplificazione della macchina.

Questa classe di materiali è dunque, per le sue caratteristiche termomeccaniche e chimico-fisiche, estremamente promettente per la sostituzione dei metalli o di altre tipologie di materiali tradizionali, per quelle applicazioni, come quella oggetto di studio, in cui il componente è soggetto ad elevate temperature, ad elevata usura, ad elevati fenomeni di corrosione.

I materiali ceramici appaiono quindi la classe di materiali ottimale da utilizzare per i reattori in impianti da biomasse come i gassificatori e promettenti per la diffusione dei tipi a maggior rendimento. Dall'indagine effettuata sui materiali, si valutano sia ceramici ossidici che non ossidici, le cui polveri per uso tecnico sono commercialmente disponibili. In particolare, si considerano i materiali riportati in Tabella 6.

Tabella 6. Proprietà dei materiali ceramici avanzati di interesse industriale ^[15]

Proprietà	Unità di misura	Si ₃ N ₄	SiC	ZrO ₂	Al ₂ O ₃ (+ZrO ₂)	Al ₂ TiO ₅
Densità	Mg/m ³	3.2	3.2	6	3-4	3
Resistenza a flessione	MPa	200-1000	500	da 500 a >1000	300-600	40
Resistenza a flessione a 1400°C	MPa	200-600	200-400	100	100-400	50
Durezza	GN/m ²	14-17	25-30	12	18-23	
Tenacità a frattura K _{IC}	MPaVm	3-10	3-5	6-15	3 (8)	1
Modulo di Young		200-300	400	200	400 (300)	20
Coefficiente di espansione termica a 273-1273 K	10 ⁻⁶ K ⁻¹	3	4.5	10	8	2
Conducibilità termica	Wm ⁻¹ K ⁻¹	10-40	100-140	2	30	2
Resistenza allo shock termico		elevata	elevata	media	bassa (media)	molto elevata
Resistenza all'abrasione		molto elevata	molto elevata	moderata	moderata	no

Come si evince dalle caratteristiche riportate, sarà necessario individuare un compromesso tra le richieste di elevata resistenza termomeccanica e resistenza agli shock termici, quest'ultima correlata al coefficiente di espansione termica (CTE). Tutti i materiali hanno elevata temperatura di fusione, ben al di sopra delle temperature operative degli impianti a biomasse per la produzione di energia ed inoltre presentano una bassa densità rispetto alle densità tipiche dei metalli attualmente impiegati, apportando anche il vantaggio di uno alleggerimento strutturale. La tialite è un materiale particolarmente interessante grazie ai valori di CTE molto bassi che la contraddistinguono, quindi per l'elevata resistenza agli shock termici. ^[16, 17, 18]

Le applicazioni industriali sono svariate come ad esempio: crogioli di colata, filtri anti-particolato nei motori diesel, tubi, condutture, stampi nel settore del vetro, anelli distanziatori di convertitori catalitici, isolante termico per motori, bruciatori, termocoppie, ecc. ^[19, 20] La sua applicabilità resta ad oggi limitata in quanto la

realizzazione con processo ceramico tradizionale prevede un numero elevato di passaggi, design limitato e costi elevati di lavorazione. Interessante per l'applicazione specifica è anche il materiale non ossidico SiC, ceramico ad elevate prestazioni termostrutturali e conducibilità termica tali da renderlo ad oggi tra i ceramici tecnici più impiegati. ^[15]

Da quanto risulta dal presente paragrafo, la realizzazione di un componente ceramico prototipale che possa essere assimilato ad un analogo in acciaio per caratteristiche geometriche, ma con superiori caratteristiche termiche e di resistenza ad ambienti corrosivi e resistenza all'usura, appare dunque di per sé un'innovazione nell'ambito degli impianti a biomassa, quindi un importante obiettivo scientifico e tecnologico.

2.3 Individuazione degli strumenti necessari all'ottimizzazione del processo di stampa 3D per la realizzazione del dimostratore ceramico

Il progetto prevede di dimostrare la possibilità di realizzazione di componenti ceramici idonei all'impiego negli impianti a biomasse, applicando un processo realizzativo di additive manufacturing. Il processo sperimentale prevede vari stadi che comprendono:

- la preparazione delle materie prime, costituite da una pasta ceramica estrudibile e stampabile;
- la formatura del componente ceramico in verde con la tecnica LDM;
- il trattamento termico ad alta temperatura fino a sinterizzazione del dimostratore finito.

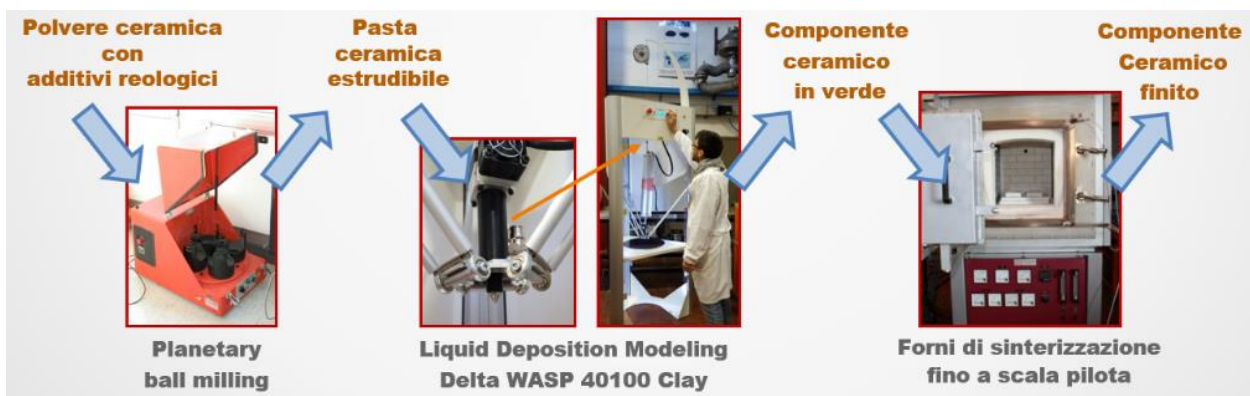


Figura 3. Processo per la realizzazione di componenti ceramici avanzati da Additive Manufacturing presso il Laboratorio Tecnologie dei Materiali Faenza TEMAF dell'ENEA

Ogni stadio del processo influenza le caratteristiche finali del componente ceramico ed è necessario comprendere, per poterne anche prevedere l'effetto, le principali correlazioni tra condizioni di processo e caratteristiche finali del ceramico. Il raggiungimento di tale obiettivo, rivolto all'ottimizzazione del processo di stampa 3D, richiede un cospicuo impegno di prove sperimentali che può essere ottimizzato sensibilmente con l'integrazione di adeguati strumenti di simulazione e progettazione. Tale approccio di studio e sviluppo del processo applicato ai processi di stampa 3D dei materiali ceramici è ad oggi poco sviluppato a differenza di quanto reperibile sul mercato per le tecnologie di stampa dei materiali metallici e plastici; per queste classi di materiali esiste infatti una vasta bibliografia (esempio significativo, la review sul Design for Additive Manufacturing: *Design for additive manufacturing – a review of available design methods and software*,

Anton Wiberg, Johan Persson and Johan Ölvander Linkopings Universitet Tekniska Hogskolan, Linkoping, Sweden ^[21], interamente dedicata ai metalli) e sono disponibili software specifici che contengono nei loro database per la simulazione le proprietà reologiche e meccaniche di molti materiali polimerici e metallici, ma non di ceramici avanzati. I servizi forniti da aziende specializzate sono, inoltre, incentrati perlopiù su queste due classi di materiali.^[22]

Lo studio e l'introduzione di paste di composizione ceramica avanzata appare dunque un'innovazione nel campo dell'Additive Manufacturing.

Per l'ottimizzazione della stampa 3D LDM finalizzata alla realizzazione del dimostratore ceramico, sono stati quindi individuati gli stadi critici del processo realizzativo di cui si ritiene necessario il supporto di strumenti di simulazione/progettazione. Ad esempio ad oggi non vi sono parametri univoci per definire la stampabilità di una pasta, che dipende sia dalle caratteristiche intrinseche della pasta stessa (es. caratteristiche chimico-fisica, parametri reologici), ma anche dalle caratteristiche richieste al componente finito (es. densità, geometria). ^[23]

Risulta quindi di estremo interesse applicare strumenti di simulazione del comportamento in estrusione della pasta ceramica, tipicamente non newtoniana, al fine di poterne anche prevedere il comportamento in termini di stampabilità e ottimizzare la messa a punto della pasta stessa.

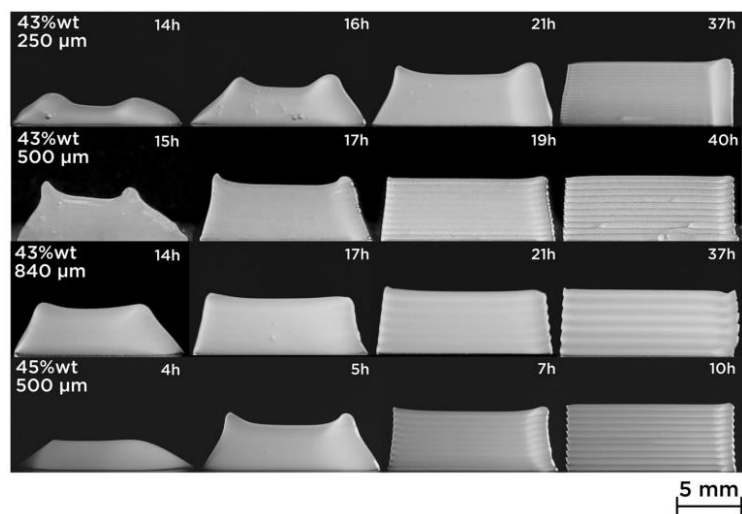


Figura 4. Esempio di valutazione qualitativa della stampabilità di una pasta di bohemite al variare del contenuto solido, del tempo di invecchiamento e del diametro dell'ugello di estrusione^[23]

Sarà necessario anche per la progettazione del componente tener conto della tecnica di realizzazione, del materiale oltre che dei parametri fondamentali della stessa progettazione per AM, mediante i principi del Design for Additive Manufacturing. A tale scopo, è necessario applicare strumenti di DfAM studiando le peculiarità rispetto all'applicazione standard, quali impiego di ceramici tecnici come materiali di costruzione e introducendo l'influenza sul ritiro derivanti dal debinding e sinterizzazione, necessari a raggiungere il dimostratore finito. Il software specifico per l'ottimizzazione del processo di stampa deve possedere delle caratteristiche tecniche che lo rendono adatto agli scopi illustrati, in quanto non esistono ad oggi soluzioni dedicate esclusivamente alla stampa LDM di ceramici tecnici. D'altra parte è necessario implementare il

processo di prove sperimentali con un approccio di progettazione/simulazione finalizzato a minimizzare i difetti nel dimostratore finale e ad ottimizzarne lo sviluppo.

Il componente ceramico dimostrativo dovrà avere delle caratteristiche tali da poter operare alle condizioni tipiche di un gassificatore.

Per ottimizzare la progettazione, a partire dai dati della pasta ceramica, quali le proprietà reologiche, chimico-fisiche e meccaniche, si ritiene necessario l'utilizzo di software tecnici di progettazione e di software specifici che abbiano opportuni tools per il Design For Additive Manufacturing, quindi che tengano conto del processo realizzativo diverso da quelli consolidati di stampaggio, fonderia, asportazione di truciolo o similari. Risulta necessario dunque utilizzare dei software specifici che possano essere adattati allo studio di materiali diversi rispetto a quelli tradizionalmente in uso per AM, metalli e polimeri, e che permettano l'analisi delle peculiarità di materiali diversi rispetto all'applicazione standard, quali impiego di ceramici tecnici come materiali di costruzione e le conseguenti proprietà come il ritiro derivante dai processi di debinding e sinterizzazione, necessari a raggiungere il dimostratore finito.

Opportune ricerche commerciali ed analisi preliminari dei software in modalità trial, hanno permesso di individuare in **Solidworks** il software più adeguato alle esigenze di questa LA.

Il software specifico per l'ottimizzazione del processo di stampa scelto possiede delle caratteristiche tecniche che lo rendono il più adatto agli scopi illustrati, in quanto non esistono ad oggi soluzioni dedicate esclusivamente alla stampa LDM di ceramici tecnici.

Dall'indagine effettuata, non sono reperibili in commercio soluzioni specifiche per la simulazione/progettazione per la stampa 3D di materiali ceramici con LDM o con tecniche simili ed è stato quindi necessario optare per una soluzione tipicamente impiegata per altre applicazioni, ma che potrà essere opportunamente utilizzata per la problematica specifica, grazie al know-how ad oggi maturato presso il Laboratorio Tecnologie dei Materiali Faenza TEMAF dell'ENEA. In particolare, i software individuati e le caratteristiche tecniche richieste necessarie a soddisfare i requisiti di progetto sono di seguito riportate:

- **Flow Simulation**, software comprensivo di comandi per la simulazione dello scorrimento di fluidi non newtoniani tipo paste ceramiche da ugelli di estrusione: per la simulazione del processo di stampa LDM che consiste nell'estrusione di una pasta ceramica con comportamento reologico tipicamente plastico., A partire dai dati specifici del materiale, quali le caratteristiche reologiche delle paste ceramiche, il software permette la simulazione dello scorrimento del fluido non newtoniano da ugelli di estrusione, come nel sistema di erogazione applicabile alla stampante 3D LDM.
- **Simulation Premium**: permette, in generale, la simulazione e l'analisi delle proprietà meccaniche dei componenti, oltre a rispondere a particolari esigenze per l'Additive Manufacturing come l'ottimizzazione topologica, necessaria all'impostazione della strategia di stampa correlata al disegno CAD e alle caratteristiche del materiale ceramico che possono essere inserite in archivio. Si indagherà inoltre l'impiego dello stesso software a ulteriore supporto delle attività sui ceramici, al fine di valutare le caratteristiche meccaniche degli oggetti stampati e sottoposti a trattamenti termici.
- **Solidworks Premium**, software comprensivo di comandi per Additive Manufacturing: necessario per supportare i pacchetti precedenti, consente inoltre l'inserimento di specifiche del materiale utilizzato, utili nel caso in esame per l'inserimento dei dati della pasta ceramica. Comprende i comandi per Additive Manufacturing, rispondenti ai principi del Design for Additive Manufacturing oltre a permettere l'inserimento e la correlazione con stampanti 3D non in archivio. Al prevalente fine dell'installazione dei software Flow Simulation e Simulation Premium, è necessario l'acquisto della piattaforma di base

Solidworks che verrà utilizzata per definire le geometrie in 3D, funzionali e necessarie all'interno delle attività della LA 4.5-6, che dovranno essere importate nei software di simulazione con le finalità sopra riportate

2.3.1 Definizione dei vincoli per una mirata progettazione CAD del componente dimostrativo

La progettazione di componenti da realizzare mediante la tecnica AM prevede che siano rispettati alcuni vincoli di stampa fondamentali per l'ottenimento del prodotto stampato. Come anticipato nel paragrafo precedente, alla base di una corretta progettazione per componenti da realizzare mediante la tecnica AM, vi sono i parametri generali di progettazione, del processo realizzativo e del materiale.

In particolare, i *Design Principles* possono essere riassunti con l'individuazione delle caratteristiche di seguito elencate. ^[24]

- Finiture superficiali
- Sporgenze e sottosquadri
- Ritiri termici
- Tolleranze di costruzione
- Celle reticolari
- Strutture reticolari
- Strutture di supporto
- Smussi, raccordi
- Nervature e rinforzi
- Parti porose

La fase di identificazione dei punti precedenti semplifica la progettazione e permette di individuare i limiti del disegno e di attuare delle azioni correttive, come orientare correttamente il pezzo affinché siano stampabili anche i fori; prevedere zone a rischio, per esempio pareti troppo sottili o inclinate.

Fra i principi fondamentali, infatti, troviamo che:

- le pareti devono essere inclinate di un angolo $\delta > \delta_{lim}$ con $\delta_{lim} = 45^\circ$
- il rapporto forma strutture a mensola, deve essere tale che $spessore/lunghezza > 1/8$
- lo spessore minimo delle sezioni tubolari deve essere uguale a 1 mm
- il raccordo alla base, di 6 mm

Esempi di ottimizzazione del disegno prevedono di correggere le superfici eccessivamente inclinate, modificandone la geometria con raccordi o aggiunta di materiale, o di elementi troppo sottili, introducendo una trama di supporto, o di superfici a sbalzo, modificando il disegno iniziale.

Pur essendo solo alcuni esempi, i principi e la logica di progettazione possono essere adattati ed ampliati in base alle esigenze della tecnica AM.

Per comprendere se un progetto è realizzabile con tecnologie additive, occorre infatti effettuare una verifica di ^[24]:

- Complessità
- Funzionalità
- Rimozione materiale
- Aree non supportate
- Strutture sottili
- Concentratori di tensione
- Tolleranze
- Distorsioni

I ricercatori J.W. Booth, J. Alperovich, P.Chawla, J. Ma, T. N. Reid, K. Ramani hanno provato a riassumere tali vincoli, basandosi sulla sperimentazione della stampa a letto di polvere e conseguente deduzione di criteri universali, che possono essere adattati a varie tipologie di AM. ^[25]

La tabella oggetto dell'articolo citato riassume i principali vincoli, strettamente connessi alla geometria del componente da realizzare, e permette di calcolare una indicativa percentuale della sua stampabilità.

A questi vincoli generali, legati alla geometria del pezzo e al metodo realizzativo, si aggiungono quelli legati alla tipologia di materiale utilizzato, ossia la pasta ceramica. In particolare, il materiale deve essere messo a punto in modo da avere una propria consistenza e non collassare durante la stampa; in più, la progettazione deve prevedere degli spessori delle pareti tali da poter sostenere il peso del materiale depositato. La progettazione deve anche considerare che un componente in materiale ceramico va consolidato, quindi sinterizzato, in forno. Il processo di *debinding* e di sinterizzazione per il consolidamento comporta una percentuale di ritiro del materiale: il volume si riduce in maniera non uniforme. La gravità, infatti, agisce in maniera preponderante e conseguentemente si ha una riduzione maggiore lungo l'asse z piuttosto che lungo x e y, ossia nel piano. Il consolidamento in forno vincola anche la geometria del pezzo che non deve avere sezioni chiuse in quanto potrebbero esplodere in forno.

In fase di progettazione sarà quindi necessario maggiorare le dimensioni del componente per tener conto di questi processi legati alla natura del materiale. I dati di ritiro da utilizzare dovranno essere ricavati sperimentalmente in quanto dipendono direttamente dalla densità del "verde" e quindi dalla tecnologia di formatura utilizzata.

2.4 Stampa 3D di ceramici tecnici da Liquid Deposition Modeling (LDM)

L'attività sperimentale di stampa 3D dei ceramici tecnici è finalizzata alla formatura del componente ceramico dimostrativo, che dovrà avere caratteristiche tali da poter operare alle condizioni tipiche di un gassificatore. Le linee di attività di sviluppo e realizzazione del dimostratore comprenderanno:

- la realizzazione di un disegno preliminare del dimostratore ceramico
- il disegno dei provini per AM destinati alla messa a punto della sinterizzazione e delle proprietà finali (es. valutazione dei ritiri, che comporterà una modifica del disegno preliminare)
- un numero minimo di 10 provini prodotti per AM per la determinazione delle caratteristiche del materiale

Per testare il materiale ceramico di cui sarà costituito il componente, nell'azione L4.5 dovranno essere realizzati dei provini tramite AM al fine di sottoporli a condizioni tali da simulare la condizione critica di accensione dell'impianto; in particolare, è di interesse riprodurre l'innesco della fiamma che comporta un riscaldamento repentino in camera (ad es. per biomasse secche come pellets o legno si raggiungono circa 400°C).

La prova che si intende effettuare nella successiva annualità presso i Laboratori Tecnologie dei Materiali TEMAF dell'ENEA è il test termomeccanico per stabilire il MOR (modulo di rottura); nel caso in esame di provini in materiale ceramico si ha come obiettivo un MOR superiore ai **30MPa a temperatura ambiente** e un MOR residuo di almeno **15MPa**, dopo sollecitazione termica del materiale a circa **400°C**.

Per effettuare questa tipologia di prova, occorrono dei campioni a sezione rettangolare e di dimensioni 4x3x45 mm, tipici dei test di flessione a quattro punti, così come illustrato in figura 5, secondo la normativa UNI EN 843-1:2006.

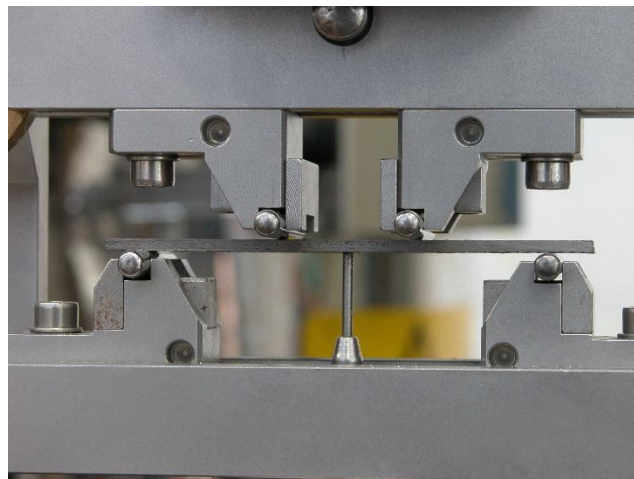


Figura 5. Esempio di test di flessione a quattro punti presso il Laboratorio Tecnologie dei Materiali Faenza dell'ENEA

Verranno a tal fine condotte le seguenti analisi:

- determinazione del MOR (modulo di rottura) a temperatura ambiente così come da normativa
- determinazione del MOR dopo un ciclo termico simulante l'accensione dell'impianto

I risultati verranno quindi confrontati al fine di valutare la resistenza residua del materiale a seguito dello shock termico simulante il ciclo di accensione dell'impianto.

I provini verranno ottenuti mediante lavorazione meccanica a partire da una piastra stampata di dimensioni sufficienti alla realizzazione di tutti i campioni necessari alla campagna di prove. Al fine di verificare l'effetto della tecnica di formatura sulle caratteristiche finali, verrà prodotta una piastrina, dalla quale ricavare un egual numero di campioni, ottenuta con il processo ceramico classico, che costituisce il processo di realizzazione di componenti ceramici e che prevede la formatura da pressatura uniassiale di polveri.

L'attività qui riportata è strettamente correlata alle linee di attività LA3.1-3 dello stesso progetto e relativa alla realizzazione delle paste ceramiche per la stampa LDM.

2.4.1 Valutazione dell'impostazione della strategia di stampa LDM

La tecnica LDM è stata scelta per i costi di investimento limitati e la possibilità di produrre componenti di dimensioni elevate in tempi ridotti rispetto ad altre tecnologie di AM, così come riportato al rapporto tecnico relativo alla LA3.1. In figura 6, è schematizzata la sequenza dei passaggi dal disegno CAD alla stampa del componente ceramico in verde; le immagini riportate riguardano un esempio di sequenza dal disegno CAD, la successiva discretizzazione e la creazione del file STL necessario all'elaborazione del G-CODE realizzato con un software di slicing CURA, che è stata eseguita presso i Laboratori di Faenza TEMAF dell'ENEA, per la stampa del ceramico in verde con la stampante Delta WASP 40100 Clay.

L'estrusore è montato su un robot Delta che effettua i movimenti necessari per la formatura del componente. La sequenza dei movimenti del robot e le velocità di erogazione della pasta sono definite dal file contenente il programma di esecuzione in *g-code*. Il *g-code* viene generato dal "software di slicing" e per il progetto verrà utilizzata una versione *free*, come ad esempio CURA. Lo *slicing* consiste nel discretizzare il disegno 3D in tanti strati successivi, attribuendo ad ogni strato una specifica impostazione di stampa.



Figura 6. Schema tipico dei passaggi dal disegno 3D alla stampa LDM del ceramico avanzato con la stampante Delta WASP 40100 Clay installata presso il Laboratorio Tecnologie dei Materiali Faenza TEMAF dell'ENEA

I principali parametri di *slicing* settabili sono l'orientamento del componente, l'altezza dello strato, riempimento delle pareti, sovrapposizione degli strati, il diametro del filamento, la velocità di estrusione e molti altri parametri sulla base dei quali automaticamente è generato il codice *g-code* e all'interno del quale sono presenti i comandi necessari per stampare il modello 3D desiderato.

L'attività specifica è strettamente correlata alle prove sperimentali previste al WP3, in cui la stampa del ceramico in verde permetterà al contempo sia la valutazione della strategia di stampa, che la stampabilità della pasta ceramica, due aspetti tra loro strettamente dipendenti per la realizzazione di una stampa idonea. In analogia a quanto fatto nel primo anno per la LA3.1 relativamente agli impasti commerciali tradizionali, sarà necessario effettuare le indagini preliminari alla strategia di stampa impiegando la pasta ceramica sviluppata. I risultati saranno quindi utili all'ottimizzazione della stampabilità della pasta (estrudibilità e capacità della pasta di autosostenersi durante la sovrapposizione successiva dei layer), ma potenzialmente anche all'individuazione delle criticità come ad esempio spessori delle pareti o angolazioni eccessive. I risultati derivanti dai trattamenti termici sui campioni in verde saranno quindi utilizzati per determinare i ritiri del materiale durante le fasi del processo realizzativo, fornendo le indicazioni per il dimensionamento del disegno di lavoro.

La fase di valutazione dell'impostazione della strategia di stampa ha anche previsto la realizzazione di un disegno preliminare del reattore ceramico, effettuato tramite software Solidworks in modalità di prova.

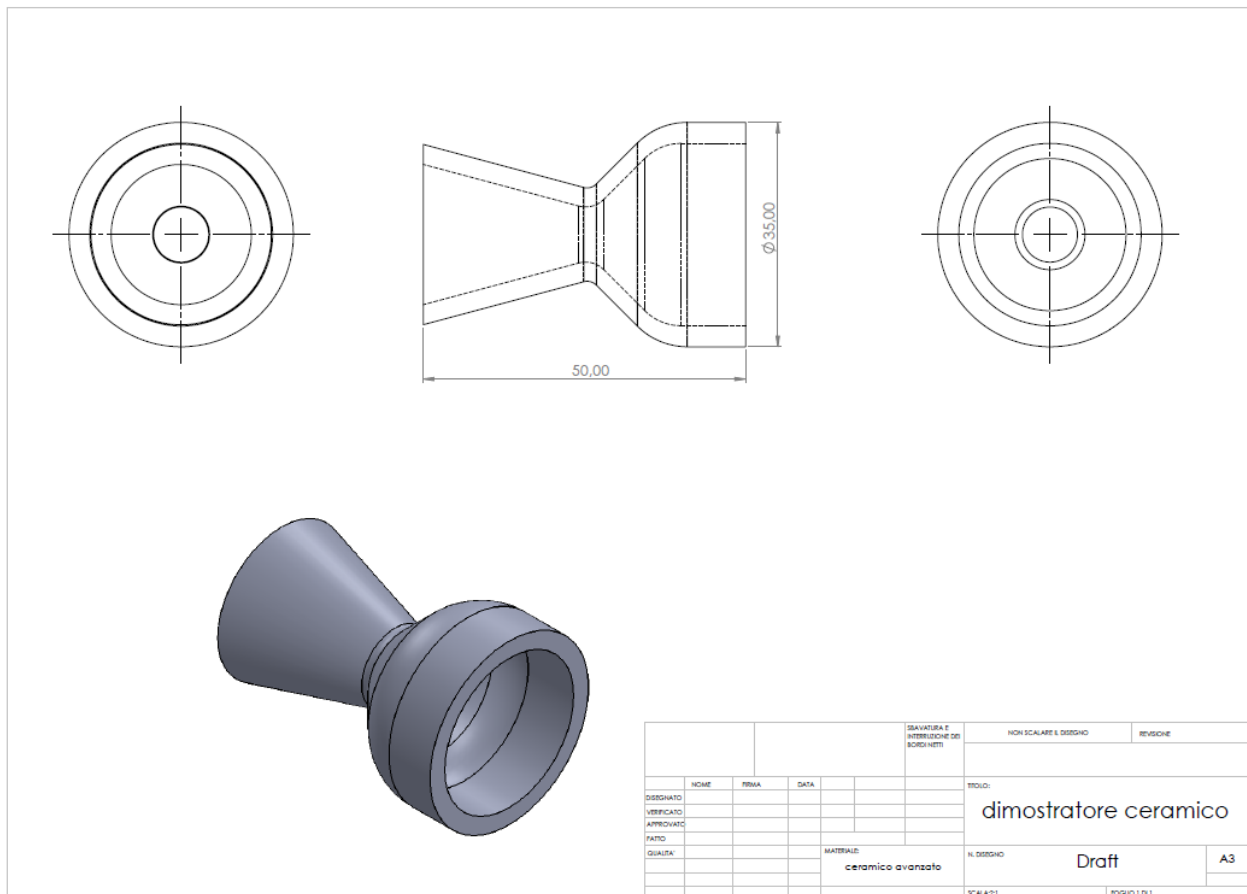


Figura 7. Disegno preliminare del reattore ceramico

Il disegno preliminare, realizzato presso il Laboratorio Tecnologie dei Materiali Faenza TEMAF dell'ENEA (Figura 7), descrive una geometria relativamente complessa rispecchiante le zone fondamentali di un impianto a biomasse: la zona di caricamento delle biomasse e la zona in cui avvengono le reazioni di trasformazione da biomassa in energia. [4, 8] Il disegno di lavoro relativo al dimostratore ceramico, sarà

realizzato tenendo conto dell'influenza dei parametri di processo, quali ritiri del materiale in sinterizzazione e degli eventuali limiti di stampa con la tecnica LDM della stampante Delta WASP 40100 Clay. Per la definizione del disegno di lavoro, saranno quindi applicati i software di progettazione e simulazione oggetto di acquisto nella prossima annualità e descritti al paragrafo 2.3.1 del presente rapporto tecnico. Le dimensioni obiettivo del dimostratore (reattore ceramico), realizzato in scala, prevedono un volume di circa $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$. Questa prima analisi costituirà la base fondamentale per lo step successivo, previsto nella seconda annualità del progetto, ossia la progettazione del componente con tutti i vincoli riscontrati.

3 Conclusioni

Il lavoro inerente all'azione LA 4.4 – **Reattore refrattario da AM per impianti di produzione di energia elettrica da biomasse: Valutazione della progettazione del dimostratore** ha portato a definire, mediante un'analisi dello stato dell'arte, quali siano i parametri fondamentali di un impianto a biomasse e quale tipologia di impianto implica le condizioni di esercizio più critiche. In base a ciò, è stato definito che la tipologia di impianto da studiare è costituito dal gassificatore e che le caratteristiche maggiormente rilevanti del componente, quindi il materiale che lo costituisce, sono: elevata resistenza termica; resistenza agli shock termici; resistenza alla corrosione e all'usura; elevata stabilità dimensionale.

È stata individuata la classe di materiali ottimale, i ceramici, e sono state correlate le proprietà di tali materiali alle caratteristiche e parametri richiesti per il corretto funzionamento dell'impianto. Si è evidenziato come in commercio non vi siano componenti strutturali in ceramico negli impianti a biomassa.

Sono stati definiti i vincoli realizzativi legati al processo AM, mediante lo studio del Design for Additive Manufacturing. Conseguentemente sono stati individuati i software necessari alla progettazione del componente, in particolare SolidWorks e relativi pacchetti. 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 $4 \times 3 \times 45 \text{ mm}$, tipici dei test di flessione.

Lo studio condotto ha portato ad una prima valutazione del disegno preliminare del dimostratore ceramico, la cui strategia di stampa sarà oggetto di sviluppo nella prossima annualità del progetto.

4 Riferimenti bibliografici

1. C. Maraschin “Le biomasse come fonte di energia rinnovabile”, tesi uniPadova 2015-16
2. www.minambiente.it/pagina/tecnologia-applicazioni-e-potenzialita
3. “Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants - Industrial Emissions Directive” 2010/75/EU
4. “Handbook of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems” SERIISP-271-3022 DE88001135 (1988) UC Category.' 245
5. <https://www.schiedel.com/it/prodotti/sistemi-per-efficienza-energetica-legna-e-pellet/supermat/>
6. <http://www.pallsrl.it/applicazioni/ceramiche>
7. <https://www.mercobel.be/it/prodotti/candeletta-ceramica-per-biomassa-e-pellet>
8. https://amslaurea.unibo.it/10059/1/tabanelli_luca_tesi.pdf
9. E. Bocci, “Sistemi a biomasse. Impianti di generazione calore, elettricità e biometano” –(2015) Maggioli Editore
10. <https://sites.unica.it/fitogen/pirolisi-e-pirogassificazione-delle-biomasse/>
11. Z. Abu El Rub, “Biomass char as an in-situ catalyst for tar removal in gasifier systems”, cap1 pag 2- PhD Thesis, March 2008 ISBN: 978-90-365-2637-1
12. Thermochemical Power group e Unige, “Raccolta informazioni relative alle buone prassi in ambito dell’utilizzo della biomassa in Regione Liguria” Progetto BIOMASS <http://www.agriligurianet.it/it/impresa/politiche-di-sviluppo/progetti-europei/progetti-conclusi/biomass/utilizzo-attuale-delle-biomasse>
13. P. Basu, “Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory”; Academic Press, Burlington, USA, (2010)
14. “Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials” (1990) Volume 2, 10 Edition Metals Handbook
15. W.R. Cannon, E. Gugel, G. Leimer, G. Woetting, R.B. Heinmann, “Ceramics, Advanced Structural Products”, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (2000)
16. I.J. Kim, K.S. Lee, C.G. Aneziris, “Crack Healing, Reopening and Thermal Expansion Behavior of Al₂TiO₅ Ceramics at High Temperature Key”, Engineering Materials Vols 336-338 (2007) pp 2448-2450
17. D. Kim, H.J. Kim, H.T. Kim, J. Namkung, I. Kim, S.C. Choi, S.S. Ryu, “Mechanical Properties of Al₂TiO₅ Ceramics for High Temperature Application”, Current Nanoscience, n°10 (2014), 154-158
18. I. J. Kim, H. Supkwak, “Thermal shock resistance and thermal expansion behaviour with composition and microstructure of Al₂TiO₅ ceramics”, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol 39, No 4 (2000), pp 387-396
19. <https://saemobilus.sae.org/content/2011-01-0816/>

20. I.J. Kim, "Thermal stability of Al₂TiO₅ ceramics for new diesel particulate filter applications - a literature review", *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 11, No. 4, pp. 411-418 (2010)
21. A. Wiberg, J. Persson and J. Ölvander "Design for additive manufacturing – a review of available design methods and software" Linkopings Universitet Tekniska Hogskolan, Linkoping, Sweden
22. <https://www.renishaw.com/en/metal-3d-printing--32084>
23. A. M'Barki , L. Bocquet, A. Stevenson, "Linking Rheology and Printability for Dense and Strong Ceramics" by Direct Ink Writing *Scientific Reports* Vol.7 Art. 6017 nr, (2017); DOI:10.1038/s41598-017-06115-0].
24. F. Valente "La progettazione per l'additivo: il fattore chiave", convegno Tecnologie Additive, un'opportunità da cogliere, Torino 2018, organizzato da AITA-Associazione Italiana Tecnologie Additive e AMMA-Aziende Meccaniche Meccatroniche Associate, con il patrocinio di 31.BI-MU.
25. J.W. Booth, J. Alperovich, P. Chawla, J. Ma, T. N. Reid, K. Ramani "The Design for Additive Manufacturing Worksheet", *Journal of Mechanical Design* (2017) vol. 139 / 100904(1-9)DOI: 10.1115/1.4037251