



Ricerca di Sistema elettrico

Materie prime composite basate su cariche metalliche e paste ceramiche per AM: ottimizzazione della preparazione dei materiali

F. Bezzi, P. Fabbri, G. Magnani, E. Salernitano, A. Strafella
M. Pentimalli, D. Mirabile Gattia

Report Ricerca di Sistema Elettrico

MATERIE PRIME COMPOSITE BASATE SU CARICHE METALLICHE E PASTE CERAMICHE PER AM: OTTIMIZZAZIONE DELLA PREPARAZIONE DEI MATERIALI

F. Bezzi (ENEA, SSPT-PROMAS-TEMAF)
P. Fabbri (ENEA, SSPT-PROMAS-TEMAF)
G. Magnani (ENEA, SSPT-PROMAS-TEMAF)
E. Salernitano (ENEA, SSPT-PROMAS-TEMAF)
A. Strafella (ENEA, SSPT-PROMAS-TEMAF)
M. Pentimalli (ENEA, SSPT-PROMAS-MATPRO)
D. Mirabile Gattia (ENEA, SSPT-PROMAS-MATPRO)

Giugno 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: 1.3 Materiali di frontiera per usi energetici

Work package: WP3 - Sviluppo dei materiali per Additive Manufacturing, per la produzione di componenti metallici in sostituzione dei prodotti di fonderia

Linea di attività: LA 3.2 - Materie prime composite basate su cariche metalliche e paste ceramiche per AM: ottimizzazione della preparazione dei materiali

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia ENEA

Responsabile del Work package: Daniele Mirabile Gattia ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 SVILUPPO DELLA PASTA CERAMICA STAMPABILE DI ALLUMINIO TITANATO	6
2.1.1 <i>Caratterizzazioni preliminari della polvere ceramica commerciale di alluminio titanato</i>	7
2.1.2 <i>Messa a punto della pasta di alluminio titanato per la stampa ad estrusione LDM</i>	11
2.2 PROVE DI STAMPA 3D DELLA PASTA DI ALLUMINIO TITANATO CON TECNICA AD ESTRUSIONE LDM.....	16
2.3 PREPARAZIONE DEI PROVINI CERAMICI IN VERDE DA STAMPA LDM.....	27
2.3.1 <i>Preparazione del job di stampa 3D</i>	27
2.3.2 <i>Preparazione della pasta ceramica per la realizzazione dei provini in verde</i>	29
2.3.3 <i>Stampa 3D LDM della pasta ceramica per la realizzazione dei provini in verde</i>	29
2.4 SELEZIONE E ACQUISIZIONE DEI MATERIALI METALLICI E DEI COMPONENTI DELLA MISCELA LEGANTE DA UTILIZZARE PER LO SVILUPPO DEI COMPOSITI	31
2.5 CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI ACQUISITI PER LA PREPARAZIONE DEI COMPOSITI E DEI MATERIALI COMMERCIALI DI RIFERIMENTO	34
2.6 DEFINIZIONE DELL'APPROCCIO SPERIMENTALE PER LA REALIZZAZIONE DI COMPOSIZIONI METALLO LEGANTE A BASE ACCIAIO	38
2.7 ALLESTIMENTO DEL LABORATORIO PER LA MANIPOLAZIONE DEI MATERIALI E LA PREPARAZIONE DEI CAMPIONI.	45
3 CONCLUSIONI	47
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	49

Sommario

Il presente rapporto tecnico riassume il lavoro svolto per **l'ottimizzazione delle paste per la stampa ad estrusione di materiali ceramici avanzati e per la preparazione di compositi metallo/legante per Additive Manufacturing (AM)**, nell'ambito della Linea di Attività LA 3.2 "Materie prime composite basate su cariche metalliche e paste ceramiche per AM: ottimizzazione della preparazione dei materiali".

L'attività di **ottimizzazione delle pasta ceramica stampabile per estrusione** è proseguita sulla base dei risultati del primo anno alle LA 3.1 e LA4.4 [1, 2], in cui sono stati individuati i materiali e le tecnologie e condotte le sperimentazioni preliminari, sono qui riportate le attività di messa a punto della materia prima per la formatura in verde da stampa 3D di materiali ceramici avanzati; l'attività è rivolta, in stretta connessione con le attività del WP4, alla dimostrazione della realizzazione di componenti utili al miglioramento dell'efficienza, della sostenibilità ambientale ed economica degli impianti di produzione di energia da biomasse. Si riporta quindi l'attività sperimentale svolta nel secondo anno di lavoro che ha permesso di ottimizzare la formulazione di una pasta ceramica con caratteristiche reologiche idonee ad essere impiegata come alimentazione di una stampante commerciale LDM, dimostrando la fattibilità di realizzazione di una pasta ceramica acquosa idonea all'estrusione e alla formatura in verde a temperatura ambiente e il suo impiego in una stampante 3D commerciale per la formatura di componenti a partire da formulazioni non presenti sul mercato.

Sono inoltre riportate le attività svolte durante la seconda annualità per la **preparazione di compositi metallo/legante per Additive Manufacturing**. Sono quindi descritte: a) le attività svolte per la selezione e acquisizione dei materiali metallici e dei componenti della miscela legante da utilizzare per lo sviluppo dei compositi; b) i risultati della caratterizzazione dei materiali acquisiti per lo sviluppo dei nuovi compositi e dei materiali commerciali di riferimento; c) la definizione di un approccio per la preparazione su scala laboratorio di campioni metallo/legante a base acciaio e l'ottimizzazione della composizione in vista della selezione di uno o più materiali da avviare al successivo sviluppo mediante estrusione per produzione su scala significativa; d) le attività svolte per implementare un laboratorio dedicato alla manipolazione dei materiali metallici e polimerici di interesse e alla preparazione dei campioni compositi metallo-legante per la stampa metallica.

1 Introduzione

Nell'ambito delle attività dell'Accordo di Programma fra Ministero dello Sviluppo Economico ed ENEA, in attuazione del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 della Ricerca di Sistema Elettrico nazionale, ed in particolare per il Progetto 1.3 Materiali di Frontiera per usi Energetici (CUP I34I19005780001), ci si pone tra gli altri l'obiettivo di dimostrare la fattibilità di componenti ceramici da AM per componentistica atta al miglioramento dell'efficienza di impianti di combustione di biomasse per la generazione di energia elettrica. L'attività sperimentale per la progettazione e realizzazione di oggetti ceramici formati da AM e sinterizzati fa parte del progetto WP4 (LA 4.4÷4.6), strettamente correlato allo sviluppo delle materie per AM previste nel presente WP3 (LA 3.1÷3.3). La limitata diffusione dei materiali ceramici in ambito industriale, che li rende quindi materiali di frontiera, ed anche nella produzione di energia, seppur gli evidenti potenziali vantaggi, è dovuta principalmente ad alcuni limiti dei processi convenzionali di manifattura quali: limiti di progettazione di nuovi componenti a causa dell'impiego di stampi, il costo elevato per la realizzazione degli stampi stessi e il costo eccessivo delle lavorazioni meccaniche rispetto a qualsiasi altro materiale, in quanto l'elevata durezza richiede l'impiego di utensili diamantati. Lo sviluppo delle tecnologie di additive manufacturing di ceramici avanzati, ed in particolare con tecnologie di AM low cost, rappresenta quindi una importante metodo di manifattura da esplorare per favorirne l'introduzione nelle applicazioni di produzione di energia, al fine di diminuire i costi per l'utente finale. Lo sviluppo di tali tecniche richiede quindi un profuso impegno nello sviluppo di materie prime con caratteristiche idonee alla stampabilità poiché attualmente, non sono disponibili sul mercato materie prime per la stampa di ceramici avanzati; sul superamento di questa criticità si articola quindi l'attività sperimentale prevista nelle LA 3.1÷3.3. Le attività sperimentali svolte nella LA3.2, perseguite in parallelo ad LA 4.5, sono state condotte sulla base dei principali risultati ad output delle attività del primo anno di lavoro, secondo quanto riportato nei rapporti tecnici di LA 3.1 e LA 4.4 [1, 2] per lo sviluppo di ceramici avanzati:

- individuazione nell'alluminio titanato del materiale ceramico avanzato ad elevata resistenza termica, resistenza agli shock termici, resistenza alla corrosione e all'usura ed elevata stabilità dimensionale, tutte caratteristiche tecniche che lo individuano come potenziale candidato all'incremento dell'efficienza degli impianti di produzione di energia da biomasse;
- individuazione della tecnica di AM low cost per la formatura in verde di ceramici avanzati, risultante nella tecnologia di stampa 3D ad estrusione tipo Liquid Deposition Modeling (LDM) e sperimentabile con la stampante Delta WASP 40100 Clay installata presso il Laboratorio Tecnologie dei Materiali Faenza TEMAF dell'ENEA;
- metodica preliminare per la formulazione di paste ceramiche a base di alluminio titanato con le caratteristiche reologiche richieste per la stampabilità 3D;
- identificazione delle geometrie per i provini necessari alle caratterizzazioni chimico-fisiche e termomeccaniche.

Sono nello specifico riportate le caratterizzazioni preliminari della polvere ceramica commerciale di alluminio titanato inizialmente acquistata per la sperimentazione. Tale polvere è stata quindi impiegata per la preparazione delle paste ceramiche che sono state formulate mediante tecnica di planetary ball milling in due step: è stata sperimentata la preparazione di uno slurry acquoso individuando le migliori condizioni di dispersione e si è ricercato il massimo contenuto solido di polvere ceramica; in secondo luogo è stato sperimentato l'additivo reologico ispessente, necessario al raggiungimento del comportamento pseudoplastico della pasta ceramica con soglia di scorrimento. La pasta è stata impiegata per la realizzazione di provini utili sia alla sperimentazione dei parametri di slicing sulla stampa che alla preparazione dei provini in verde, così come previsto da progetto. E' stato inoltre realizzato lo slicing generando un G-CODE idoneo alla stampa della piastra richiesta dall'attività 4.5 "Reattore refrattario da AM per impianti di produzione di energia elettrica da biomasse: sviluppo preliminare del dimostratore ceramico" per la caratterizzazione completa del materiale sinterizzato.

Inoltre, riguardo le materie composite basate su cariche metalliche, obiettivo della seconda annualità è la definizione di metodologie di processo adeguate alla realizzazione di alcuni provini a base acciaio e la

selezione di una o più composizioni ottimizzate da utilizzare per lo scale up da realizzare in seguito, durante la terza annualità.

Durante la precedente prima annualità è stato condotto un lavoro di rassegna e studio sui materiali di alimentazione (feedstock) utilizzati per metodologie di stampa metallica tradizionali. Sulla base delle evidenze riscontrate, sono stati definiti criteri atti a selezionare un set di materiali costituenti idonei per avviare lo sviluppo di nuovi compositi per la stampa di tipo ADAM/BDM mediante processi non proprietari. Agli scopi del presente lavoro, in via prioritaria si è stabilito di utilizzare un acciaio di tipo 17-4 PH sia perché si tratta di un tipo di acciaio ben noto per i suoi usi nella tecnologia MIM, sia per scopi comparativi, essendo il materiale commerciale a base di 17-4PH per la nuova tecnologia di stampa di tipo ADAM uno dei materiali di riferimento e come tale, questo potrà essere utilizzato quale confronto con i compositi da sviluppare. Quindi per poter acquisire l'acciaio in polvere avente i requisiti chimici e morfologici definiti al primo anno, è stata condotta un'indagine di mercato e tecnico-economica. È stata identificata un'unica ditta disponibile a fornire un acciaio 17-4PH con le caratteristiche richieste, avendo riscontrato da parte dei fornitori vincoli non superabili sia nelle tempistiche di ottenimento del materiale che nelle quantità acquisibili. Questo ha portato alla impossibilità nella acquisizione di più batch con differente distribuzione dimensionale e differenti caratteristiche morfologiche. Analogamente, è stata una condotta un'indagine di mercato per identificare i fornitori delle diverse componenti organiche e polimeriche necessarie alla preparazione della miscela legante, specificatamente alcuni tipi di polimeri a catena lunga, cere e additivi lubrificanti e distaccanti da acquisire con differenti caratteristiche.

Per la preparazione di una miscela metallo/legante idonea all'utilizzo come materiale di apporto alla stampa metallica, l'obiettivo è ottenere un composito con il maggior carico metallico possibile, quanto più prossimo a un valore dell'ordine del 60% in volume, nel quale le particelle siano disperse in modo omogeneo e siano limitati al massimo i fenomeni di segregazione particellare. A tale scopo, una delle tecniche di elezione è l'estrusione, un processo continuo a caldo già utilizzato per la preparazione di compositi caricati. Nelle disponibilità del laboratorio esiste un apparato da banco per l'estrusione di quantità minime di materiale dell'ordine delle centinaia di grammi. Tuttavia, la messa a punto del processo di preparazione dei compositi richiede la preparazione di un set di campioni a differente composizione relativa che, per motivi di praticità, di costi operativi e dei materiali, va necessariamente fatta su scala delle decine di grammi. Poiché al momento una strumentazione per l'estrusione su tale scala non è disponibile, si è definito un diverso approccio sperimentale, tale da permettere comunque lo sviluppo di campioni omogenei consolidati, adatti ai successivi e fondamentali test di debinding (lavaggio in solvente) e propedeutici alla fase finale del sintering (consolidamento in temperatura). Tale approccio consiste nel preparare un set di campioni metallo/legante a diversa composizione mediante un metodo di compounding meccanico a temperatura ambiente, il successivo consolidamento in forma delle miscele ottenute mediante pressatura a caldo e la caratterizzazione dei materiali in polvere e in forma. Il metodo è di tipo iterativo con lo scopo di selezionare una o più composizioni, da avviare alla successiva fase di scale up mediante compounding per estrusione.

Infine si è provveduto ad integrare l'equipaggiamento già esistente presso i laboratori ENEA, costituito da una serie di attrezzature e facilities dedicate alle attività di ricerca e sviluppo di materiali compositi innovativi. È stato allestito un laboratorio dedicato alla manipolazione dei materiali metallici e polimerici di interesse e alla preparazione dei campioni compositi.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sviluppo della pasta ceramica stampabile di alluminio titanato

La preparazione dell'alimentazione, o materia prima, per le tecniche di stampa 3D basate sull'estrusione di una pasta di titanato di alluminio, ha richiesto la stabilizzazione di un sistema multicomponente costituito da due tipologie di ossidi prevalenti, quali allumina e titania, e di un ossido presente in percentuale minore, silice, ma comunque da considerare nella stabilizzazione della pasta [3]. In particolare, l'individuazione di condizioni di dispersione idonee in un sistema multicomponente, implica spesso la scelta di un compromesso della dispersione ideale di ciascun componente; nella composizione studiata composta da allumina, titania e silice, un pH basico rappresenta il miglior compromesso per assicurarsi condizioni operative distanti dal punto

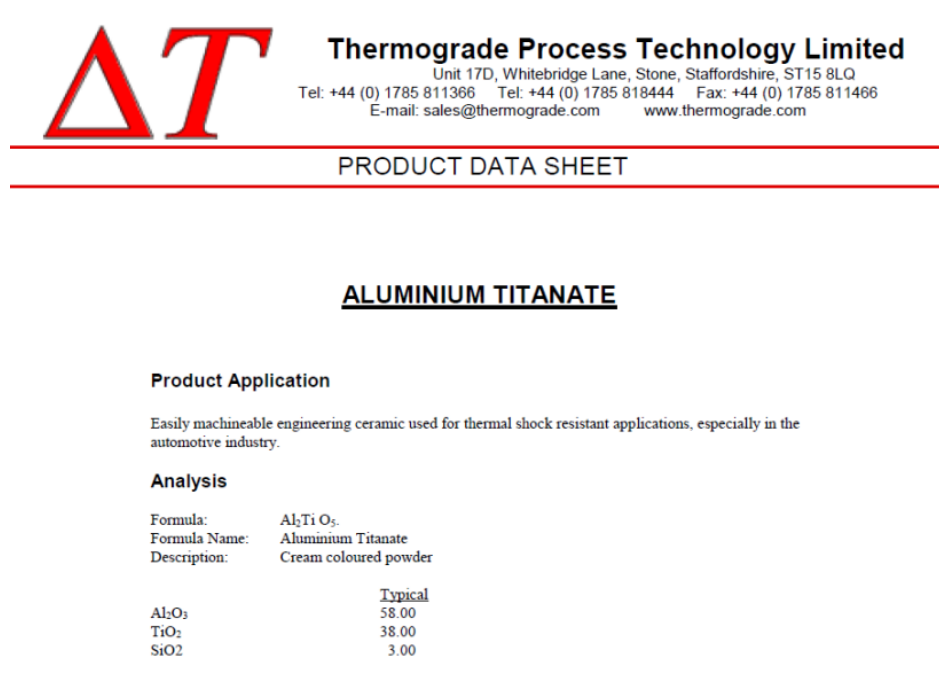
isoelettrico dei singoli ossidi metallici, evitando quindi fenomeni di coagulazione e flocculazione nella formulazione di slurry [4, 5, 6]. Inoltre, le proprietà reologiche richieste da una pasta per essere stampabile prevedono una viscosità sufficientemente bassa per permettere alla pasta di fluire attraverso l'ugello di estrusione ma, allo stesso tempo, la stessa pasta deve interrompere il flusso immediatamente dopo l'interruzione dell'estrusione, al fine di non indurre deformazioni nell'oggetto stampato. [7, 8].

Al fine di ottenere una pasta, favorendo l'agglomerazione delle particelle e la rigidità della sospensione colloidale, si impiegano degli additivi reologici detti "ispessitori". Nel primo anno di lavoro era stato testato il Methocel [1] mentre, tra le varie soluzioni riportate in letteratura, in questo secondo anno è stato testato un polimeri HASE (*hydrophobically modified alkali-swellaable emulsion*), promettente per la formulazione di una pasta ceramica stampabile per estrusione[4, 9, 10, 11].

Nel secondo anno di attività è stata quindi approfondito lo studio della polvere ceramica commerciale di alluminio titanate e sono stati effettuate le sperimentazioni ulteriori per l'ottimizzazione della pasta ceramica stampabile a base di alluminio titanate.

2.1.1 Caratterizzazioni preliminari della polvere ceramica commerciale di alluminio titanato

Per l'indagine sperimentale è stata scelta come polvere ceramica di partenza, una polvere commerciale di alluminio titanato fornita dalla Thermograde Process Technology Limited. Le caratteristiche generali del prodotto commerciale sono state fornite da scheda tecnica riportata in Figura 1.



Thermograde Process Technology Limited
 Unit 17D, Whitebridge Lane, Stone, Staffordshire, ST15 8LQ
 Tel: +44 (0) 1785 811366 Tel: +44 (0) 1785 818444 Fax: +44 (0) 1785 811466
 E-mail: sales@thermograde.com www.thermograde.com

PRODUCT DATA SHEET

ALUMINIUM TITANATE

Product Application

Easily machineable engineering ceramic used for thermal shock resistant applications, especially in the automotive industry.

Analysis

Formula:	Al ₂ Ti O ₅
Formula Name:	Aluminium Titanate
Description:	Cream coloured powder

	<u>Typical</u>
Al ₂ O ₃	58.00
TiO ₂	38.00
SiO ₂	3.00

Figura 1. Scheda tecnica della polvere commerciale di alluminio titanato Thermograde

La polvere di tialite Thermograde è stata sottoposta ad analisi di diffrazione a raggi x al fine di identificare le fasi cristallografiche presenti nella polvere commerciale. Il diffrattogramma della polvere è stato acquisito presso il Laboratorio ENEA di Faenza con lo strumento Philips PW1710 (goniometro PW 1820 e generatore PW1830), in geometria Bragg–Brentano (CuKα 40 kV-30 mA, step size 0.02°; scan step time 2 s; intervallo 2 Theta 10°-90°). L'analisi delle fasi è stata effettuata avvalendosi del software X'Pert High Score software Version 2.2.1 (PANalytical B.V., Almelo, The Netherlands); lo strumento è riportato in Figura 2.



Figura 2. Diffrattometro a raggi X installato presso i Laboratori ENEA di Faenza

Da diffrattogramma riportato in Figura 3, sono state identificate due fasi principali costituite da Ossido di Alluminio (allumina) e Ossido di Titanio (titania) nella forma anatasio; si osserva inoltre una presenza moderata di una fase secondaria di Ossido di Silicio. L'allumina e la titania sono i precursori della tialite, di cui se ne verificherà la formazione dopo il ciclo termico di sinterizzazione, la cui messa a punto è prevista nelle indagini sperimentali di LA 4.5.

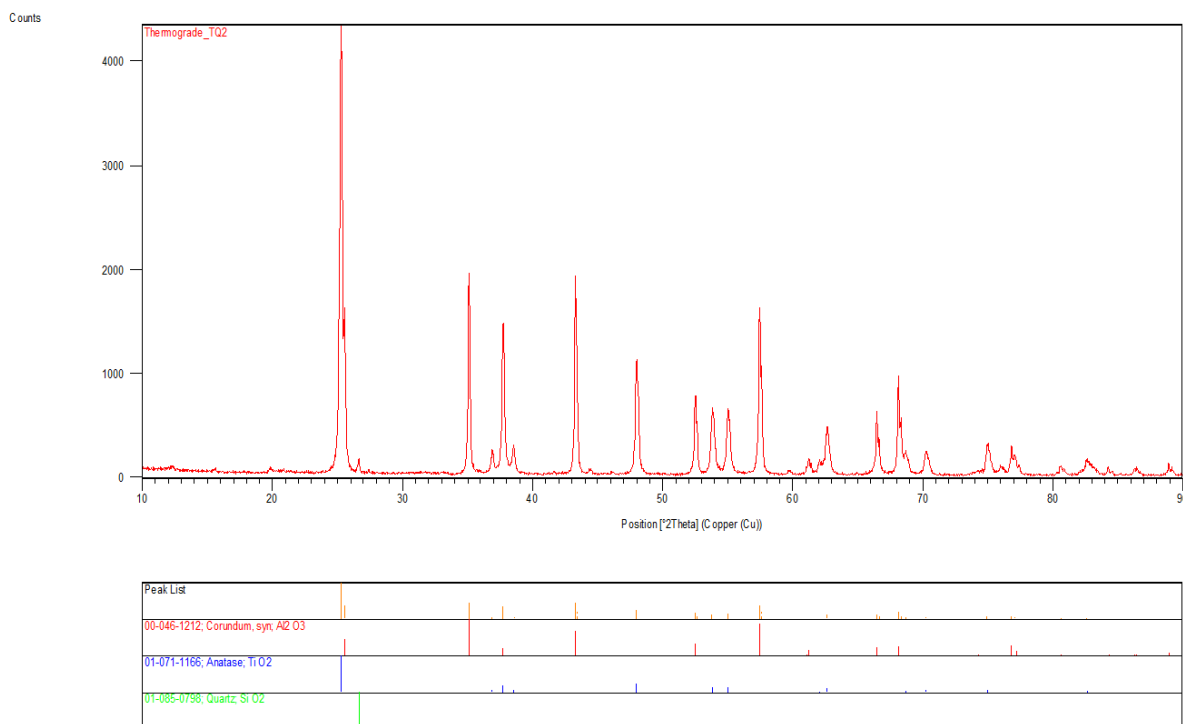


Figura 3. Diffrattogramma della polvere commerciale di alluminio titanato Thermograde

La caratterizzazione morfologica della polvere di tialite commerciale (Thermograde) è stata effettuata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM). È stato utilizzato il microscopio LEO 438 VP, installato presso il Laboratorio ENEA di Faenza, che ha la possibilità di lavorare sia in alto vuoto che in vuoto parziale,

consentendo in alcune specifiche condizioni l'osservazione di campioni non conduttivi anche senza bisogno della metallizzazione (Figura 3).



Figura 3. Microscopio SEM installato presso i Laboratori ENEA di Faenza

In Figura 4 sono riportate due tipiche micrografie della polvere di tialite a diverso ingrandimento, una di insieme e una di dettaglio. La polvere commerciale Thermograde presenta particelle di forma sferica e toroidale ed è caratterizzata da una distribuzione dimensionale trimodale, con un range compreso circa tra 50 e 200 μm . Nonostante fenomeni di caricamento avvenuti durante l'analisi SEM, è stato possibile osservare la polvere in condizioni di alto vuoto ed utilizzando il rivelatore degli elettroni secondari, evidenziando così oltre alla forma e alle dimensioni delle particelle anche la nanostruttura superficiale della singola particella. Le singole particelle risultano quindi costituite da particelle primarie molto più fini.

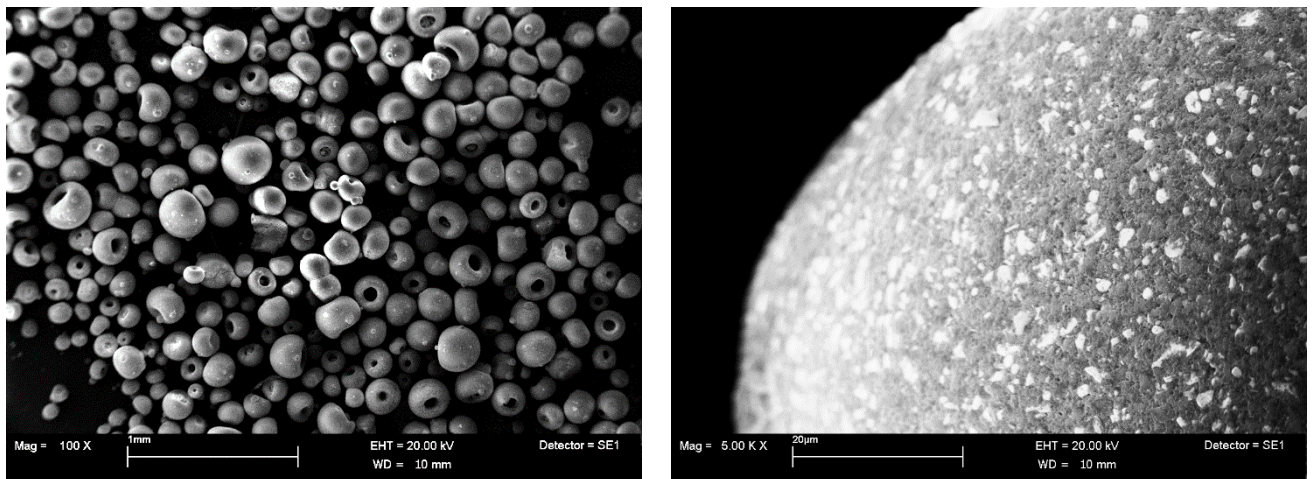


Figura 4. Micrografie della polvere di alluminio titanato commerciale Thermograde a diverso ingrandimento

L'analisi termogravimetrica è stata eseguita con la termobilancia STA 409C (Netzsch, Selb, Germania), riportata in Figura 5, sulla polvere di alluminio titanato Thermograde, ponendo circa 400 mg di campione in un crogiolo di allumina da 3,4 ml. L'analisi è stata condotta in aria fluente con una portata di 100 ml/min e una velocità di riscaldamento di 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 1600 $^{\circ}\text{C}$. Durante il riscaldamento è stata misurata la variazione di massa del campione (TG espresso come % di perdita di massa) ed è stata calcolata la derivata prima della curva TG (DTG) come velocità di perdita di massa (espressa in %/min) utile per identificare gli step di decomposizione.



Figura 5. Termobilancia installata presso i Laboratori ENEA di Faenza

Le curve TG e DTG riportate in Figura 6 mostrano due principali fasi di perdita di peso: la prima perdita di peso si verifica tra 25 °C e 200 °C per una entità di circa lo 0,3% in peso attribuibile all'acqua adsorbita e alle sostanze volatili presenti; una perdita di peso più consistente e pari allo 3,2% è invece rilevata nel range 200 ÷ 640 °C; tale intervallo di temperatura è tipicamente il range di decomposizione in aria dei polimeri organici impiegati come additivi di pressatura nelle polveri ceramiche commerciali "ready to press".

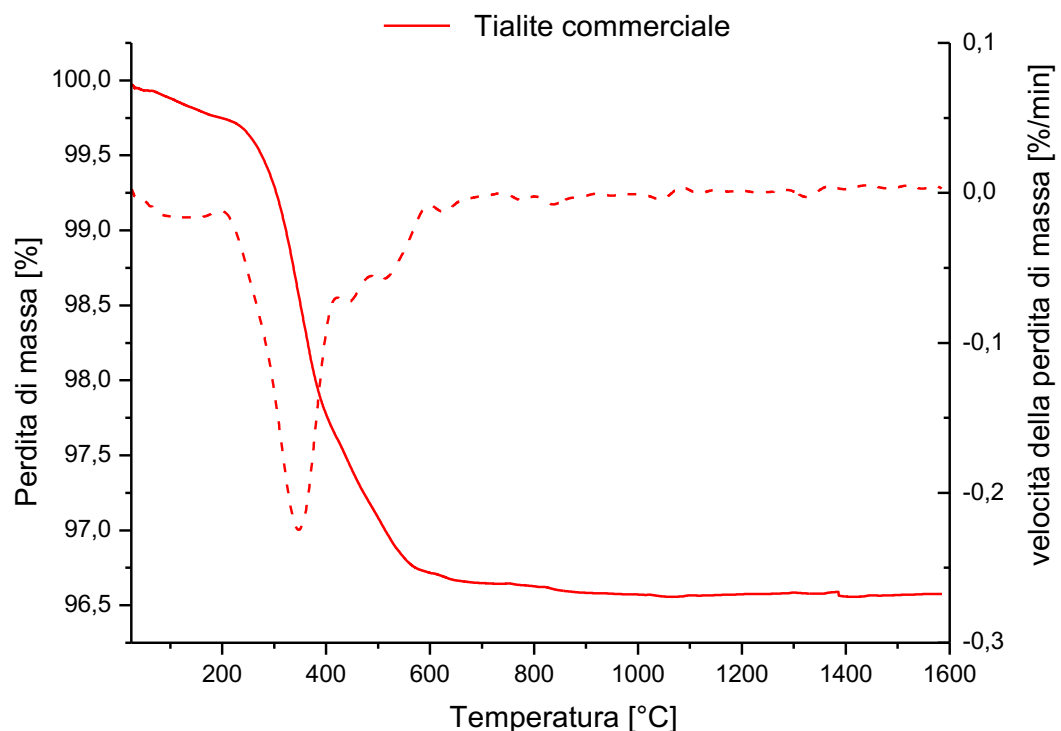


Figura 6. Curve TG (linea continua) e DTG (linea tratteggiata) della polvere commerciale di alluminio titanato Thermograde

2.1.2 Messa a punto della pasta di alluminio titanato per la stampa ad estrusione LDM

La sperimentazione avviata nel primo anno di lavoro [1] per la messa a punto delle caratteristiche reologiche della pasta ceramica stampabile è proseguita al secondo anno di lavoro, approfondendo il ruolo dei vari componenti e testandone dei nuovi. Si osserva infatti che la messa a punto della pasta di alluminio titanato coinvolge il ricercare una stabilizzazione della pasta ceramica per tre ossidi con caratteristiche anche profondamente differenti ed è quindi necessaria una sperimentazione completa e diretta in quanto difficile da definire a priori una formulazione efficace.

La preparazione della pasta ceramica è stata eseguita in planetary ball milling con un metodo a due step che prevede prima la preparazione di uno slurry ceramico ad elevato contenuto solido e successivamente la trasformazione allo stato di pasta mediante l'aggiunta di un additivo ispessitore.

Gli slurry sono stati preparati in planetary ball milling Pulverisette-5 della Fritsch GmbH, Germania e riportato in Figura 7, utilizzando giare di allumina e sfere di allumina con un diametro di 3 cm; gli slurry sono stati formulati aggiungendo la polvere ad una soluzione acquosa a pH 10,5 di ammoniaca, dove il disperdente è stato preventivamente diluito. È stato applicato un tempo di ball milling di 240 minuti.



Figura 7. Planetary ball milling installato presso i Laboratori ENEA di Faenza

I vari step sono stati ottimizzati effettuando una progressiva messa a punto, in termini di scelta degli additivi, loro concentrazione e massimizzazione del contenuto solido. La sperimentazione è stata prevalentemente orientata dai risultati della caratterizzazione reologica. Il comportamento reologico sia degli slurry che delle paste di alluminio titanato è stato analizzato ad una temperatura costante di 25 °C con il reometro rotazionale Kinexus pro+, Malvern Instruments, Ltd, Worcestershire, UK controllato dal software rSpace e riportato in Figura 8. La viscosità degli slurry è stata misurata in condizioni di shear rate controllata con la geometria cono - piatto (diametro: 40 mm; angolo del cono: 4°). Il modulo elastico delle paste invece è stato misurato utilizzando una geometria a piatti paralleli (diametro: 20 mm; altezza del gap: 1 mm) in condizioni di deformazione controllata, con ampiezze di deformazione comprese tra il 10⁻³ % e il 10² %, a 1 Hz. La soglia di scorrimento delle paste è stato determinato ad una velocità di taglio molto bassa di 0,01 s⁻¹ dalle curve di flusso (sforzo di taglio vs velocità di taglio) acquisite in condizioni controllate con la geometria a piatti paralleli (diametro: 20 mm; gap altezza: 1 mm).

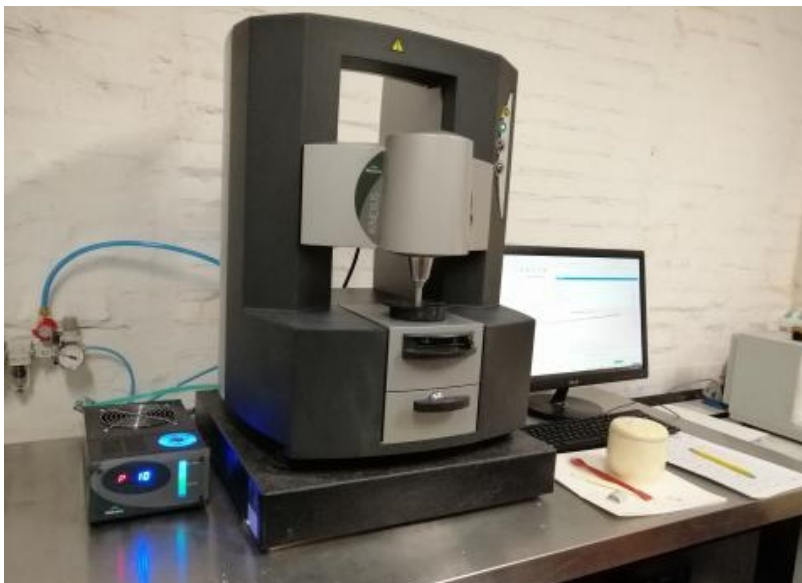


Figura 8. Reometro rotazionale installato presso i Laboratori ENEA di Faenza

Per il primo step di preparazione dello slurry, sono state effettuate preparazioni con diversi disperdenti e a diverso contenuto di fase attiva, al fine di individuare le migliori condizioni di dispersione delle polveri nel mezzo acquoso; tali prove sono state condotte a parità di contenuto solido ed in particolare, al 45% in volume di polvere di alluminio titanato commerciale Thermograde costituito dal punto di vista chimico da allumina, titania e silice.

Per stabilizzare la sospensione ceramica sono stati ulteriormente testati quattro disperdenti commerciali differenti:

- Dispex A40, fase attiva al 40%wt, BASF, Ludwigshafen, Germania
- Dolapix A88, fase attiva al 90%wt, Zschimmer & Schwartz, Lahnstein, Germania
- Dolapix CA, fase attiva al 25%wt, Zschimmer & Schwartz, Lahnstein, Germania
- Dolapix CE64, fase attiva al 65%wt, Zschimmer & Schwartz, Lahnstein, Germania

I quattro disperdenti sono stati anzitutto testati a parità di concentrazione di fase attiva, calcolata allo 0,7% in peso rispetto alla polvere di alluminio titanato. Le curve di viscosità riportate in Figura 9 evidenziano anzitutto che all'aumentare della velocità di taglio la viscosità diminuisce; questo comportamento, detto pseudoplastico (shear thinning), evidenzia come gli slurry diventino sempre più fluidi all'aumentare dello stress applicato. Tra i disperdenti considerati solo il Dolapix A88 comporta ad elevate velocità di taglio una tendenza ad incrementare la viscosità tendente al comportamento dilatante (shear thickening). Dal confronto delle misure reologiche si individua nel Dolapix CE64 il disperdente più idoneo alla stabilizzazione dello slurry, poiché è il disperdente che comporta lo slurry con valori di viscosità minore a parità di tutti gli altri fattori.

Successivamente sono stati preparati slurry a diverso contenuto del disperdente Dolapix CE64 considerando le concentrazioni 0.35 – 0.7 – 1 % in peso di fase attiva rispetto al peso della polvere e sono state ripetute le misure reologiche per la determinazione della viscosità in controllo di velocità di taglio, al fine di individuare il contenuto di disperdente più promettente. Dai valori di viscosità mostrati nel grafico riportato in Figura 10 si conferma come lo 0,7% di fase attiva sia il contenuto di disperdente Dolapix CE64 più efficace a mantenere la minor viscosità nel range considerato e quindi a mostrare la maggior efficacia disperdente.

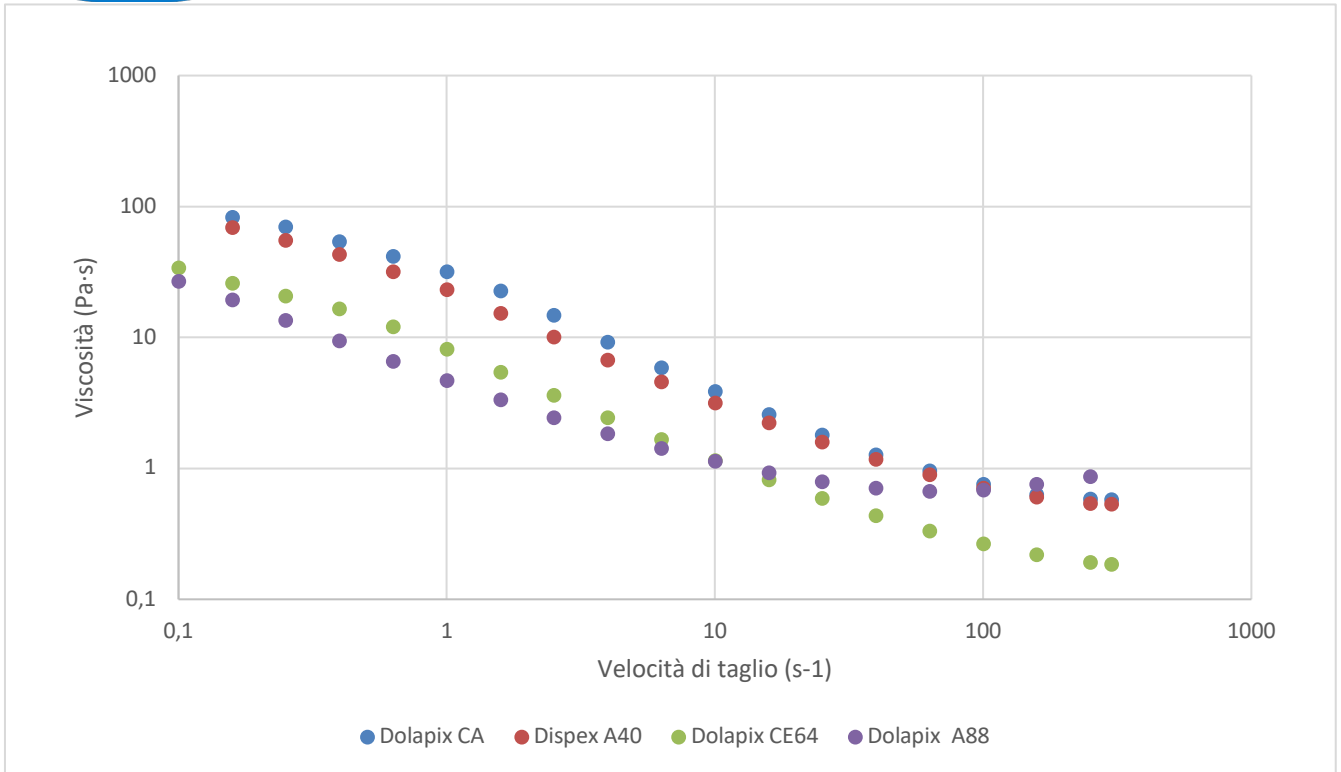


Figura 9. Misure reologiche di viscosità in controllo di velocità di taglio per slurry al 45%wt di polvere Thermograde e diversi disperdenti allo 0,7% di fase attiva

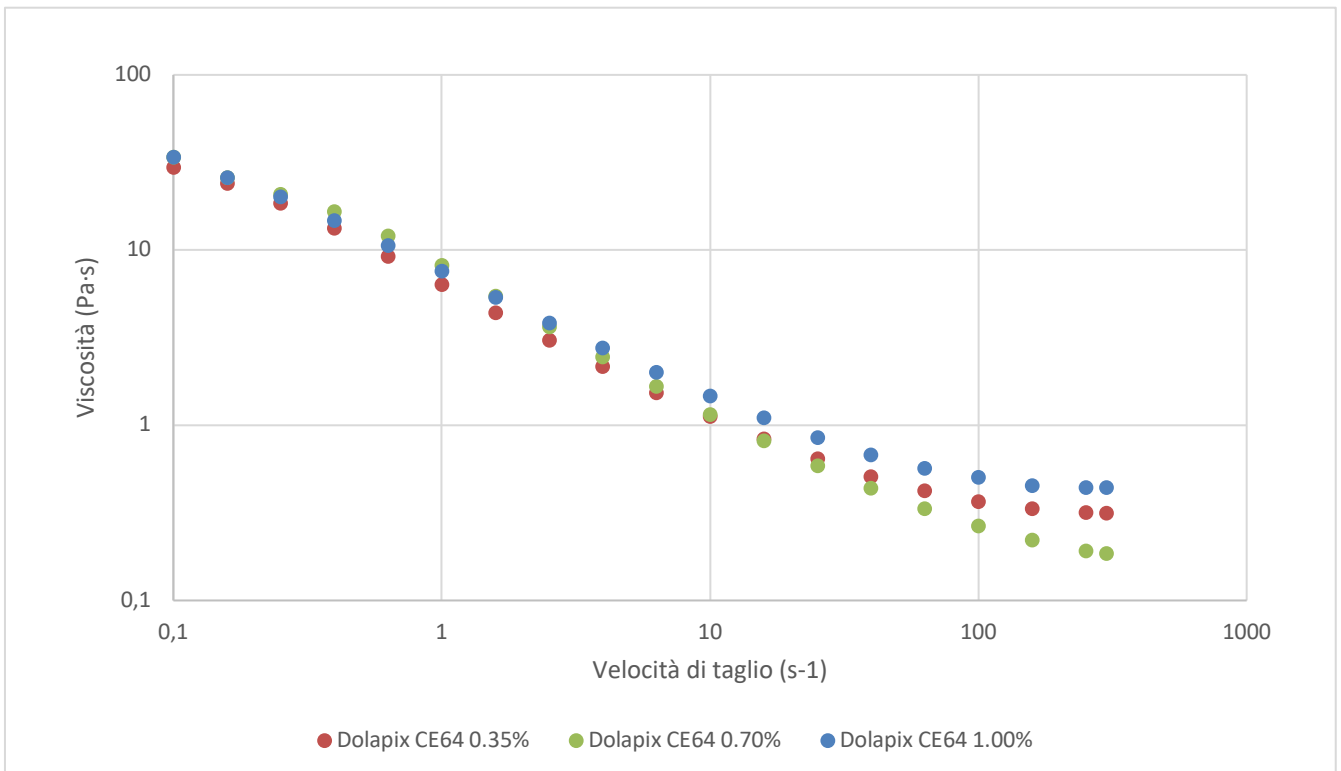


Figura 10. Misure reologiche di viscosità in controllo di velocità di taglio per slurry al 45%wt di polvere Thermograde e diverso contenuto di disperdente Dolapix CE64

Sono quindi stati preparati slurry a contenuto crescente di fase solida Thermograde, mantenendo costante il contenuto di fase attiva di Dolapix CE64. Il contenuto solido incide sensibilmente sulla qualità della formatura, anche da stampa 3D; un elevato contenuto solido permette di aumentare la densità in verde e di minimizzare le deformazioni in fase di stampa 3D permettendo di raggiungere quindi le caratteristiche migliori durante i successivi trattamenti per l'essiccamento, il degasaggio e la sinterizzazione [12, 13, 14, 15, 16, 17]. A tale scopo sono state effettuate le misure reologiche di viscosità in controllo di velocità di taglio con slurry preparati con contenuto solido del 45%wt, 48%wt e 51%wt. Le misure reologiche risultanti sono riportate in Figura 11 dove si osserva che la viscosità aumenta all'aumentare del contenuto solido e che la differenza diventa sempre più evidente all'aumentare della velocità di taglio. La misura dello slurry con contenuto solido superiore al 51% è stata eseguita solo fino ad una velocità di taglio di 100s^{-1} poiché oltre tale velocità si è osservata la fuoriuscita del campione dal piatto di misura e i dati raccolti non sono stati ritenuti rappresentativi.

Si osserva che rispetto alla metodologia del primo anno di lavoro svolto in LA3.1 [1] si è raggiunto un incremento del contenuto solido dal 50%wt al 51%wt.

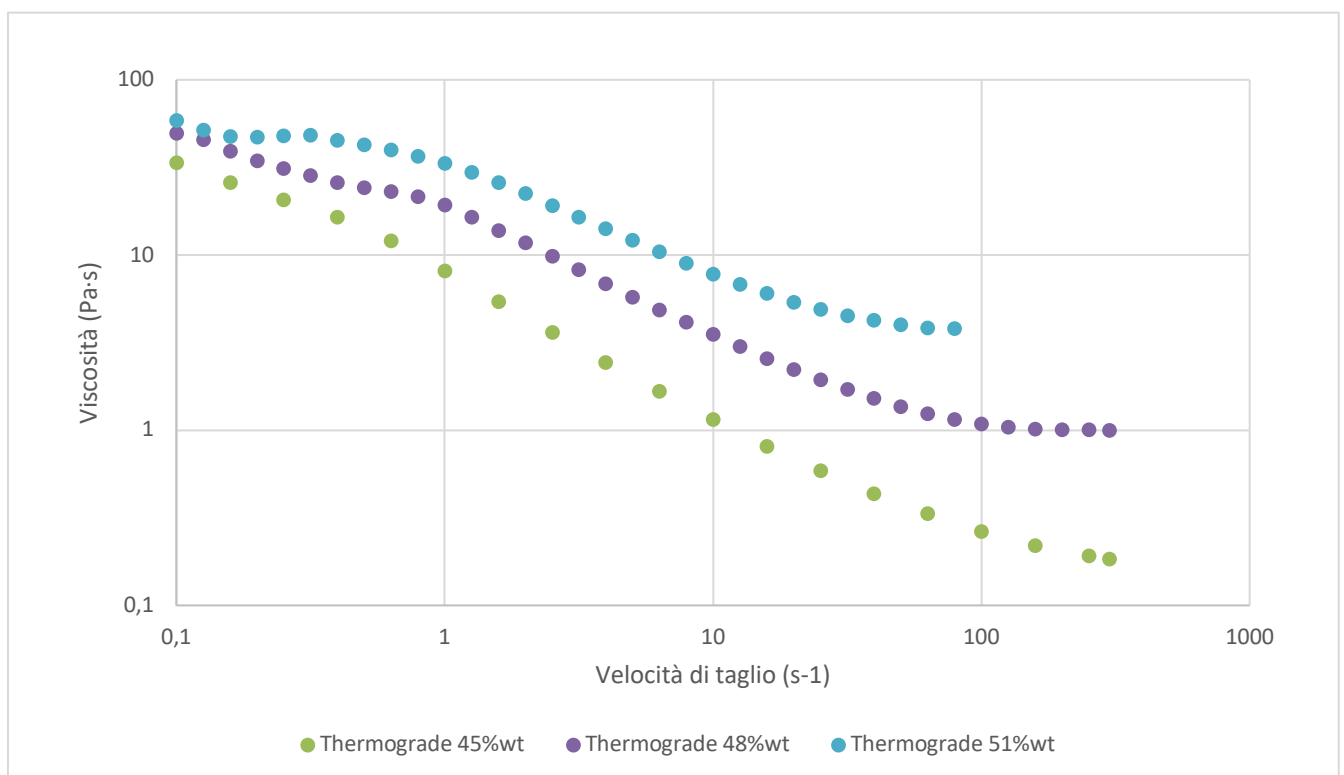


Figura 11. Misure reologiche di viscosità in controllo di velocità di taglio per slurry a contenuto crescente di polvere Thermograde, mantenendo il disperdente Dolapix CE64 allo 0,7%wt di fase attiva

Identificate le condizioni di preparazione dello slurry, si è proceduto con l'aggiunta di additivi idonei alla preparazione di una pasta con caratteristiche reologiche idonee alla stampa 3D ad estrusione. È stato quindi verificato l'effetto dell'ispessitore HASE (*hydrophobically modified alkali swellable emulsion*, CrystaSense Sapphire, Croda International Plc, Yorkshire, Regno Unito). Alla formulazione dello slurry ottenuto con il contenuto solido più elevato è stata quindi additivata con il sale di ammonio cloruro al 3%wt rispetto all'alluminio titanato sia senza aggiungere altri additivi (pasta HASE 0), sia aggiungendo l'HASE al 1%wt (pasta HASE 1) o al 2%wt (pasta HASE 1). Le misure reologiche sono state condotte per la determinazione del modulo elastico (G) in funzione dello sforzo di taglio delle varie paste preparate e i risultati sono riportati in Figura 12. Aumentando il contenuto di HASE si osserva un aumento del modulo elastico e anche una zona viscoelastica lineare (LVER) più estesa di sforzo di taglio. Tali risultati evidenziano quindi l'effetto ispessitore dell'additivo HASE nel sistema considerato.

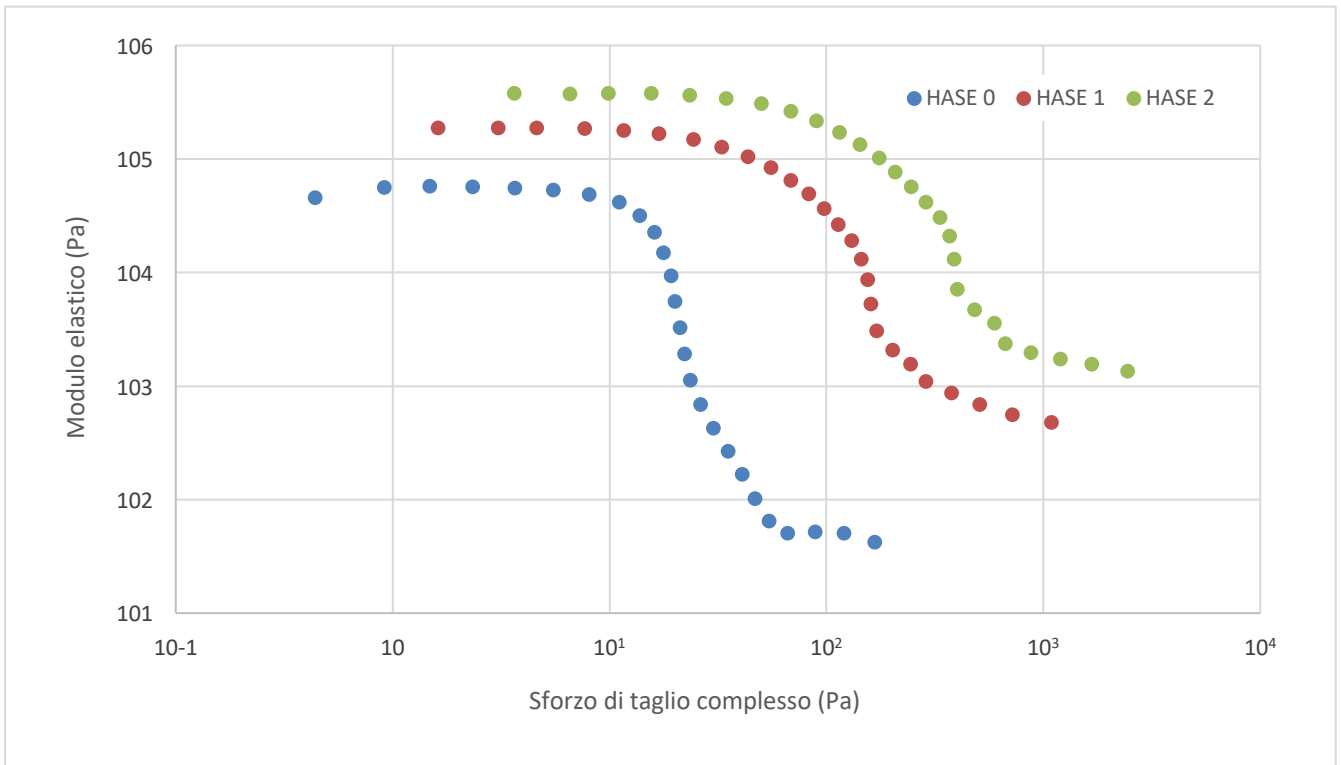


Figura 12. Effetto della concentrazione dell'additivo HASE sul modulo elastico della pasta di alluminio titanato

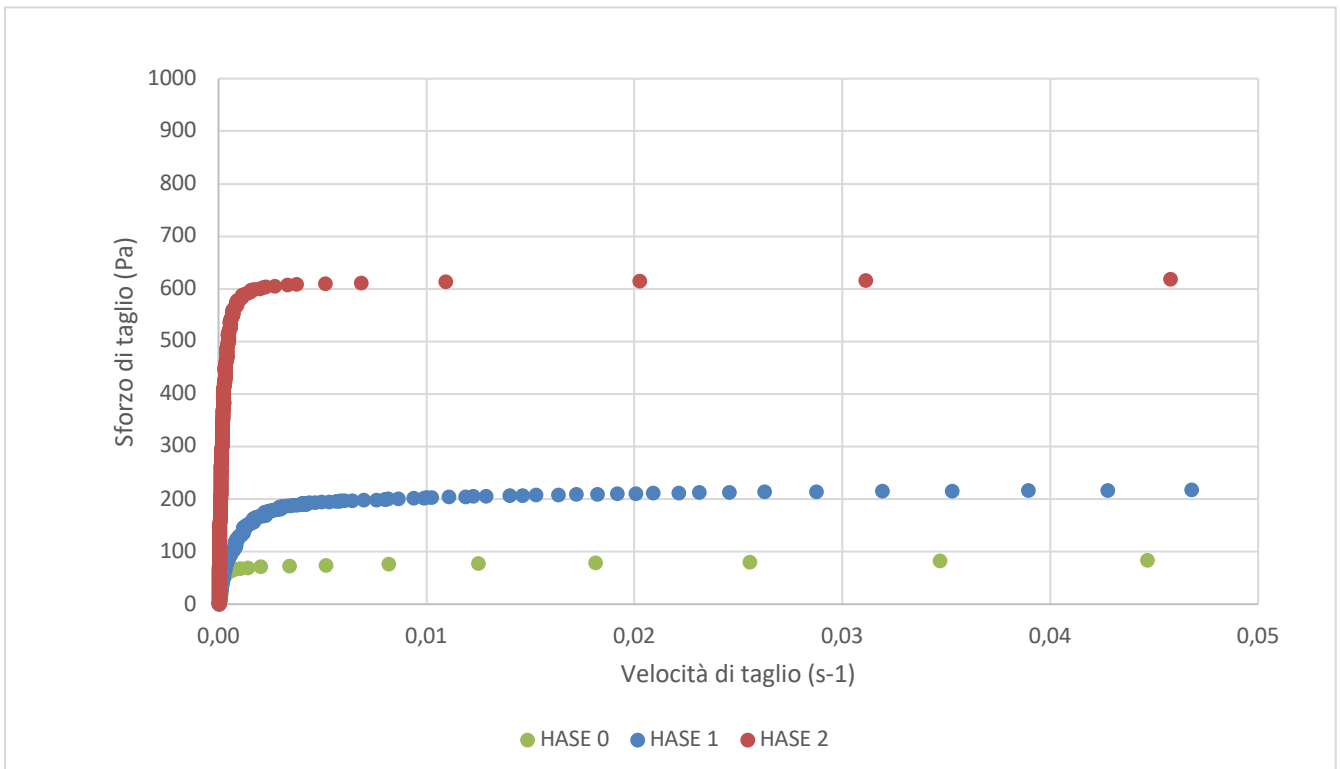


Figura 13. Effetto della concentrazione dell'additivo HASE sulla curva di flusso della pasta di alluminio titanato

L'influenza dell'HASE sul comportamento della curva di flusso (sforzo di taglio vs velocità di taglio) è mostrata in Figura 13 dove l'aumento in presenza di ispessitore incrementa sia lo sforzo di taglio che la soglia di scorrimento (*yield stress*) è evidente rispetto alla pasta senza ispessitore (HASE 0). In Tabella 1 sono riportati i valori del modulo elastico e della soglia di scorrimento per le paste di titanato di alluminio a diverso contenuto di HASE. I valori del modulo elastico sono stati individuati nella LVER mentre i valori della soglia di scorrimento sono stati determinati, in prima approssimazione, a shear rate fisso di $0,01s^{-1}$. In particolare, raddoppiando la concentrazione di HASE è stato ottenuto un valore triplo della soglia di scorrimento.

Tabella 1. Caratteristiche reologiche delle paste di alluminio titanato a diverso contenuto di HASE

Pasta	HASE %wt	Soglia di scorrimento (Pa@0,01s ⁻¹)	Modulo elastico (Pa)
HASE 0	0	76	$5,6 \cdot 10^4$
HASE 1	1	200	$1,8 \cdot 10^5$
HASE 2	2	613	$3,8 \cdot 10^5$

Si individua quindi in “HASE 2” la pasta più promettente per la stampa 3D poiché, tra quelle preparate sperimentalmente ha mostrato valori il contenuto solido più elevato, correlato quindi ai valori di modulo elastico e della soglia di scorrimento più elevati. tali parametri sono infatti quelli che influenzano la densità in verde (contenuto solido), la stampabilità, in termini di estrudibilità attraverso l’ugello (modulo elastico), e di edificabilità (soglia di scorrimento) correlato al mantenimento della forma dell’oggetto in fase di stampa. Inoltre rispetto alla pasta ceramica preparata nel primo anno di lavoro in LA3.1 [1], sono state raggiunte proprietà reologiche superiori in quanto il modulo elastico risultava inferiore ai 10^5 Pa.

2.2 Prove di stampa 3D della pasta di alluminio titanato con tecnica ad estrusione LDM

Per testare la stampabilità della pasta “HASE 2” con la tecnica ad estrusione LDM è stata impiegata la stampante 3D Delta 40100 Clay – WASP (WASP, Massalombarda, Italia) installata presso i Laboratori ENEA di Faenza e riportata in Figura 14.

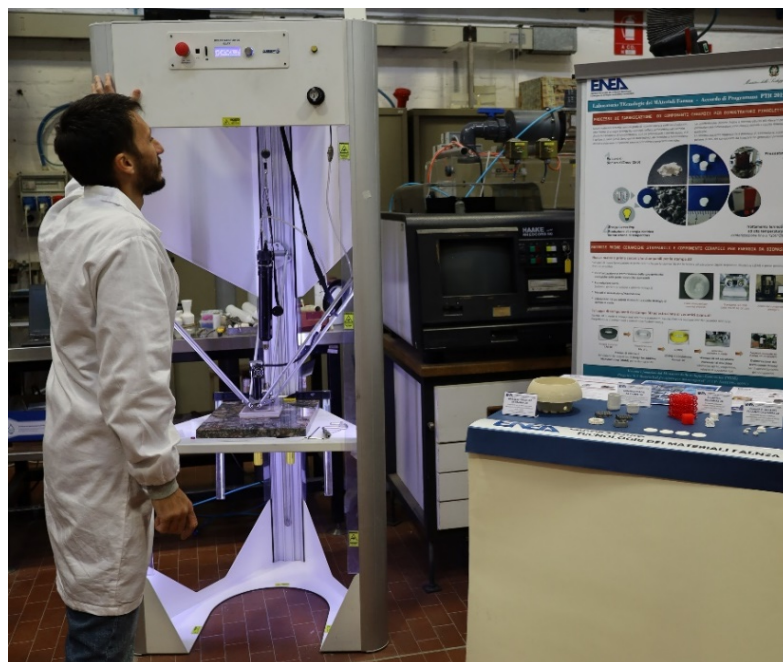


Figura 14. Stampante 3D Delta 40100 Clay – WASP installata presso i Laboratori ENEA di Faenza

Per le prove di stampabilità sono state alcune implementazioni alla stampante 3D commerciale riguardanti in particolare la sostituzione della cartuccia contenente l'alimentazione per operare con quantitativi di pasta limitati; la cartuccia installata contiene fino ad un volume di 5 litri, mentre quella utilizzata in sostituzione accoglie fino ad un volume massimo di 350 ml e permette una gestione più semplice dei quantitativi di pasta di prova. L'estrusore impiegato è quello fornito da WASP e riportato nella Figura 15; si tratta di un sistema di estrusione che opera sia grazie ad una sovrappressione applicata sulla cartuccia e permette alla pasta di raggiungere la camera dell'estrusore in cui, una vite regola la fuoriuscita della pasta attraverso l'ugello.

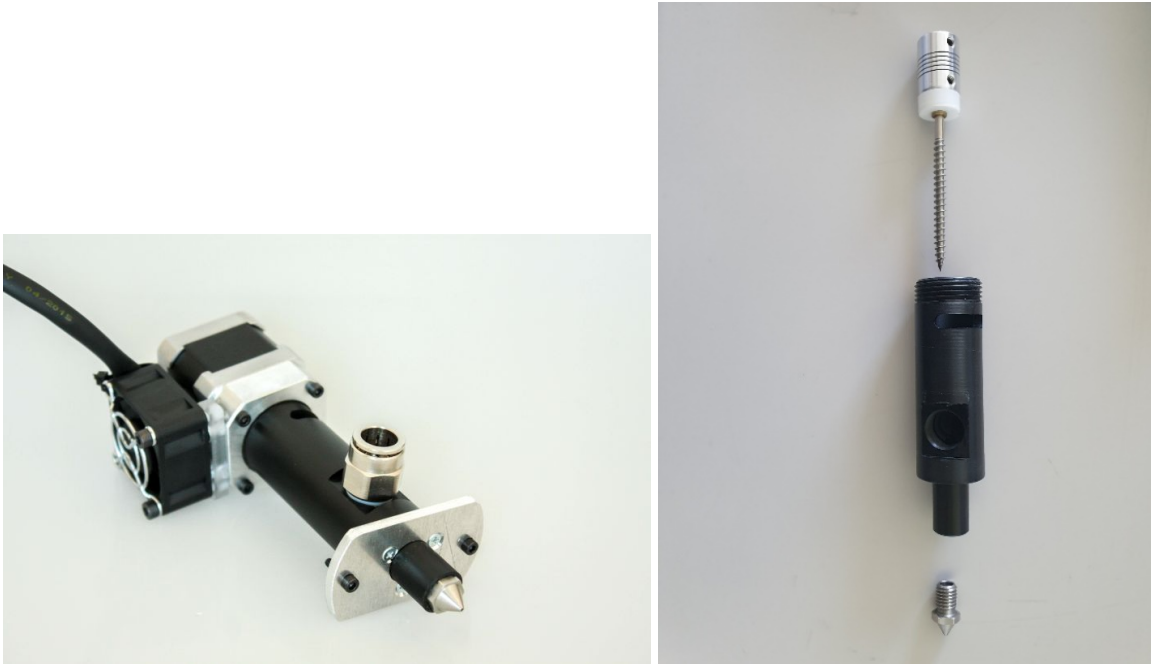


Figura 15. Estrusore installato sulla stampante 3D Delta 40100 Clay – WASP

Per effettuare le prove di stampabilità e al contempo verificare l'effetto dei parametri di slicing è stata individuata una geometria semplice, corrispondente ad un parallelepipedo di dimensioni di 20x15x10 mm³. Come software di slicing per la generazione dei job di lavoro è stato utilizzato il software gratuito Cura versione 4.3.

In Tabella 2 sono riportati i parametri utilizzati per la generazione di nove job di lavoro (G-code) impiegati per la formatura da stampa 3D dei blocchetti utilizzando la pasta "HASE 2", preventivamente preparata secondo la metodica riportata al paragrafo precedente del presente rapporto tecnico, in quantità sufficiente alla realizzazione delle prove.

Nelle Figure 16÷27 sono riportate le visualizzazioni dello slicing in Cura 4.3 e le rispettive immagini dei blocchetti realizzati da stampa 3D LDM per i vari G-code generati e denominati come da Tabella 2; tali blocchetti rappresentano parte dei provini in verde previsti come output di 3.2.

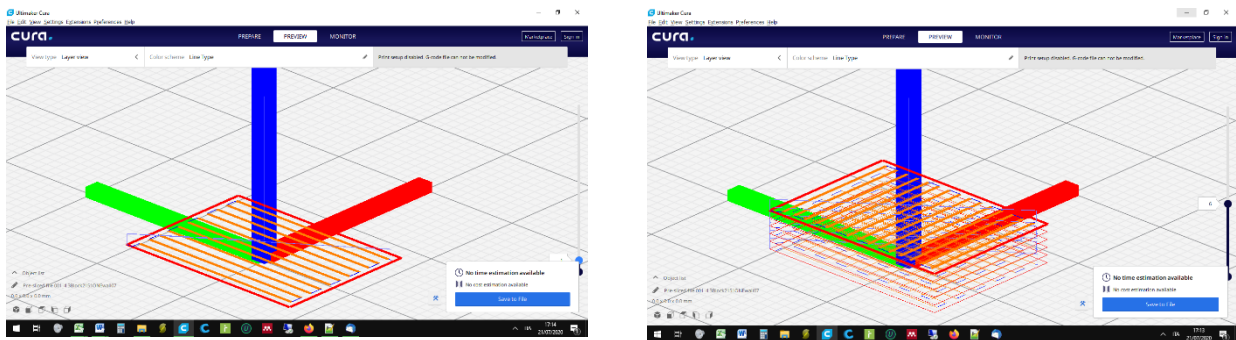


Figura 16. Visualizzazione in CURA 4.3 del G-code "001_4.3Block2151ONEwall07"

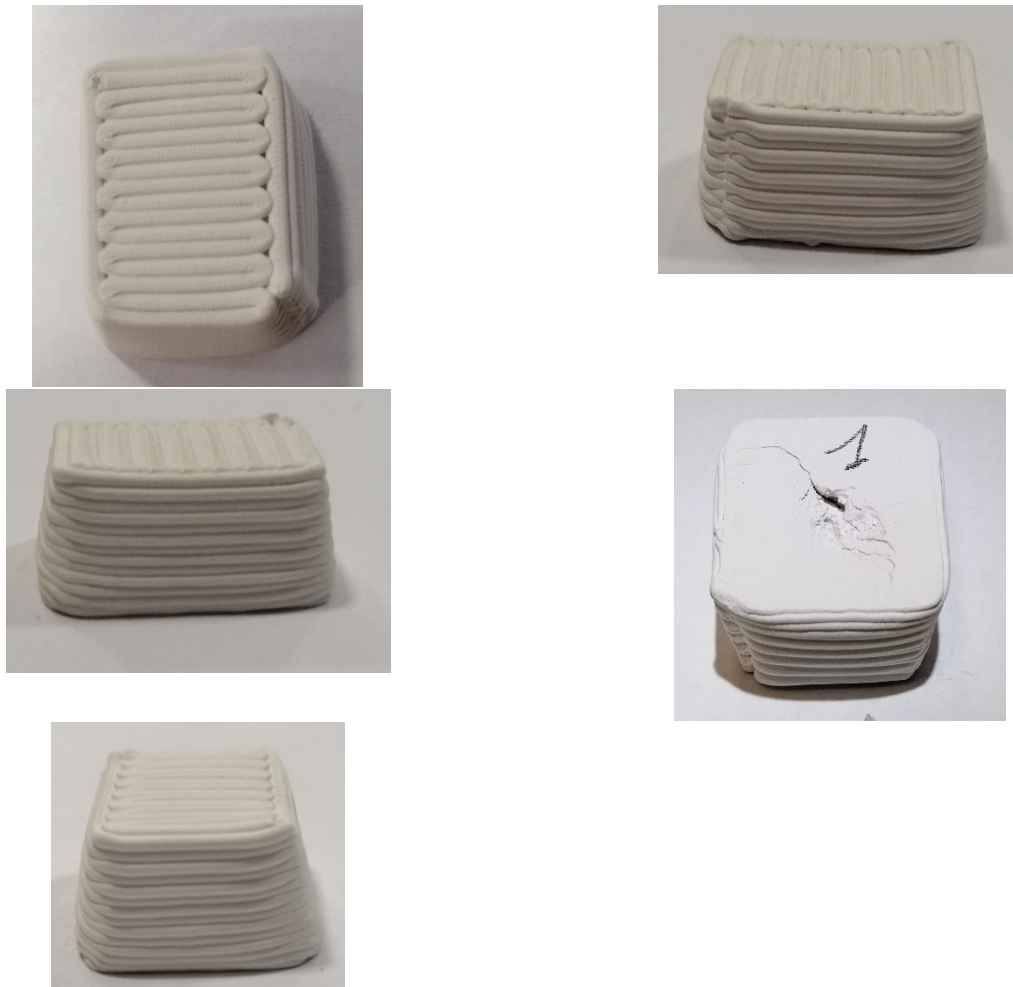


Figura 17. Immagini delle stampe 3D del G-code "001_4.3Block2151ONEwall07" con la pasta di alluminio titanato "HASE 2": campione "Tialite - 001"

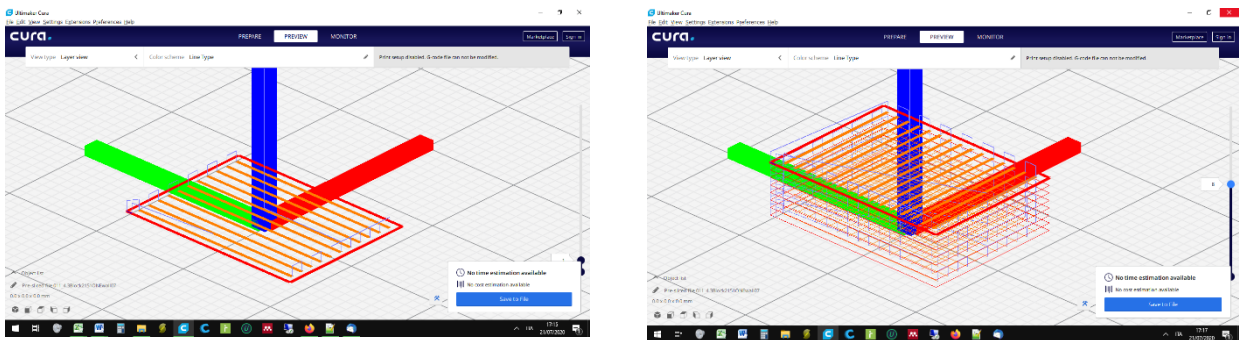


Figura 18. Visualizzazione in CURA 4.3 del G-code "011_4.3Block2151ONEwall07" [altezza multiplo intero del layer high]



Figura 19. Immagini delle stampe 3D del G-code "011_4.3Block2151ONEwall07" con la pasta di alluminio titanato "HASE 2": campione "Tialite - 011"

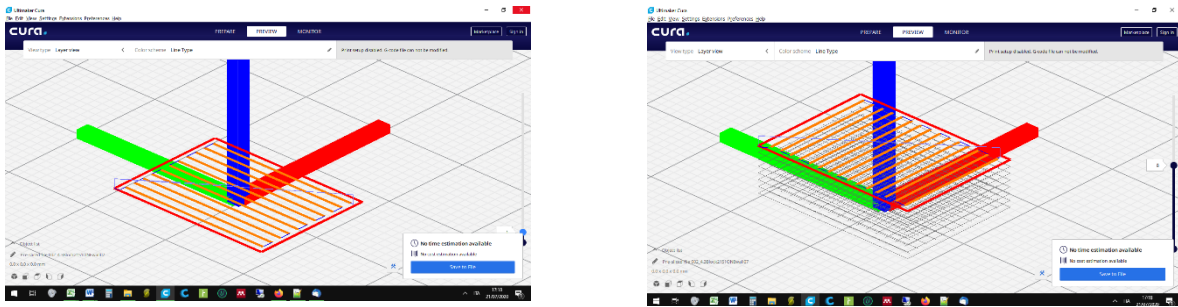


Figura 20. Visualizzazione in CURA 4.3 del G-code "002_4.3Block2151ONEwall07"



Figura 21. Immagini delle stampe 3D del G-code "002_4.3Block2151ONEwall07" con la pasta di alluminio titanato "HASE 2": campione "Tialite - 002"

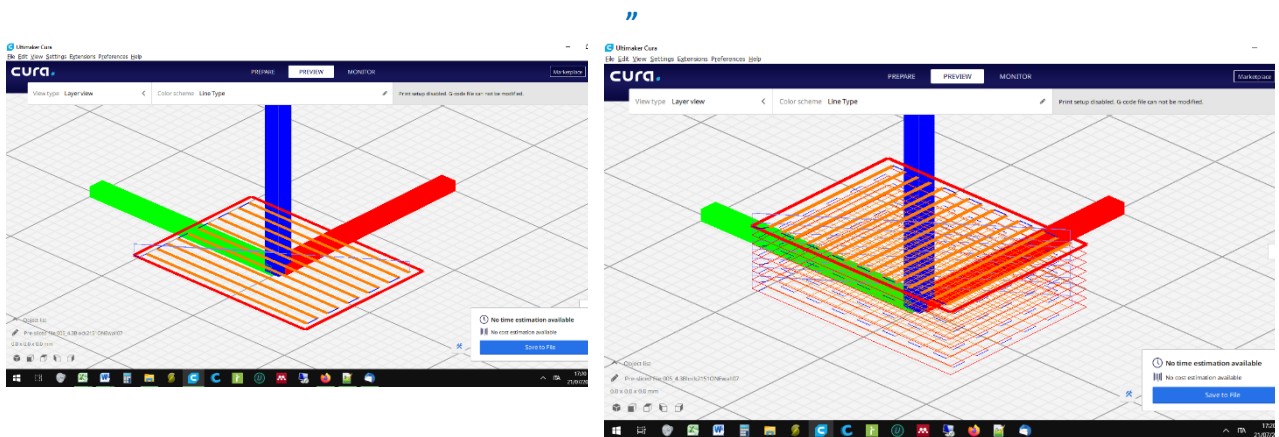


Figura 22. Visualizzazione in CURA 4.3 del G-code "005_4.3Block2151ONEwall07"

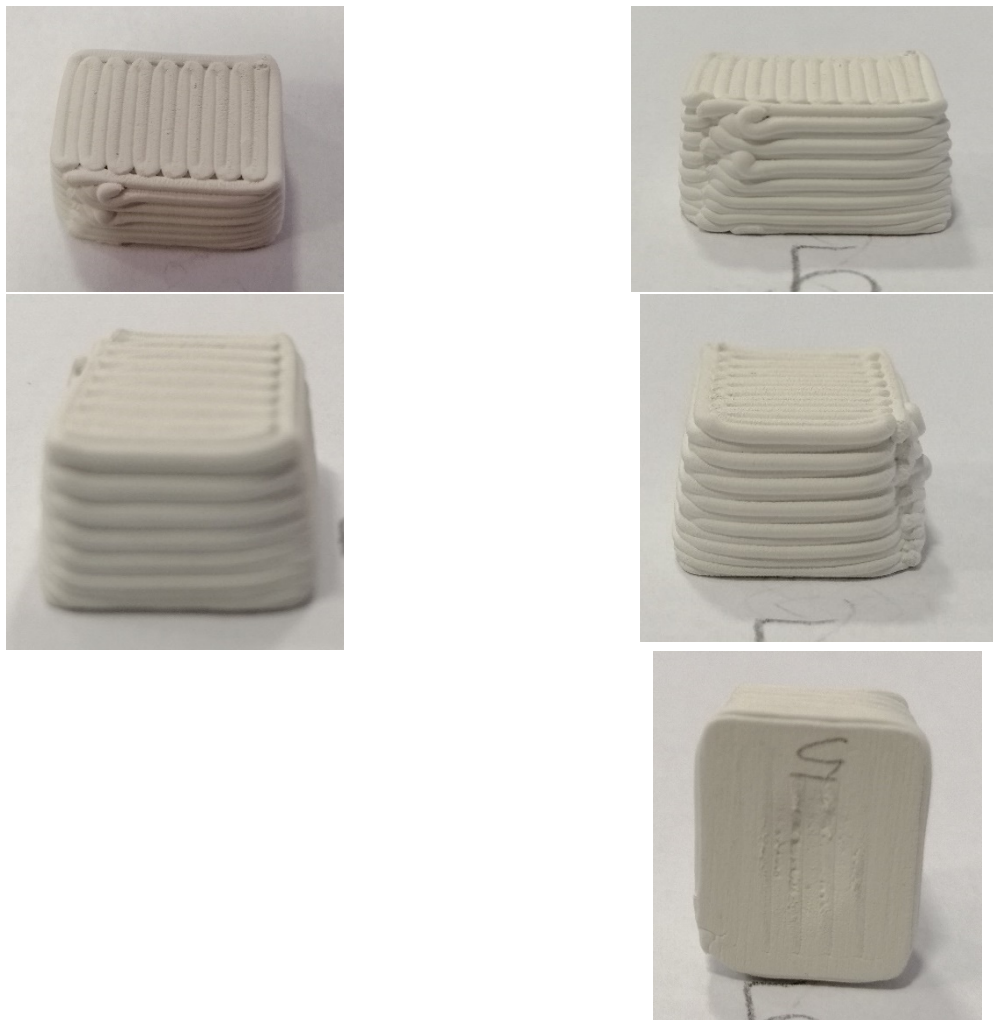


Figura 23. Immagini delle stampe 3D del G-code "005_4.3Block2151ONEwall07" con la pasta di alluminio titanato "HASE 2": campione "Tialite - 005"

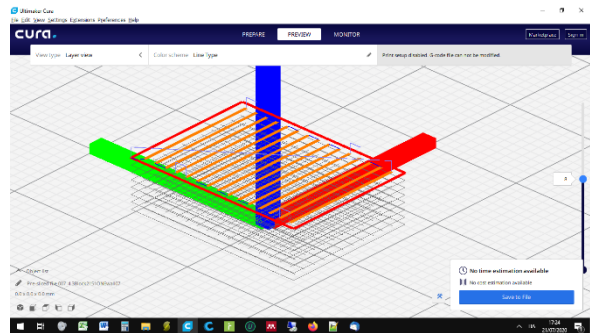
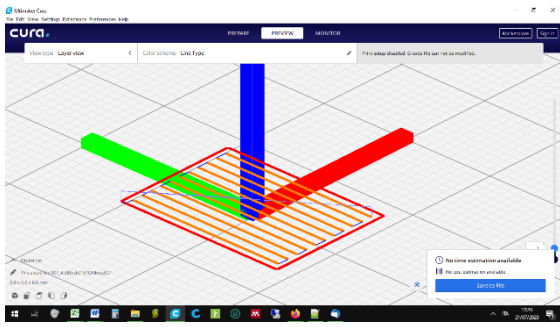


Figura 24. Visualizzazione in CURA 4.3 del G-code "007_4.3Block2151ONEwall07"

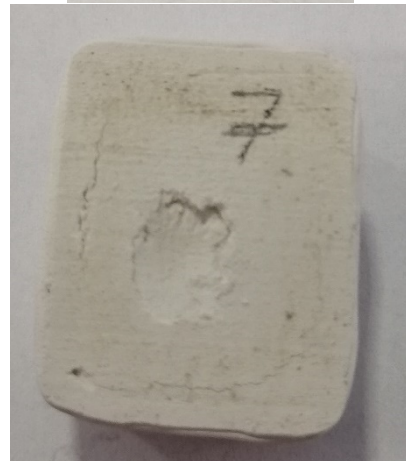


Figura 25. Immagini delle stampe 3D del G-code "007_4.3Block2151ONEwall07" con la pasta di alluminio titanato "HASE 2": campione "Tialite - 007"

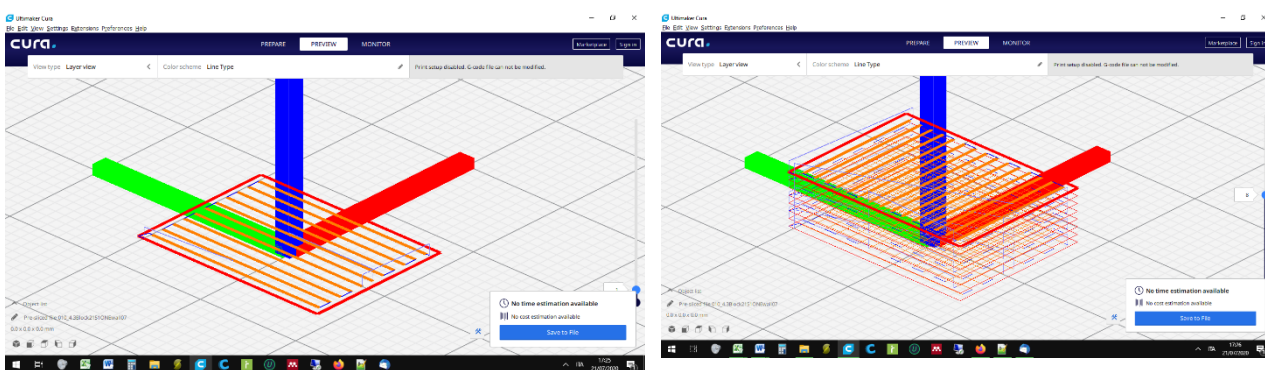


Figura 26. Visualizzazione in CURA 4.3 del G-code "010_4.3Block2151ONEwall07"



Figura 27. Immagini delle stampe 3D del G-code "010_4.3Block2151ONEwall07" con la pasta di alluminio titanato "HASE 2": campione "Tialite - 010"

I provini in verde di alluminio titanato ottenuti, sono stato inoltre forniti come input in LA 4.5, al fine di utilizzarli per la messa a punto dei cicli termici di sinterizzazione (Figura 28).



Figura 28. Campioni di alluminio titanato in verde da stampa 3D LDM (Output LA3.2)

Come osservabile anche a livello macroscopico in Figura 28, i blocchetti risultano di dimensioni irregolari con una trama superficiale tipica dell’LDM. In Figura 29 si riporta lo schema di acquisizione delle dimensioni geometriche acquisite sui blocchetti ottenuti da stampa 3D al fine di valutare i ritiri nelle tre direzioni di stampa: X, Y e Z .

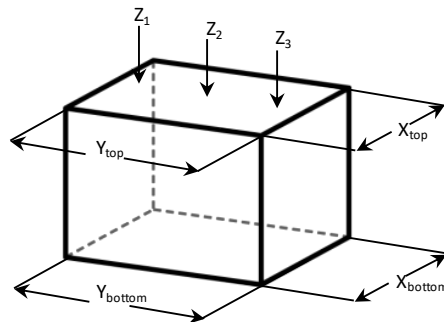


Figura 29. Quote determinate sui campioni di alluminio titanato in verde da stampa 3D LDM

In Tabella 3 sono riportate la densità geometrica in verde media per ogni campione, calcolata dividendo il peso acquisito alla bilancia analitica per il volume medio (a sua volta calcolato dalle medie delle misure delle quote dimensionali); la densità percentuale è stata calcolata rispetto alla densità teorica del materiale, determinata dalla composizione (Figura 1) Al_2O_3 58 wt%, TiO_2 38 wt% and SiO_2 3 wt% e corrispondente ad una densità teorica media calcolata di 4,00 g/cm³.

Tabella 3. Densità calcolata dell'alluminio titanato da stampa 3D LDM

Campione in verde	Densità geometrica	Densità
	g/cm ³	%
001	2,0	50
002	2,0	49
005	1,9	49
007	2,0	49
010	2,0	51
011	2,0	51
media	2,0 ± 0,1	50 ± 1

Rispetto agli obiettivi quantitativi che ci si era posti in fase di proposta progettuale è stata quindi ottenuta una densità in verde superiore al 40% rispetto alla densità teorica.

2.3 Preparazione dei provini ceramici in verde da stampa LDM

2.3.1 Preparazione del job di stampa 3D

La progettazione dei campioni da realizzare in verde è stata definita all'interno delle attività svolte in LA 4.5 che come output ha fornito il disegno CAD riportato in Figura 29, di una piastra da realizzare in verde di dimensioni 61x53x15 mm³. La progettazione ha tenuto conto del numero di 16 provini da realizzare secondo la normativa UNI-EN 483-1 mediante lavorazione meccanica, della necessaria quota di sovrmateriale per effettuare le operazioni di taglio con utensile e di finitura superficiale e del ritiro di sinterizzazione, anch'esso determinato sperimentalmente in LA 4.5.

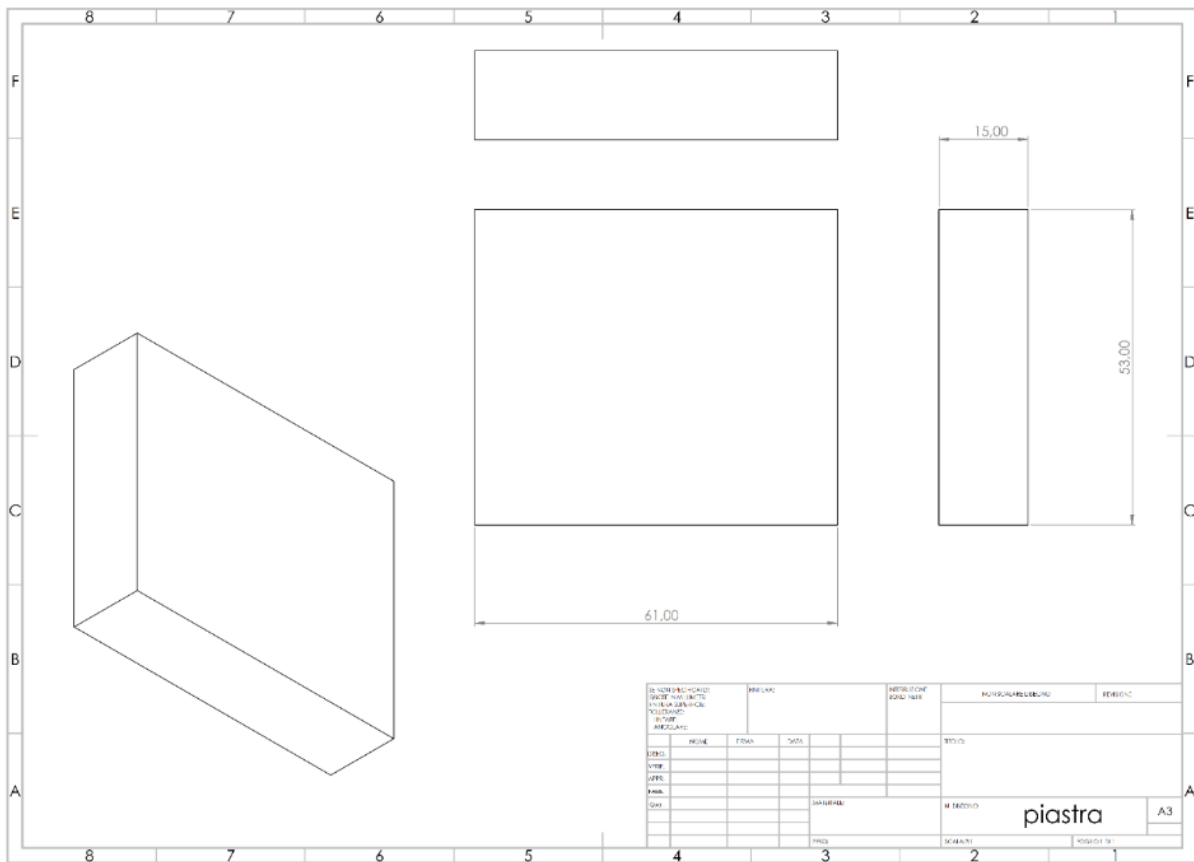


Figura 30. Disegno CAD della piastra di tialite per la stampa 3D LDM progettato in LA4.5 ad input di LA3.2

Sulla base del disegno CAD di Figura 30 si è proceduto alla realizzazione del job di lavoro per la stampante 3D, che in base ai risultati ottenuti dalla sperimentazione precedentemente condotta e riportata al paragrafo 2.2 del presente rapporto tecnico, ha portato ad applicare i parametri di slicing sul software Ultimaker Cura ver 4.3 riportati in Tabella 4.

Tabella 4. Parametri impostati in Cura 4.3 per lo slicing e la generazione del G-code per la stampa della piastra

Parametro di slicing	Valore impostato
<i>dimensione dell'ugello</i>	1.2 mm
<i>altezza dello strato</i>	0.7 mm
<i>altezza dello strato iniziale</i>	0.7 mm
<i>numero delle linee perimetrali</i>	1
<i>riempimento</i>	100%
<i>configurazione riempimento</i>	linee
<i>direzione delle linee di riempimento</i>	[0,90]
<i>stampa prima il perimetro del riempimento</i>	SI
<i>flusso del materiale</i>	100%
<i>velocità di stampa</i>	30 mm/s (modificata in display stampante "Velocità": impostata al 10%)
<i>velocità stampa pareti</i>	15 mm/s (modificata di conseguenza alla modifica precedente in display stampante "Velocità": impostata al 10%)

Lo slicing della piastra ottenuto, corrispondente al file G-CODE denominato "piastra53x61x15.gcode", è visualizzato in Figura 31 ed è stato caricato sul software esecutivo della stampante Delta 40100 Clay – WASP per la realizzazione della piastra in verde di alluminio titanato.

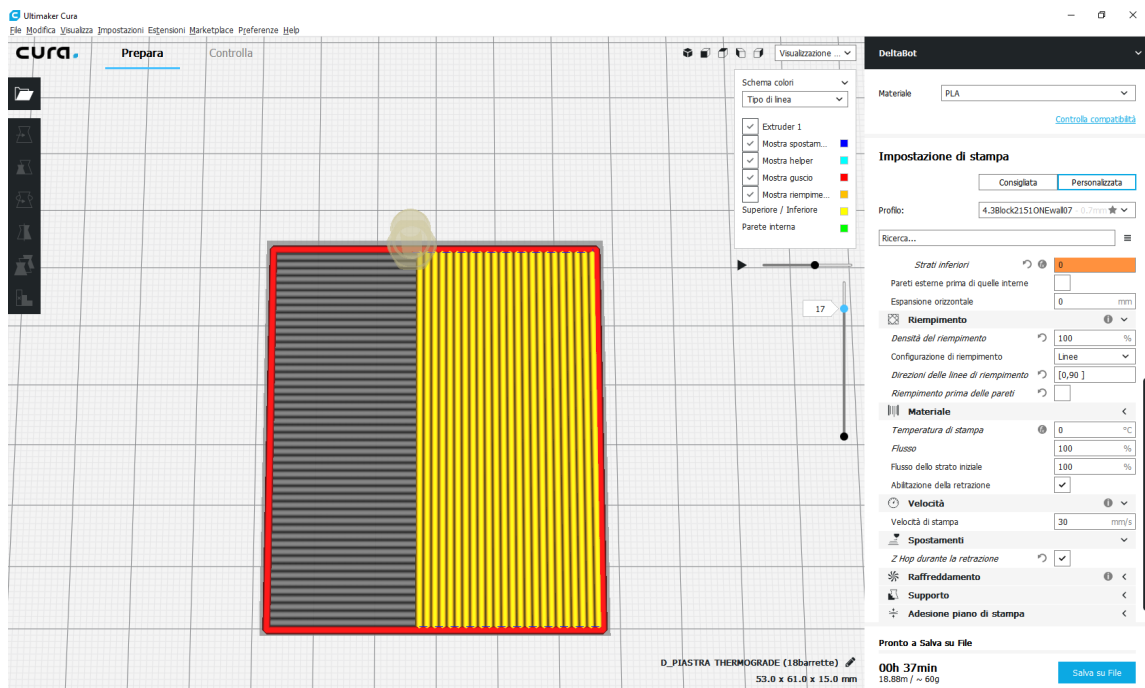


Figura 31. Vista dello slicing della piastra 53x61x15 mm³ su software Ultimaker Cura

2.3.2 Preparazione della pasta ceramica per la realizzazione dei provini in verde

Sulla base del disegno della piastra da realizzare (Figura 30) è stata definita la quantità necessaria di pasta "HASE 2" alla sua realizzazione mediante formatura da stampa 3D LDM. La preparazione della pasta "HASE 2" è stata effettuata secondo la formulazione messa a punto sperimentalmente e descritta al paragrafo 2.2.1 del presente rapporto tecnico.

Nello specifico, è stata preparata la quantità di pasta ceramica stampabile idonea alla realizzazione della piastra ($61 \times 53 \times 15 \text{ mm}^3$) di alluminio titanato e corrispondente a circa 140 g di pasta "HASE 2" (Figura 32). Per la realizzazione del quantitativo di pasta è stato necessario preparare due distinti batch di pasta in planetary ball milling da 65 g di polvere l'uno.

La quantità di pasta necessaria è stata determinata sulla base della quantità utilizzata per la stampa di un blocchetto da $2 \times 1,5 \times 1 \text{ cm}^3$ che mediamente richiedeva 8,8 g di pasta. La densità sperimentalmente determinata per la pasta, pesando un volume noto risultava essere di $2,4 \text{ g/cm}^3$.



Figura 32. Pasta ceramica sperimentale "HASE 2" preparata per la stampa dell'alluminio titanato in verde

2.3.3 Stampa 3D LDM della pasta ceramica per la realizzazione dei provini in verde

Applicando quindi il job di lavoro in G-CODE generato dallo slicing riportato in Figura 30, ed impiegando come alimentazione la pasta ceramica di alluminio titanato appositamente preparata (Figura 31) è stato possibile procedere alla formatura in verde della piastra ceramica in verde di alluminio titanato. È stata utilizzata la stampante Delta 40100 Clay – WASP (Figura 14) con la configurazione della cartuccia da 5L per il contenimento dell'alimentazione. La pressione impostata sulla macchina era compresa nell'intervallo 5 - 6 bar. Si osserva che durante la fase di stampa si è provveduto ad "aggiustare" la velocità preimpostata riducendola al 10% (del valore presente nel G-CODE e quindi impostato nel software di slicing) intervenendo sul display di macchina. Tali modifiche si sono rese necessarie al fine di avere l'estrusione e la deposizione di un filo omogeneo: velocità troppo elevate generavano fratture del filo mentre velocità troppo basse comportavano un eccesso di materiale.

Settati i parametri di macchina, la stampa è proceduta ininterrottamente fino al completamento del job di lavoro, ottenendo quindi la piastra di alluminio titanato in verde. Nelle immagini riportate in Figura 33 sono riportate alcune fasi intermedie di stampa, mentre in Figura 34 si riporta la piastra in verde di alluminio titanato completa, output della LA 3.2 e input della LA 4.5.

Le fasi successive dei trattamenti termici fino alla sinterizzazione del materiale e il prodotto delle lavorazioni meccaniche condotte presso una officina esterna per la generazione dei provini con le caratteristiche idonee agli standard previsti, sono riportate nel rapporto tecnico della LA 4.5.

La piastra di alluminio titanato stampata in verde appare omogenea ed è evidente la tessitura tipica della stampa 3D ad estrusione sia in superficie che lateralmente.

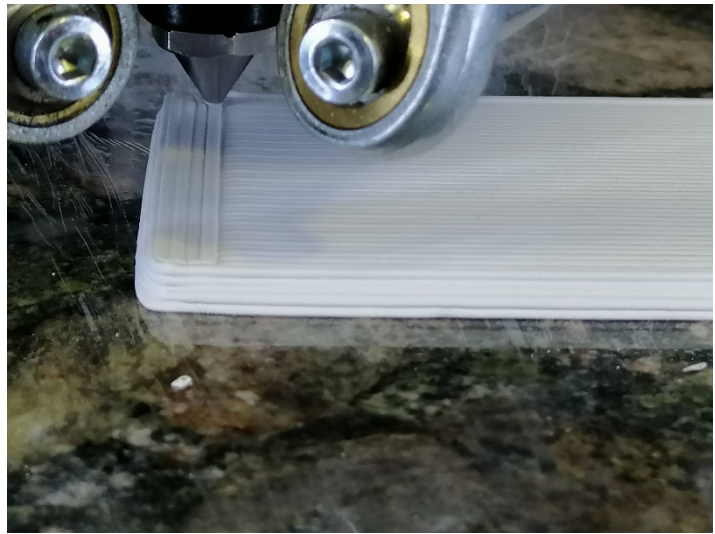


Figura 33. Immagini acquisite durante la stampa LDM della pasta di alluminio titanato

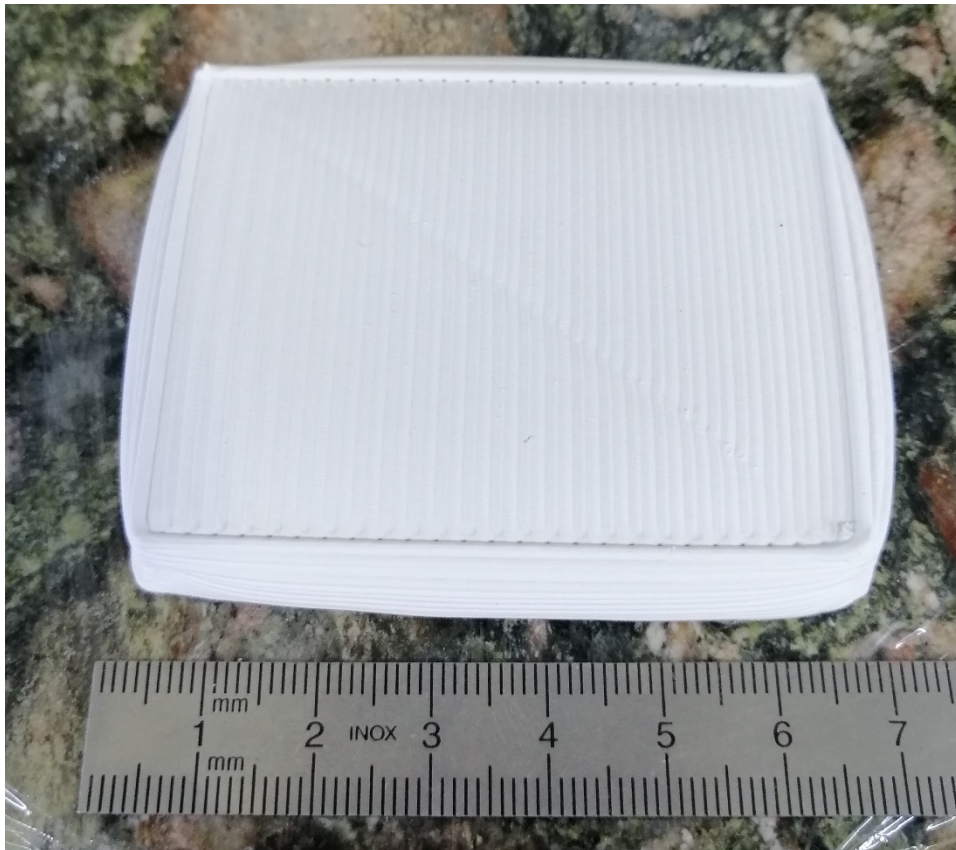


Figura 34. Piastra di alluminio titanato in verde (Output di LA3.2)

2.4 Selezione e acquisizione dei materiali metallici e dei componenti della miscela legante da utilizzare per lo sviluppo dei compositi

Uno degli obiettivi della presente annualità è lo sviluppo di alcune composizioni metallo/legante con caratteristiche idonee per l'utilizzo come materiali di apporto per la nuova tecnologia di stampa ADAM/BDM. Durante il primo anno di attività è stato condotto uno studio che ha portato a individuare alcuni materiali già utilizzati per i processi tradizionali di stampa metallica e ad evidenziarne le caratteristiche vantaggiose e le criticità rispetto all'utilizzo in forma composita. In base alle evidenze riscontrate allo stato dell'arte e alle competenze pregresse di ENEA nello sviluppo di compositi metallo/polimero, sono stati definiti alcuni criteri di selezione e sono stati individuati alcuni tipi di materiali come maggiormente adatti per avviare lo sviluppo di nuovi compositi per la stampa di tipo ADAM/BDM mediante processi non proprietari. Poiché i risultati di tale selezione costituiscono il punto di partenza delle attività della presente annualità, si ritiene utile riportarli qui nella seguente Tabella 5 riassuntiva.

Tabella 5. Materiali e requisiti selezionati per lo sviluppo di compositi da processi non proprietari da utilizzare come apporto per stampa metallica di tipo ADAM/BDM.

Criterio di scelta		
Tipo di Metallo	Acciaio inossidabile	- Metallo più usato nelle applicazioni di stampa - Ampia scelta combinazioni proprietà chimiche/morfologiche
	Acciaio 17-4 PH	- Tipo di acciaio più utilizzato nel MIM - Disponibilità di materiale commerciale per stampa ADAM
Requisiti chimici	Polvere metallica pre-legata	- Limitare problematiche di disomogeneità composizionale
	Elevata purezza Ossigeno 0.1-0.5% Carbonio 0.03-0.07%	- Limitare problematiche nel consolidamento compositi
Requisiti morfologici	Polveri GA/WA *	- Polveri GA sono preferite per forma sferica, alta densità impaccamento, alto carico nei compositi, basso contenuto ossigeno - Polveri WA saranno acquisite per confronto con GA se disponibili a parità di composizione nominale
	D50: 5-15 µm	- Prescindendo da criteri costo (inversamente proporzionali alle dimensioni delle particelle), nei limiti del budget, si preferiscono distribuzioni di dimensioni tra le più piccole disponibili in commercio per limitare disomogeneità ed effetti negativi della superficie
Componenti miscela legante	Polimeri termoplastici	- Preferiti rispetto a polimeri termoindurenti per limitare possibili disomogeneità della miscela metallo/legante dovute a formazione di strutture reticolate
	Polipropilene	- Disponibilità di materiale commerciale per stampa ADAM con legante a base PP
	Polietilene	- Tipicamente usato per la preparazione di <i>feedstock</i> di grado MIM a base di acciaio - da confrontare in alternativa al polipropilene
	Cere paraffiniche	- Tipicamente utilizzate nelle miscele leganti per il punto di fusione inferiore rispetto a quello della componente a catena lunga (PP, PE)
	Acido stearico	- Tipicamente utilizzato come additivi lubrificanti e distaccanti

*I termini GA e WA si riferiscono, rispettivamente, ai processi di atomizzazione a gas e ad acqua per la produzione di polveri metalliche.

Per quanto riguarda la componente metallica, si è stabilito di acquisire in via prioritaria un acciaio di tipo 17-4 PH, di uso consolidato nelle tecnologie di stampa metallica 3D e un acciaio di tipo 316L che, avendo costi più contenuti rispetto al primo, potrà essere utilizzato per eventuali prove preliminari e/o per confronto. Allo scopo è stata condotta un'indagine di mercato interpellando numerosi fornitori di materiali metallici in polvere tra cui, Carlo Erba Reagents S.r.l., Alfa Aesar, Thermo Fisher Scientific., Sigma Aldrich, Titolchimica spa, Metalpine GmbH, Atomising Ltd, EOS GmbH, Sigma-Aldrich KGaA. Alle ditte è stata inviata una richiesta di offerta per acciaio 17-4PH e altri tipi di acciaio quali 316L (per i suddetti motivi), e gli acciai H13 e A2 che sono tipicamente utilizzati per la fabbricazione di utensili e per i quali sono già disponibili campioni commerciali di riferimento. Alle ditte è stato richiesto di fornire tali materiali con il più elevato grado di purezza disponibile e con differenti caratteristiche morfologiche, in particolare diverse dimensioni delle particelle (D50 5-15 µm, 20-30 µm e 30-40 µm), forma sferica ottenuta via gas-atomizzazione (GA), forma irregolare ottenuta via atomizzazione ad acqua (WA), così come stabilito in fase di definizione dei requisiti. È stata chiesta una quotazione dei diversi materiali in funzione della quantità minima disponibile, ipotizzando l'acquisizione massima di 20kg di metallo. Tra le ditte interpellate, le seguenti ditte Carlo Erba Reagents S.r.l., Alfa Aesar, Thermo Fisher Scientific., Sigma Aldrich e Titolchimica spa hanno risposto dichiarando di non avere disponibilità dei metalli con le caratteristiche richieste e di non poter soddisfare la richiesta. La ditta Metalpine GmbH ha risposto dichiarando che al momento avevano disponibile solo l'acciaio 17-4PH in stock in quantità minima dei 1.000 kg, mentre per gli altri tipi di acciaio, alcuni erano in fase di produzione e altri non erano affatto disponibili. Con la Metalpine ci sono stati alcuni scambi per valutare la possibilità da parte loro di fornire alcuni materiali di interesse a diversa morfologia e in quantità adeguate ai nostri scopi di ricerca ma le tempistiche minime necessarie per la fornitura non sono risultate idonee. La ditta Atomising Ltd, anch'essa come Metalpine, è un produttore su vasta scala di metalli per Additive Manufacturing ma non ha risposto alla richiesta. Tra quelle interpellate l'unica ditta che è stata individuata come disponibile alla vendita un tipo di acciaio 17-4PH è la EOS GmbH, la cui rappresentanza italiana ha risposto prontamente quotando il materiale nelle quantità di interesse. Un altro tipo di acciaio inossidabile, il 316L è stato acquisito dalla ditta Sigma Aldrich - Merck KGaA in forma di due batch in polvere caratterizzati da differenti distribuzione dimensionale, rispettivamente. In Tabella 6 sono riportati i materiali metallici acquisiti e le rispettive caratteristiche nominali, come dichiarate dai fornitore.

Tabella 6. Elenco dei metalli in forma di polvere acquisiti per lo sviluppo di compositi metallo/legante per stampa metallica.

metallo	produttore	quantità (kg)	caratteristiche nominali
Stainless Steel 17-4PH	EOS	20	Polvere distribuzione delle dimensioni: D50: 36-44 µm n.o particelle d >53 µm: max 6.0 wt.-% n.o particelle d > 63 µm: max 1.0 wt.-% Densità: apparente media 3.83 g/cm ³ tap media 4.7 g/cm ³
Stainless Steel - AISI 316 alloy FeCr18Ni10Mo3	Good Fellow	1	Polvere diametro massimo particelle 45 µm
		1	Polvere diametro massimo particelle 150 µm

La preparazione delle miscele leganti per lo sviluppo dei compositi ad alto carico metallico con caratteristiche idonee alla stampa metallica prevede l'utilizzo di una serie di componenti. Tra queste, essendo la componente maggioritaria costituita da polimeri a catena lunga, si ritiene opportuno acquisire alcune poliolefine tipicamente utilizzate per la preparazione di materiale di apporto alla stampa. Specificatamente,

come definito in fase di selezione (vedi Tabella 5), si intende acquisire due tipi di polimero il propilene (PP) e il politene (PE). In particolare, per confrontare miscele leganti aventi differenti caratteristiche reologiche, si ritiene di acquisire diversi tipi di polipropilene nelle forme di omopolimero, copolimero a blocchi e copolimero random aventi differente grado di fluidità e di due tipi di politene a bassa e alta densità, rispettivamente. Allo scopo è stata svolta un'indagine di mercato e sono stati valutati materiali disponibili in commercio e prodotti dai principali produttori di plastiche, tra cui Versalis, Lyondell Basell e BASF. Tra questi, la Lyondell Basell è risultata in grado di fornire sia polipropilene sia politene con una ampia gamma di caratteristiche differenziate, in particolare un'ampia varietà di gradi di viscosità e pertanto si è ritenuto più efficace e opportuno acquisire i materiali prodotti da questi. I materiali individuati sono polimeri di tipo commerciale prodotti dalla Lyondell Basell e disponibili in forma di granuli o polveri (solo alcuni tipi sono disponibili in polvere). I materiali vanno acquisiti in quantità idonea allo sviluppo dei provini metallo/legante come previsto dal programma delle attività progettuali. Benché la quantità necessaria per realizzare una prima matrice di prove con differenti tipi di miscele leganti potrebbe essere inferiore, considerando le necessità successive che porteranno ad un eventuale scale-up del processo di preparazione dei compositi e considerando che si tratta di plastiche di tipo commerciale (a costo relativamente ridotto e disponibili in confezionamento minimo da 25kg), si opta necessariamente per l'acquisizione di un sacco da 25 kg per ogni tipo di polimero. Nella seguente Tabella 7 si riporta l'elenco dei polimeri acquisiti.

Tabella 7. Elenco dei polimeri acquistati da Lyondell Basell. Le sigle commerciali identificano univocamente i materiali che sono caratterizzati dalla diversa conformazione delle catene (omopolimero, copolimero a blocchi e random) e dal diverso grado di fluidità. Tutti i materiali sono stati acquisiti in sacchi da 25 kg ciascuno. L'unico materiale disponibile in forma di polvere tra quelli idonei agli scopi è un polipropilene a basso grado di fluidità.

polimero	sigla commerciale	tipo	forma	MFR (g/10min)
polipropilene	MOPLEN EP548R	copolimero	granuli	21*
polipropilene	MOPLEN HF501N	copolimero	polvere	10*
polipropilene	MOPLEN EP240T	copolimero	granuli	48*
polipropilene	MOPLEN EP500V	copolimero	granuli	100*
polipropilene	MOPLEN HP400R	omopolimero	granuli	25*
polipropilene	MOPLEN HP648T	omopolimero	granuli	53*
polipropilene	MOPLEN HP500V	omopolimero	granuli	120*
polipropilene	MOPLEN RP348R	random	granuli	25*
polipropilene	MOPLEN RP348T HP	random	granuli	48*
polipropilene	MOPLEN RP348U	random	granuli	75*
politene	HOSTALEN GC7260	alta densità	granuli	8**
politene	LUPOLEN 1800U	bassa densità	granuli	65**

MFR= Melt Flow Rate misurato secondo la norma ISO 1133-1 a: *230°C/2.16 kg **190°C/2.16 kg

Per la preparazione di miscele leganti, in aggiunta alla componente polimerica a catena lunga, è necessario introdurre minime quantità di additivi tra cui cere e composti con proprietà lubrificanti e distaccanti. In particolare, con lo scopo di confrontare miscele leganti a differente composizione, si acquistano da Sigma Aldrich Merck KGA diversi tipi di cere paraffiniche a diverso punto di fusione e purezza, una cera di tipo carnauba naturale e i lubrificanti come di seguito elencati in Tabella 8.

Tabella 8. Elenco delle cere e dei lubrificanti acquistati da Sigma Aldrich Merck per la preparazione delle miscele leganti. Per le cere paraffiniche è data dal fornitore una indicazione sulla temperatura di fusione (mp).

materiale	caratteristiche nominali
Paraffin wax	mp ≥65 °C (ASTM D 87)
Paraffin wax	mp 58-62 °C (ASTM D 87)
Paraffin wax	mp 53-58 °C (ASTM D 87)
Paraffin wax	purum, quality level 100
Carnauba wax n.1	yellow, refined, quality level 200
Zinc stearate	technical grade
Stearic acid	reagent grade 95%


2.5 Caratterizzazione dei materiali acquisiti per la preparazione dei compositi e dei materiali commerciali di riferimento

I materiali metallici acquisiti per la preparazione dei compositi sono stati caratterizzati mediante microscopia elettronica a scansione (SEM). In figura 35 sono mostrate le immagini ottenute per l'acciaio inossidabile EOS 17-4PH. Si può notare che la polvere EOS è costituita da particelle sferiche di morfologia regolare in quanto ottenute mediante un processo di gas atomizzazione¹. La dimensione delle particelle osservate conferma che si tratta di una distribuzione dimensionale centrata intorno a un diametro di 40 µm come da caratteristiche nominali fornite dal produttore.

In figura 36 sono mostrate le immagini ottenute per l'acciaio inossidabile Good Fellow 316L. La morfologia delle particelle, in questo caso, è molto irregolare e spigolosa, come tipicamente si osserva per le polveri ottenute mediante processi di atomizzazione ad acqua². La distribuzione delle dimensioni delle particelle è molto ampia, risultando tuttavia coerente con le specifiche dichiarate dal produttore (diametro massimo delle particelle pari a 45 µm e 150 µm, rispettivamente). Tale informazione risulta sufficiente agli scopi dell'attività.

In figura 37 sono mostrate le immagini ottenute per il materiale commerciale composito acciaio Inox 17-4 PH utilizzato quale materiale di alimentazione per la stampa metallica mediante il sistema Metal X di Markforged. Tale composito è costituito da un alto carico metallico in una matrice legante a base di polipropilene ed è fornito in forma di filamento avvolto su bobine. Il materiale è stato acquistato durante la precedente annualità come materiale composito di riferimento, nella seguente tabella 9 è riportata la sua composizione nominale.

Tabella 9. Composizione percentuale nominale del composito commerciale a base di acciaio 17-4PH per la stampa metallica mediante tecnologia ADAM di Markforged.

Materiale	Componenti miscela	Contenuto % in peso	Identificatore del prodotto	
Composito Acciaio inox 17-4 PH	Ferro	59.81 - 74.85	(CAS). 7439-89-6 (CE-No.) 231-096-4	
	Cromo	15 - 17.5	(CAS). 7440-47-3 (CE-No.) 231-157-5	
	Nichel	3 - 5	(CAS). 7440-02-0 (CE-No.) 231-111-4 (Numero indice CE) 028-002-00-7	
	Rame	3 - 5	(CAS). 7440-50-8 (CE-No.) 231-159-6	
	Silicio	≤1	(CAS). 7440-21-3 (CE-No.) 231-130-8;240-968-3	
	Polipropilene	2 - 4	(CAS). 9003-07-0 (CE-No.) 618-352-4	
	Cere di paraffina e cere di idrocarburi	2 - 6	(CAS). 8002-74-2 (CE-No.) 232-315-6	

Dall'analisi delle immagini SEM si vede che le particelle metalliche sono di forma sferica regolare, di piccole dimensioni, con una distribuzione dimensionale stretta e distribuite in maniera omogenea all'interno della componente legante che risulta molto altamente caricata. In figura 38 è mostrata la curva di distribuzione delle dimensioni delle particelle per il materiale commerciale a base di 17-4PH. La curva è stata ottenuta

¹ L'atomizzazione a gas è una delle tecniche di produzione di leghe di grado MIM (Metal Injection Moulding) ed è quella che viene preferita quando sono necessari elevati livelli di purezza. In questo processo la vena metallica fusa viene disintegrata da getti di gas (aria, azoto, argon) ad alta pressione con produzione di particelle di polvere con ampia distribuzione delle dimensioni. Essendo la velocità di raffreddamento relativamente bassa (dell'ordine di 10³ °C/s, cioè circa 100 volte inferiore a quella di un processo atomizzazione ad acqua), la forma delle particelle risulta sferica o quasi-sferica.

² Nell'atomizzazione ad acqua la vena metallica fusa viene disintegrata dall'impatto di getti d'acqua a pressione elevata, le particelle che si staccano dalla vena si urtano tra di loro, vengono ripetutamente colpite da altre particelle d'acqua (atomizzazione secondaria), e vengono raccolte sul fondo della camera. Il processo genera particelle di polvere con un'ampia distribuzione granulometrica e l'elevata velocità di raffreddamento (105 °C/s) fa sì che le particelle prodotte siano rugose e di forma irregolare.

dall'analisi di un numero significativo di particelle e mostra una distribuzione stretta di forma lognormale di diametro massimo tra 1 e 1.5 μm e diametro medio circa pari a 2.2 μm .

A titolo di confronto, in figura 39 sono riportate le immagini ottenute per un altro materiale commerciale a base di Acciaio Inox 17-4 PH per la stampa metallica mediante il sistema concorrente Desktop Metal, anche denominato "Bound Metal Deposition" (BMD). In questo caso, il campione è stato ottenuto in minima quantità a titolo gratuito e per scopi di ricerca e non si dispone della composizione nominale completa. La componente metallica invece è nota avere la seguente composizione in percentuale: C (0.07, max), Cr (15.5-17.5), Ni (3-5), Cu (3-5), Mn (1.0, max), Nb+Ta (0.15-0.45), Fe (balance), corrispondente a quella standard. Anche per questo feedstock di stampa il composito è costituito da un alto carico metallico in una matrice legante ma diversamente dal materiale Markforged viene prodotto in forma di barrette cilindriche (cartucce) per alimentare la stampante Desktop Metal. Dall'analisi delle immagini si può notare che le particelle metalliche sono di forma sferica ma molto più irregolari rispetto a quelle del filamento Markforged. Si evidenziano inoltre differenze anche per quanto riguarda il carico di metallo nel composito che risulta inferiore a quello del materiale Markforged e la distribuzione delle dimensioni che risulta più ampia, con valore di diametro medio particellare dell'ordine di 4.7 μm , Figura 40.

Dalle osservazioni effettuate si evidenzia che in entrambe i casi, la frazione fine delle particelle in termini numerici è molto elevata a indicare che per questo tipo di compositi vengono utilizzate le frazioni più fini di polveri metalliche, ottenute mediante processi di atomizzazione, previa setacciatura o separazione, con metodi fisici, delle particelle di dimensioni inferiori ai 40 μm .

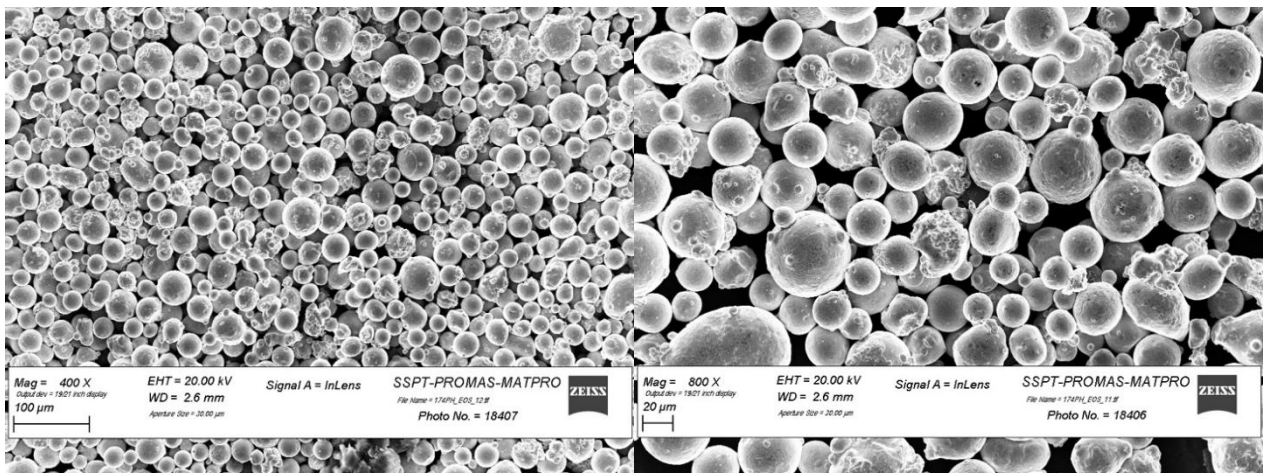


Figura 35. Acciaio inossidabile EOS 17-4PH in forma di polvere: immagini SEM ad alto ingrandimento (destra) e basso ingrandimento (sinistra)

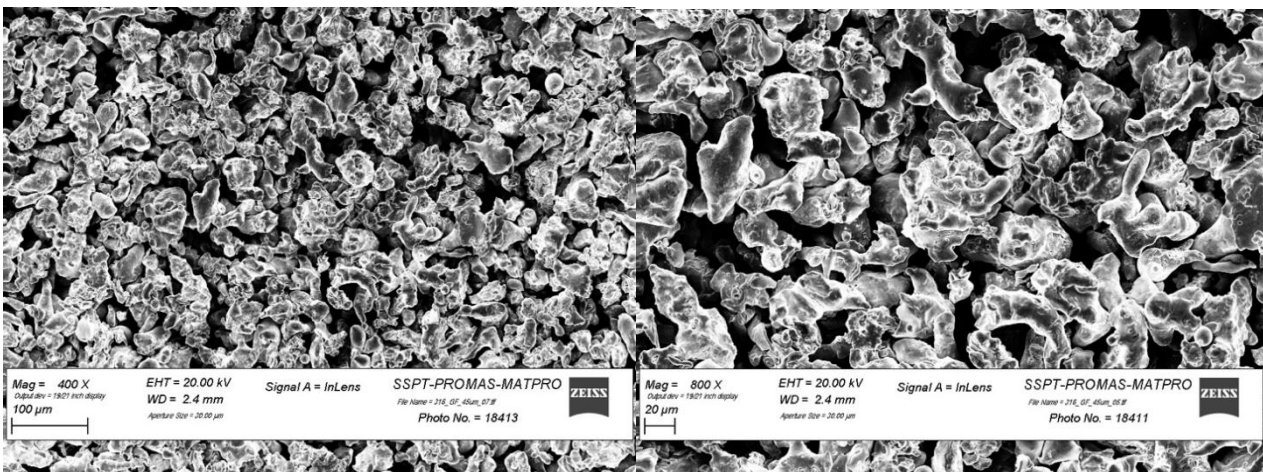


Figura 36. Acciaio inossidabile Good Fellow 316 L in forma di polvere: immagini SEM ad alto ingrandimento (destra) e basso ingrandimento (sinistra)

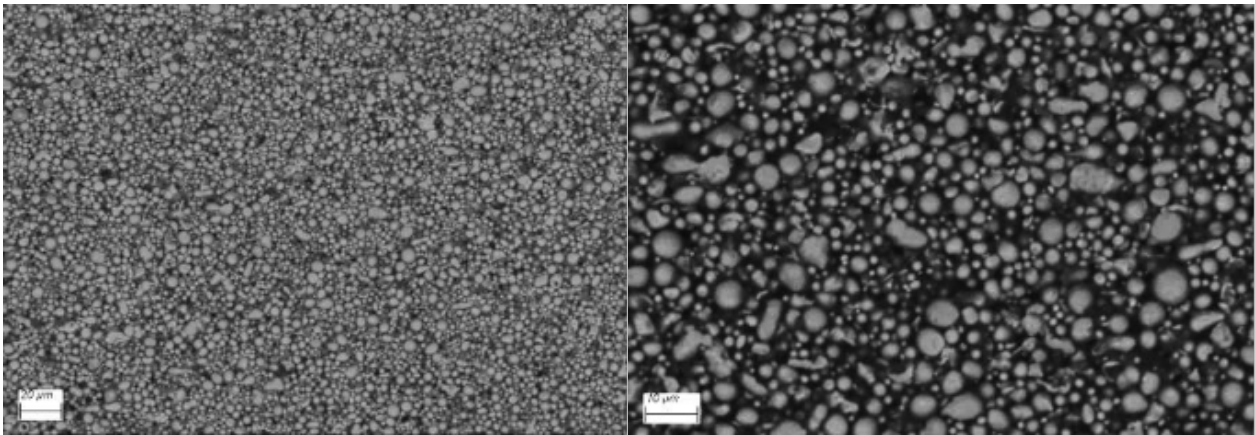


Figura 37. Composito commerciale Markforged a base di Acciaio inossidabile 17-4PH in miscela legante a base di polipropilene: immagini SEM ad alto ingrandimento (destra) e basso ingrandimento (sinistra)

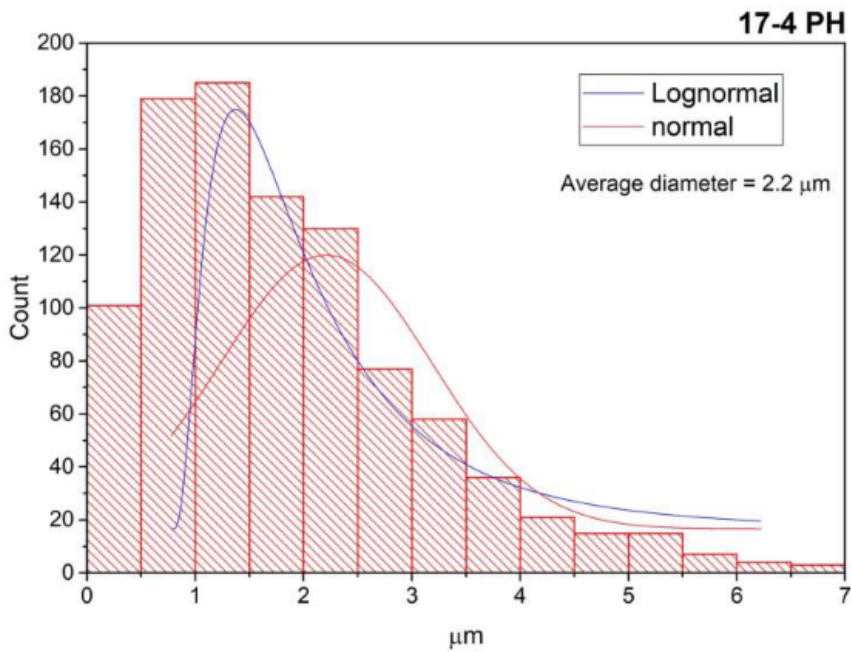


Figura 38. Composito commerciale Markforged a base di Acciaio inossidabile 17-4PH in miscela legante a base di polipropilene: analisi della distribuzione dimensionale delle particelle metalliche

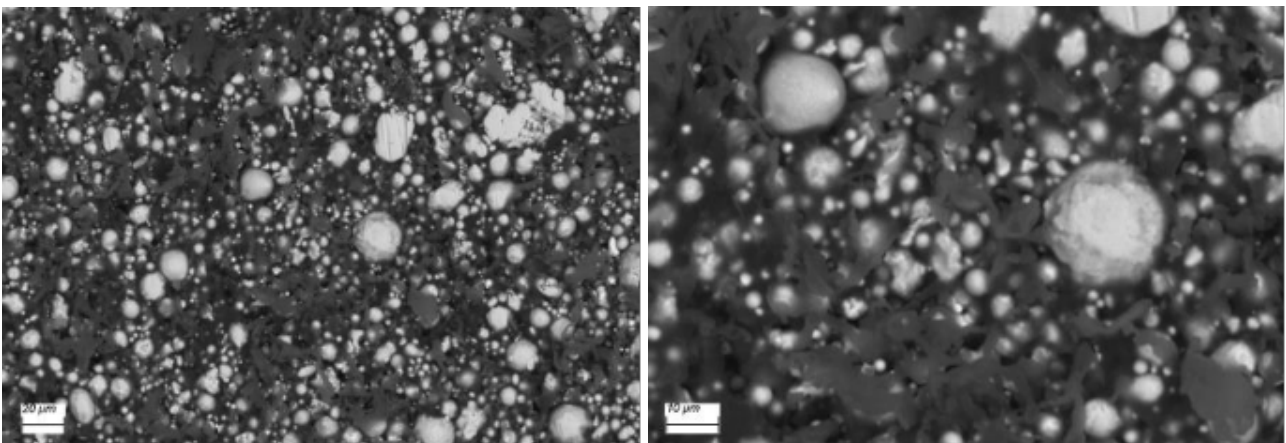


Figura 39. Composito commerciale Desktop Metal a base di Acciaio inossidabile 17-4PH in miscela legante: immagini SEM ad alto ingrandimento (destra) e basso ingrandimento (sinistra)

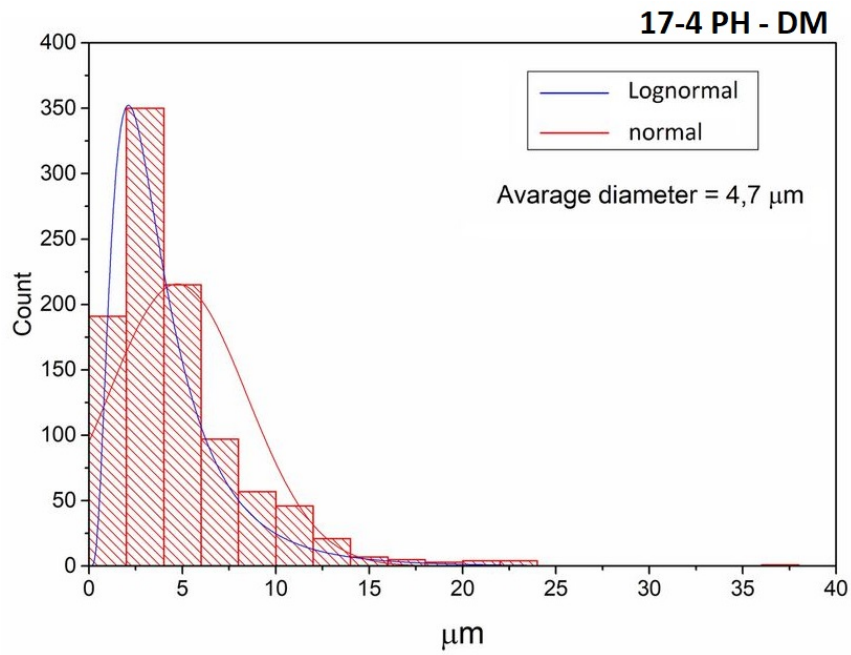


Figura 40: Composito commerciale Desktop Metal a base di Acciaio inossidabile 17-4PH in miscela legante non nota: analisi della distribuzione dimensionale delle particelle metalliche.

2.6 Definizione dell'approccio sperimentale per la realizzazione di composizioni metallo legante a base acciaio

Approccio

Per la preparazione di una miscela metallo/legante le principali sfide tecnologiche riguardano la possibilità di miscelare uniformemente i componenti del sistema legante (polimero, cera, additivi) e ottenere un rivestimento uniforme di legante sulla superficie delle particelle metalliche evitando al contempo la formazione di agglomerati di polvere e la segregazione di frazioni sia della componente metallica sia del legante. I principali fattori che influiscono sul comportamento di una tale miscela sono la distribuzione dimensionale e la morfologia delle particelle metalliche e le proprietà del legante. Infatti, nel caso di particelle con una distribuzione delle dimensioni ampia, le particelle più piccole tenderanno a occupare gli spazi interstiziali tra le particelle più grandi e come conseguenza si potrà avere un certo grado di segregazione della polvere metallica. Il fenomeno della segregazione può essere limitato preferendo particelle di piccole dimensioni con distribuzioni delle dimensioni strette e leganti con alta viscosità. L'aggiunta di cera e additivi lubrificanti e distaccanti pure contribuisce a ridurre la segregazione e consente di ottenere miscele ad alto caricamento di metallo.

Una delle tecniche di elezione per ottenere compositi polimero-metallici particellati è l'estrusione in apparati bivate, un metodo in grado di effettuare una miscelazione meccanica in temperatura molto efficiente e con un alto rendimento. La tecnica è stata già utilizzata con successo anche nel laboratorio ENEA, dove sono stati prodotti diversi tipi di compositi caricati. La preparazione di una certa varietà di composizioni da testare e valutare come nel caso in specie comporta, tuttavia, la disponibilità di una piccola apparecchiatura adatta allo scopo e in grado di processare quantità minime di materiale, dell'ordine poche decine di grammi e non a disposizione del laboratorio. Per sopperire a tale limitazione si intende operare secondo una modalità di miscelazione a freddo a partire da materiali in polvere, seguita da consolidamento in forma mediante pressatura a caldo, secondo un procedimento già operato con successo in attività precedenti [18]. Le varie fasi del processo saranno monitorate mediante indagini di microscopia elettronica per valutazioni in termini di dispersione della carica metallica, omogeneità, presenza di agglomerati. Utilizzando le modalità descritte nel seguito sarà quindi possibile ottenere provini consolidati, che saranno infine sottoposti al trattamento pre-sinterizzazione di lavaggio in solvente (debinding). Essendo tali fasi proprie della tecnologia ADAM/BDM, le prove saranno effettuate utilizzando le attrezzature del sistema Metal X installato in ENEA. I risultati saranno quindi confrontati con quelli provenienti da analoghi provini ottenuti a partire da materiali commerciali. Allo scopo, è stata definita una procedura operativa suddivisa in 3 step successivi, secondo lo schema riportato in Tabella 10. In dettaglio:

Step 1 - Ottimizzazione del contenuto in metallo

Il primo passo per la preparazione di una miscela metallo/legante che abbia caratteristiche idonee all'utilizzo per la stampa metallica consiste nel realizzare alcune composizioni che approssimino per contenuto quello dell'analogo commerciale di riferimento. In una fase preliminare dello sviluppo, l'obiettivo è ottenere un composito con il maggior carico metallico possibile, quanto più prossimo a un valore dell'ordine del 60% in volume, nel quale le particelle siano disperse in modo omogeneo e siano limitati al massimo i fenomeni di segregazione particellare. La componente metallica è stata già fissata in base alle considerazioni illustrate nei precedenti paragrafi (compresa la semplice possibilità di approvvigionamento), ed è costituita dall'acciaio inossidabile 17-4PH acquisito da EOS e avente le caratteristiche morfologiche e dimensionali analizzate e descritte sopra. La miscela legante deve essere costituita da un polimero a catena più o meno lunga, da una cera sintetica o naturale e da uno o più additivi con funzione lubrificante.

Vale la pena di ricordare qui solo brevemente che il legante ha una funzione cruciale nelle varie fasi per la realizzazione di una parte metallica mediante AM: infatti, le parti stampate con questo tipo di legante sono relativamente facili da modellare, la fase di debinding richiede un processo di riscaldamento molto accurato

di una certa durata (12-24 ore) per creare una rete di porosità interconnessa, attraverso la quale il rimanente legante può facilmente evaporare senza compromettere la forma della parte.

Considerata la varietà di polimeri di cui ci si è approvigionati, in prima istanza si fissa come componente polimerica a catena lunga il polipropilene, già utilizzato nell'analogo commerciale di confronto. Poiché le caratteristiche reologiche di partenza della componente legante del materiale commerciale non sono note, tra i vari tipi di polipropilene disponibili (vedi tabella 7), si fissa l'omopolimero con il più basso grado di fluidità e cioè il PP400R. Il corrispondente grado di viscosità del materiale, una volta miscelato con gli altri componenti, è uno dei parametri in grado di contribuire a limitare fenomeni di segregazione nelle successive fasi fino al consolidamento. Tale polimero è disponibile in forma di granuli e preliminarmente al processo di compounding sarà ridotto in polvere come descritto nel seguito di questo paragrafo.

Alla miscela legante si aggiunge una cera paraffinica (vedi tabella 8), anche questa presente nella composizione nominale del materiale commerciale. In prima approssimazione si sceglie quella a maggior grado di purezza per limitare eventuali problematiche dovute a impurezze contenute. La miscela legante costituita da polipropilene e cera può essere formulata in differenti proporzioni con l'aggiunta di componenti lubrificanti. Considerando che la composizione nominale del composito commerciale prevede un contenuto percentuale di polipropilene pari a 2-4 e un contenuto di cera pari a 2-6, in prima istanza si sceglie un rapporto medio tra tali valori e corrispondente a polipropilene/cera : 3/4.³ A tale miscela si aggiunge una piccola aliquota, dell'ordine dell'1%, di acido stearico come lubrificante. L'aggiunta di cera (e in misura minima di acido stearico) è essenziale nel determinare le caratteristiche reologiche complessive della componente organica rispetto a quelle del solo polipropilene. Tali caratteristiche risulteranno derivanti non solo dall'interazione delle diverse reologie dei due materiali (polipropilene e cera) alla temperatura di processo, ma anche dalle interazioni chimico-fisiche che si verranno a stabilire tra gli stessi. Nella fase di consolidamento termico sarà importante il comportamento complessivo della matrice polimerica, la quale dovrà da una parte permettere il movimento delle particelle fino al massimo impaccamento, ma dall'altra agire anche in modalità tale da ostacolarne la segregazione. La presenza del prodotto paraffinico, infine, risulta essenziale nella verifica della successiva fase di debinding, dato che la dissoluzione della componente organica avviene necessariamente in maniera rilevante a partire proprio da questa che è la parte più solubile. Utilizzando la miscela legante così composta, si procederà alla preparazione di una serie di composizioni metallo/legante, contenenti un volume di carica metallica pari a 50, 52.5, 55, 57.5 e 60%, rispettivamente. I compositi ottenuti saranno caratterizzati per valutare il livello e la qualità di dispersione delle particelle metalliche nella matrice, l'eventuale presenza di agglomerati di particelle e l'omogeneità del composito. Le prove di caratterizzazione consisteranno in analisi di microscopia elettronica SEM effettuate sia sulle miscele in polvere sia su più sezioni di provini consolidati in forma mediante pressatura a caldo. Le informazioni ricavate forniranno indicazioni anche sui parametri di processo utilizzati, che potranno eventualmente essere modificati preparando nuovamente le composizioni al variare di parametri quali i tempi di miscelazione, tempo, temperatura e pressione di consolidamento dei compositi in modo da migliorare l'omogeneità dei provini finali. Infine i provini saranno sottoposti a un ciclo di debinding e caratterizzati per la valutazione della perdita in peso e della ritenuta di forma e dimensioni geometriche. L'output di questa fase consisterà nell'ottimizzazione della composizione in termini di massimo carico di metallo e affinamento delle condizioni di processo.

Step 2 - Testing della componente polimerica

Il ruolo della componente polimerica è la ritenzione della forma del campione in fuoriuscita dalla stampa (verde) e sottoposto al successivo lavaggio. Infatti, dopo il debinding le particelle metalliche sono tenute insieme dalla residua frazione polimerica non estratta dal solvente. Per tale motivo si ritiene opportuno valutare gli effetti di differenti viscosità e conformazioni rispetto alla proprietà descritta.

³ Per la preparazione delle miscele nelle varie composizioni si utilizzerà l'approccio descritto nel seguito di questo paragrafo.

Utilizzando la composizione ottimizzata nello step 1, in questa fase si utilizzeranno diverse matrici polimeriche testando i vari tipi di polipropilene disponibili, differenti per caratteristiche chimiche, omopolimero, copolimero a blocchi e random, e differenti gradi di fluidità, come specificato nello step 2 di Tabella 10. I materiali saranno sviluppati nelle condizioni di processo già ottimizzate. Le caratteristiche dei compositi ottenuti, in particolare dei provini consolidati, saranno valutate sia in termini di omogeneità del materiale sia in termini di ritenzione di forma e dimensioni geometriche dopo il debinding. Questa ultima valutazione sarà effettuata per confronto diretto con un analogo provino ottenuto a partire dal materiale commerciale. L'output di questa fase è la selezione della componente polimerica.

Step 3 - Testing della componente cerosa

Il ruolo della componente cerosa è duplice. Grazie alla sua affinità chimica con la componente polimerica, unita alla sua capacità di "bagnare" le particelle metalliche, la cera è in grado di favorire la miscelazione omogenea dei diversi componenti del composito. In aggiunta, per queste sue caratteristiche, si disperde essa stessa in modo omogeneo nel polimero. Durante la fase di debinding il solvente scioglie facilmente la parte cerosa lasciando intatto il network polimerico che funge da scheletro della parte stampata e lavata (brown) pre-sintering. Per tale motivo si ritiene opportuno testare fenomenologicamente diversi tipi di cera rispetto a tali proprietà. Utilizzando la composizione ottimizzata negli step precedenti, in questa fase si utilizzeranno diversi tipi di cere paraffiniche e una cera di tipo naturale. I compositi ottenuti e consolidati saranno sottoposti a un ciclo di debinding per le valutazioni in confronto diretto con analogo provino ottenuto a partire dal materiale commerciale. L'output di questa fase è la selezione della componente cerosa.

I risultati degli step operativi descritti consentiranno di selezionare uno o più compositi da avviare alla successiva fase di sviluppo per la produzione di quantità significative mediante estrusione.

Tabella 10. Schema della procedura per la scelta delle composizioni metallo/legante da testare con lo scopo di avviare la successiva fase di preparazione dei compositi mediante estrusione.

STEP PROCEDURALI PER LA SCELTA DELLE COMPOSIZIONI DA TESTARE PER ESTRUSIONE											
Step 1	Ottimizzazione del contenuto in metallo										Output Contenuto in metallo ottimizzato
	Materiali	Rapporto	Processo	Prodotto	Composizioni	Processo	Prodotto	Processo	Prodotto	Processo	
	PP400 R	3	Miscelazione	Miscela legante	50:50	Compounding	Polveri composite	Consolidamento per stampaggio termico	Provini consolidati	Debinding	
	Parafin Wax	4			47.5:52.5						
					45:55						
					42.5:57.5						
		60:40			Caratterizzazioni		Caratterizzazioni	Caratterizzazioni			
Step 2	Testing della componente polimerica										Output Ottimizzazione polimero
	Materiali	Rapporto	Processo	Prodotto	Composizioni	Processo	Prodotto	Processo	Prodotto	Processo	
	HF501N	3	Miscelazione	Miscela legante	Contenuto ottimizzato nello step 1	Compounding	Polveri composite	Consolidamento per stampaggio termico	Provini consolidati	Debinding	
	HP648T										
	HP500V										
	RP348U										
Parafin Wax	4			Acciaio 17-4 PH			Caratterizzazioni	Caratterizzazioni	Caratterizzazioni		
Step 3	Testing della componente cerosa										Output Scelta componente cerosa
	Materiali	Rapporto	Processo	Prodotto	Composizioni	Processo	Prodotto	Processo	Prodotto	Processo	
	Polipropilene	3	Miscelazione	Miscela legante	Contenuto ottimizzato negli step 1 e 2	Compounding	Polveri composite	Consolidamento per stampaggio termico	Provini consolidati	Debinding	
	Parafin mp>65°C	4									
	Parafin mp 58-62°C										
	Parafin mp 53-58°C										
Carnauba wax			Acciaio 17-4 PH			Caratterizzazioni	Caratterizzazioni	Caratterizzazioni			

Metodologie sperimentali

Trattamento di riduzione in polvere della componente polimerica

Allo scopo di ottimizzare il processo di compounding con la polvere metallica, i polimeri disponibili in forma di granuli saranno preventivamente ridotti in forma di polvere mediante un passaggio in un mulino a coltelli del tipo mostrato in Figura 41.



Figura 41. Mulino a coltelli Pulverizette 14 – Fritsch. Il polimero in forma di granuli viene preliminarmente tenuto in immersione in un dewar (sulla destra nell'immagine) contenente azoto liquido, in questo modo il materiale plastico si infragilisce, il processo di frantumazione in polvere risulta più efficace, si riducono i rischi di degrado dovuti a eccessivo innalzamento locale della temperatura. Il materiale infragilito viene inserito dall'alto nel mulino in rotazione e recuperato nella sacca (sul lato sinistro dell'immagine).

Compounding mediante un metodo di tipo meccanico

In base ai risultati ottenuti mediante l'approccio descritto per la preparazione, caratterizzazione e ottimizzazione di miscele metallo/legante saranno selezionate una o più composizioni da avviare ad una successiva fase di scale up mediante compounding per estrusione. Come accennato in precedenza, infatti, esistono diverse metodologie per la preparazione dei compositi metallo/legante di interesse, e tra questi un approccio molto efficace è basato sulla tecnica di estrusione che risulta un metodo di miscelazione meccanica in temperatura molto efficiente e con un alto rendimento. I sistemi più adeguati alla miscelazione di componenti diversi sono gli estrusori bivate con varie possibili geometrie delle viti. La materia prima viene tranciata e trasportata in avanti da due viti poste in un cilindro riscaldato. Il materiale attraversa tutto il cilindro e all'uscita viene estruso attraverso un ugello, raffreddato e ridotto in pellet. Il processo è continuo e consente la produzione di grandi quantità in un'unica fase di produzione. Presso i laboratori del Centro Ricerche ENEA Casaccia è attualmente disponibile un estrusore bivate corotante da banco in grado di processare lotti di materiale da 0.3-5 kg/ora che successivamente potrà essere convenientemente usato per la fase di scale up del processo di produzione dei compositi secondo le formulazioni ottimizzate sviluppate. In questa fase iniziale, necessariamente date le piccole quantità dei materiali in analisi, la preparazione delle diverse miscele metallo/legante per la definizione di una composizione ottimizzata e con caratteristiche affini a quelle degli analoghi compositi commerciali verrà effettuata utilizzando un metodo di compounding di tipo meccanico potenzialmente adatto per ottenere un rivestimento uniforme di legante sulla superficie delle particelle metalliche e anche adeguato rispetto alle quantità di materiale da trattare. In questa fase della

sperimentazione, infatti, c'è la necessità di preparare una serie di campioni di cui testare, con procedimento di tipo iterativo, le proprietà e ottimizzarne la composizione variando i componenti e le proporzioni relative. Per il compounding sarà utilizzato un sistema denominato gira giare come quello mostrato nella seguente Figura 42.

Il gira giare è costituito da una serie di rulli metallici paralleli che vengono posti in rotazione intorno al loro asse. I materiali da trattare vengono inseriti in apposite giare cilindriche insieme a un certo quantitativo di biglie metalliche. All'interno delle giare appoggiate sui rulli in movimento si innesca un processo di caduta delle biglie dovuto alla rotazione. Gli urti delle biglie tra loro e con la parete della giara forniscono al sistema materiali/biglie una certa quantità di energia meccanica in grado di promuovere il compounding dei componenti della miscela. In particolare, come già verificato da esperienze precedenti per la preparazione di compositi metallo/polimero [19, 20, 21], questo tipo di processo è in grado di promuovere la formazione di un coating polimerico che ricopre la superficie delle particelle metalliche (Figura 43).



Figura 42. Apparato gira giare (Giuliani) utilizzato per la preparazione di miscele metallo/legante a differente composizione

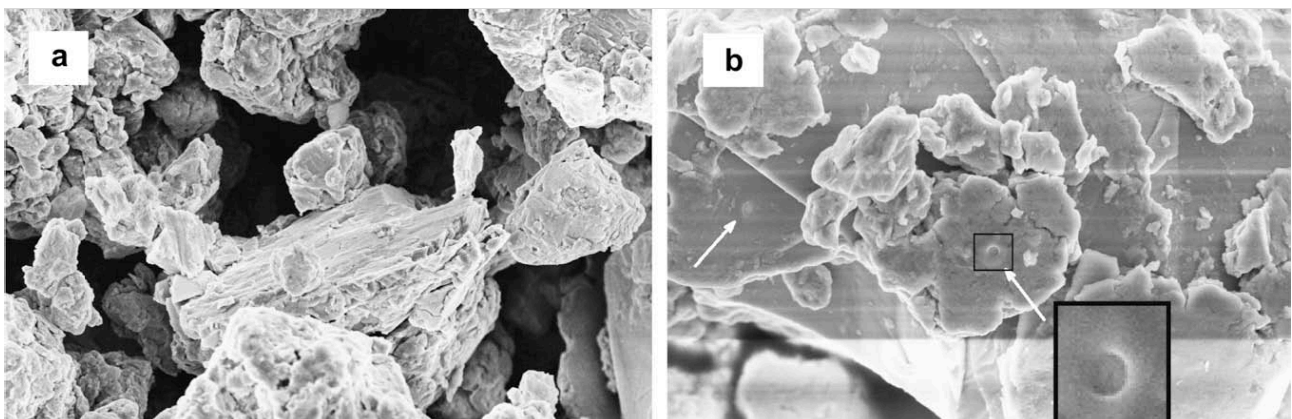


Figura 43. Immagini SEM ottenute per a) una lega metallica di LaNi_5 in polvere e b) un composito LaNi_5 /ABS (polimero Acrilonitrile Butadiene Stirene) ottenuto mediante trattamento mecano chimico in un apparato di tipo gira giare. Nel riquadro un ingrandimento dell'immagine evidenzia l'effetto del fascio di elettroni ad alta energia sulla particella superficie. Il foro sulla superficie conferma l'efficacia del processo di compounding per ottenere un rivestimento polimerico sulla superficie delle particelle metalliche. L'immagine è tratta dalla referenza [18].

In generale, i trattamenti di tipo meccanico e meccano-chimico sono condotti impostando una serie di parametri la cui combinazione ha effetti diversi sulle proprietà del materiale risultante. Tra questi i principali sono il volume di riempimento della giara, il rapporto in peso materiale/biglie, il tipo di biglie (materiale e dimensioni) e il tempo di trattamento. Sulla base delle competenze precedentemente sviluppate, si fissano le condizioni iniziali per la preparazione della prima miscela metallo/polimero come definite nella seguente Tabella 11. Allo scopo di verificare i risultati ottenibili in tali condizioni, alcune prove preliminari saranno effettuate utilizzando l'acciaio di tipo 316L. In particolare, saranno inizialmente preparati e confrontati mediante analisi SEM delle polveri ottenute tre campioni preparati nelle condizioni iniziali definite in Tabella 11 per tempi di macinazione pari a 60 min, 120 min e 180 min, rispettivamente. In base alle evidenze riscontrate per tali campioni di prova, si passerà alla preparazione delle composizioni a base di acciaio 17-4PH a partire dallo step 1 definito in Tabella 10, e per queste si procederà con ulteriori affinamenti.

Tabella 11. Condizioni iniziali di trattamento per la preparazione di compositi metallo/legante mediante compounding meccano chimico in un sistema gira giare.

Condizioni sperimentali di trattamento	Condizioni iniziali
volume riempimento giara	0.30
rapporto materiale/biglie	1/10 in peso
materiale biglie	acciaio inossidabile
diametro biglie	8 mm
velocità di rotazione	60 rpm
tempo di trattamento	60 min

Per limitare fenomeni ossidativi della polvere metallica tutte le fasi di preparazione dei campioni e apertura delle giare in seguito al trattamento di macinazione saranno effettuate in una camera a guanti dedicata, e in atmosfera di gas inerte (azoto).

Per la caratterizzazione delle miscele preparate e dei provini consolidati in forma a partire da queste, saranno sufficienti campioni di piccoli volumi (ad esempio cilindrici di diametro 2 cm e altezza 1 cm); i provini saranno preparati utilizzando la pressa riscaldata descritta nel seguente paragrafo.

2.7 *Allestimento del laboratorio per la manipolazione dei materiali e la preparazione dei campioni.*

Presso il laboratorio MATPRO del CR Casaccia dell'ENEA sono già presenti alcune attrezzature e facilities dedicate alle attività di ricerca e sviluppo di materiali compositi innovativi. Per le attività specifiche del WP3 è stato necessario integrare l'equipaggiamento esistente allestendo un laboratorio dedicato alla manipolazione dei materiali metallici e polimerici di interesse e alla preparazione dei campioni compositi metallo-legante per la stampa metallica.

Per la preparazione di piccoli provini è stata acquisita una pressa riscaldata in grado di consolidare in forma materiali e miscele in polvere previo inserimento in appositi stampi. Infatti, le proprietà chimico-fisiche dei materiali compositi particellari a matrice polimerica dipendono fortemente dalla geometria del sistema particellare, cioè dalle dimensioni e forma delle particelle e dalla loro concentrazione e distribuzione all'interno della fase polimerica. Per la preparazione dei materiali compositi ad alto carico di metallo in forma di provini consolidati è necessario tener conto delle caratteristiche chimico-fisiche dei diversi componenti, in particolare della temperatura a cui è possibile trattare i materiali senza alterazione delle proprietà. Inoltre, anche in funzione dei diversi metodi di preparazione, la miscela composita contiene vuoti e porosità che devono essere ridotti durante il consolidamento in forma. Infine, a seconda del tipo di prove a cui i provini devono essere sottoposti, è necessario realizzare forme con diverse geometrie e dimensioni. In base a quanto esposto e in base all'esperienza precedentemente acquisita per il trattamento e consolidamento di materiali, per lo scopo specifico delle attività in corso, si è ritenuto necessario dotarsi di una pressa meccanica da banco con piatti riscaldati in modo da poter consolidare i materiali mediante trattamento termico sotto pressione. Per tale sistema sono stati individuati e fissati una serie di requisiti minimi tra cui i più rilevanti:

- Forza di chiusura: almeno pari a 12 tonnellate
- Dimensioni piani acciaio: compresa tra 14x14 cm e 16x16 cm
- Apertura piani acciaio: compresa tra 30 e 40 cm
- riscaldamento: di tipo elettrico
- raffreddamento: ad aria/acqua selezionabile
- Temperatura massima di riscaldamento: almeno pari a 300°C
- Controllo temperatura: almeno un regolatore di temperatura digitale per ogni piastra

Sulla base delle specifiche tecniche individuate è stata condotta un'indagine di mercato interpellando alcuni fornitori. Tra i vari sistemi valutati è stata infine individuata e acquisita la pressa meccanica in acciaio Carver Modello CH 4386 mostrata in Figura 44. La pressa Carver è una pressa da banco riscaldata a due colonne che soddisfa tutti i requisiti sopra riportati e presenta -vantaggiosamente- dimensioni e peso relativamente contenuti rispetto alle caratteristiche. In particolare il sistema Carver è dotato della possibilità di raffreddamento misto aria/acqua. Questo costituisce un vantaggio poiché consente di effettuare la prima parte del raffreddamento, a partire da alta temperatura, mediante il flusso di aria in modo tale da evitare la formazione di vapori che potrebbero comportare problematiche di sicurezza indesiderate.

In seguito al collaudo della pressa, è stato messo a punto un protocollo operativo per la preparazione di provini mediante pressatura a caldo in appositi stampi. Alcuni test preliminari sono stati eseguiti per la preparazione di provini in materiale polimerico, specificatamente polietilene in forma di granuli. Allo scopo sono stati utilizzati degli stampi di forma quadrata costituiti da 2 lastre di alluminio, una piena che costituisce la base dello stampo e una con una finestra quadrata che costituisce la parte superiore.

Di seguito è descritto il protocollo operativo utilizzato per la pressatura a caldo del materiale nello stampo.

- Impostare la temperatura delle piastre al valore desiderato (per il PE 190°C)
- Attendere che il valore della temperatura delle due piastre raggiunga il valore settato e resti stabile
- Sollevare la piastra superiore e inserire lo stampo al centro della piastra inferiore.
- Avvicinare il piatto superiore allo stampo e, senza applicare pressione, attendere affinché lo stampo e il materiale si portino alla temperatura delle piastre (compatibilmente con la geometria dello stampo inserire una termocoppia quanto più prossima al materiale nello stampo per verificare la temperatura del materiale)

- Applicare manualmente una pressione dell'ordine di circa 2 tonni, attendere una trentina di secondi e verificare se possibile aumentarla un po' (nel caso in cui il campione non fosse stato completamente fuso). In caso contrario rimuovere la pressione applicata e procedere al raffreddamento dello stampo.
- Impostare la temperatura delle piastre a 25°C.
- Flussare aria compressa nelle piastre.
- Quando la temperatura delle piastre si porta al di sotto di 200°C (per evitare formazione eccessiva di vapore d'acqua), si può flussare l'acqua nelle piastre, aprendo il rubinetto in modo da avere un flusso minimo.
- Quando la temperatura è prossima a quella ambiente, rimuovere lo stampo e staccare il provino.



Figura 44. Pressa isostatica riscaldata modello Carver CH 4386. A destra una immagine relativa alla preparazione di un provino di polietilene utilizzando uno stampo di forma quadrata.

Per effettuare le singole operazioni elementari quali travasi, pesate, preparazione di miscele solide, stoccaggio, etichettatura ecc. è stato individuato e acquisito un kit di materiali consumabili costituito principalmente da contenitori di diversi materiali (acciaio, vetro e plastica), diversa forma e dimensione, spatole, imbuto per lo stoccaggio e il travaso; crogioli in allumina e acciaio per trattamenti termici; barchette usa e getta per pesate e barchette di acciaio per il dosaggio e la preparazione di miscele; mortai di agata di diverse dimensioni per alcuni tipi di miscelazione.

Infine è stata progettata una camera a guanti per la manipolazione di metalli reattivi. La camera a guanti è stata disegnata opportunamente per consentire di svolgere le necessarie operazioni in tempi brevi e compatibili con i volumi in gioco così come definiti in base al set up sperimentale da utilizzare, anche la geometria della camera è stata dimensionata per il suo allestimento integrato nel laboratorio di preparativa.

3 Conclusioni

Sono stati riportati i risultati delle attività sia per la messa a punto della **pasta ceramica per la stampa ad estrusione LDM del ceramico avanzato alluminio titanato** che dei **processi di sviluppo di compositi per la stampa metallica di tipo ADAM/BDM**, come previsto dalla Linea di Attività LA 3.2 – “Materie prime composite basate su cariche metalliche e paste ceramiche per AM: ottimizzazione della preparazione dei materiali”.

I principali risultati raggiunti nel secondo anno di lavoro delle attività sperimentali di **messa a punto della pasta ceramica per la stampa ad estrusione del ceramico avanzato** sono riconducibili ai seguenti punti:

- messa a punto di una pasta ceramica di alluminio titanato con un contenuto solido del 51%wt (compreso nell'intervallo atteso di 35-55%) e con comportamento pseudoplastico in presenza di una soglia di scorrimento;
- caratteristiche reologiche della pasta ceramica idonee alla stampa ad estrusione con tecnica LDM: soglia di scorrimento pari a ca. $613 \text{ Pa}@0,01\text{s}^{-1}$, e quindi compresa nell'intervallo atteso di 100-1000 Pa, e un modulo elastico nella regione viscoelastica lineare di circa $3,8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, e quindi anch'esso compreso nell'intervallo atteso di 10^5 - 10^6 Pa ;
- ottimizzazione dei parametri di slicing e di stampa su provini di piccole dimensioni ($20 \times 15 \times 10 \text{ mm}^3$) con l'impiego della pasta ceramica di alluminio titanato sviluppata e utilizzata come alimentazione per la stampante Delta Clay 40100 – WASP;
- stampa di sei provini di piccole dimensioni ($20 \times 15 \times 10 \text{ mm}^3$) forniti ad input di LA4.5 per la messa a punto dei cicli termici di sinterizzazione del materiale [Output 3.2: provini ceramici in verde da stampa LDM];
- la densità in verde, verificata sui blocchetti, è risultata essere superiore al 40% rispetto alla densità teorica, ed in particolare del $50 \pm 1 \%$;
- preparazione del quantitativo di pasta ceramica necessaria alla formatura in verde da stampa 3D di una piastra di dimensioni da destinarsi alla realizzazione dei provini per la caratterizzazione del materiale prevista in LA 4.5;
- definizione del job di lavoro (G-CODE) e dei parametri di macchina per la stampa della piastra in verde del ceramico avanzato alluminio titanato sulla base del disegno CAD in output di LA 4.5;
- stampa della piastra di dimensioni $61 \times 35 \times 15 \text{ mm}^3$ [Output 3.2: provini ceramici in verde da stampa LDM] da fornire alla LA 4.5 per le successive fasi necessarie alla preparazione del materiale sinterizzato e della realizzazione dei provini secondo le caratteristiche standard richieste dalle normative di caratterizzazione termomeccanica.

L'attività svolta ha dimostrato e confermato la fattibilità di realizzazione di paste ceramiche con proprietà di estrudibilità ed edificabilità idonee alla stampa 3D ad estrusione con la tecnica LDM. L'ulteriore ottimizzazione svolta nella preparativa della pasta ceramica di alluminio titanato ha permesso di migliorare ulteriormente le proprietà raggiunte nel primo anno di lavoro, incrementando ulteriormente il contenuto solido, il modulo elastico e la soglia di scorrimento.

Le prove di stampa 3D nella stampante commerciale hanno dato l'evidenza della stampabilità della pasta sviluppata e permesso l'approfondimento dell'effetto di alcuni parametri di slicing impostati sul software Ultimaker Cura sulla qualità della stampa in verde su provini rettangolari $20 \times 15 \times 10 \text{ mm}^3$.

Da questi risultati è stato quindi possibile procedere ad uno step di scale up dimensionale, fino alla stampa in verde della piastra in alluminio titanato di dimensioni $61 \times 35 \times 15 \text{ mm}^3$, preparando idonei quantitativi di pasta ceramica stampabile.

La piastra in verde di alluminio titanato è stata quindi fornita ad input di LA4.5 in cui, a seguito della messa a punto e applicazione dei cicli termici necessari al consolidamento e sinterizzazione, sono ricavati i provini ceramici destinati alle caratterizzazioni chimico-fisiche, morfologiche, microstrutturali e termomeccaniche, al fine di studiarne il comportamento alla luce dell'applicazione rivolta al miglioramento dell'efficienza, della sostenibilità e della diminuzione dei costi nell'ambito della produzione di energia da biomasse.

Dall'esperienza condotta si evince che la metodologia di preparazione a due step messa a punto per la preparazione della pasta ceramica di alluminio titanato può essere sperimentata anche su altre polveri ceramiche commerciali, col fine di ottimizzare le proprietà finali del materiale sinterizzato.

Le attività hanno inoltre portato ad alcuni risultati utili per la **messa a punto di processi di sviluppo di compositi per la stampa metallica di tipo ADAM/BDM**. In particolare, è stata svolta un'ampia indagine di mercato che ha consentito di selezionare e acquisire un set di materiali metallici e polimerici idonei alla preparazione di miscele metallo/legante. I materiali metallici acquisiti sono stati caratterizzati e le caratteristiche morfologiche e dimensionali sono state confrontate con quelle di alcuni materiali commerciali di riferimento. È stato definito un approccio sperimentale atto alla preparazione di provini polimero-metallici da testare in confronto con analoghi provini ottenuti a partire da materiali commerciali. In particolare, utilizzando i materiali acquisiti sono state individuate alcune composizioni metallo/miscela legante da trattare utilizzando una metodica di compounding meccanico e successivo consolidamento in forma per pressatura a caldo. L'approccio definito permetterà di selezionare una o più composizioni ottimizzate da avviare alla successiva fase di estrusione scalata su quantità significative. Infine, attraverso un'attività di ideazione, progettazione e acquisizione è stato allestito un laboratorio integrato nel centro Enea Casaccia e dedicato alla manipolazione dei materiali metallici e polimerici di interesse e alla preparazione dei campioni compositi metallo-legante per la stampa metallica.

4 Riferimenti bibliografici

1. F. Bezzi, P. Fabbri, E. Leoni, G. Magnani, "Additive Manufacturing Ceramico: Materie prime e paste ceramiche per la stampa 3D", Report RdS/PTR(2019)/181, ENEA
2. A. Strafella, P. Fabbri, F. Bezzi, M. Scafé, G. Magnani, "Additive Manufacturing Ceramico: Analisi preliminare del processo realizzativo del componente ceramico", Report RdS/PTR(2019)/188, ENEA
3. S.A. Uhland, R. K. Holman, S. Morissette, M.J. Cima, E.M. Sachs, "Strength of Green Ceramics with Low Binder Content", *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 2809–2818.
4. R. Moreno, "Better ceramics through colloid chemistry", *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 559-587.
5. M. Cerbelaud, A. Videcoq, F. Rossignol, M.A. Piechowiak, D. Bochicchio, R. Ferrando, "Heteroaggregation of ceramic colloids in suspensions", *Adv. Phys.: X.* 2 (2017) 35–53.
6. G.R. Wiese, T.W. Healy, "Heterocoagulation in Mixed TiO₂-Al₂O₃ Dispersions", *J. Colloid Interf. Sci.* 52 (1975) 458-467.
7. S. Tagliaferri, A. Panagiotopoulos, C. Mattevi, "Direct ink writing of energy materials" Review Article, *Mater. Adv.* 2 (2021) 540-563.
8. F. Hu, T. Mikolajczyk, D.Y Pimenov, M.K. Gupta, "Extrusion-Based 3D Printing of Ceramic Pastes: Mathematical Modeling and In Situ Shaping Retention Approach", *Materials.* 14 (2021) 1137-1159.
9. J.E. Smay, C. Joseph, J.A. Lewis, "Colloidal Inks for Directed Assembly of 3-D Periodic Structures", *Langmuir*, 84 (2002) 5429–5437.
10. D. Hesselbarth, E. Tervoort, C. Urban, L. J. Gauckler, "Mechanical Properties of Coagulated Wet Particle Networks with Alkali-Swellable Thickeners", *J. Am. Ceram. Soc.* 8 (84) (2001) 1689-1695.
11. J.A. Lewis, "Colloidal Processing of Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2341–59.
12. A. Zocca, P. Colombo, C.M. Gomes, J. Guenster, "Additive Manufacturing of Ceramics: issues, potentialities and opportunities", *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 1983–2001.
13. J.A. Lewis, J.E. Smay, J.N. Stuecker, J. Cesarano, "Direct Ink Writing of Three-Dimensional Ceramic Structures", *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3599–3609.
14. J.E. Smay, C. Joseph, J.A. Lewis, "Colloidal Inks for Directed Assembly of 3-D Periodic Structures", *Langmuir*, 84 (2002) 5429–5437.
15. J. Cesarano III, "A review of robocasting technology", *Solid Free. Addit. Fabr. a Mater.* 542 (1999) 133–139.
16. A.M. Barki, L. Bocquet, A.J. Stevenson, "Linking rheology and printability for dense and strong ceramics by Direct Ink Writing", *Sci. Rep.* 7 (2017).
17. J. A. Lewis, "Direct Ink Writing of 3D Functional Materials", *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006), 2193–2204.
18. M. Pentimalli, E. Imperi, A. Zaccagnini, F. Padella Nanostructured metal hydride e Polymer composite as fixed bed for sorption technologies. Advantages of an innovative combined approach by high-energy ball milling and extrusion techniques. *Renewable Energy* 110 (2017) 69-78.
19. M. Pentimalli, F. Padella, L. Pilloni, E. Imperi, P. Matricardi. AB5/ABS composite material for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 4592-4596.
20. J. Kim, M. Satoh, T. Iwasaki. Mechanical-dry coating of wax onto copper powder by ball milling. *Materials Science and Engineering A342* (2003) 258-263.
21. M. Pentimalli, E. Imperi, M. Bellusci, C. Alvani, A. Santini, F. Padella. Silica-Metal Composite for Hydrogen Storage Applications. *Crystals* 2 (2012) 690-703.