



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



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

Additive Manufacturing Ceramico: Sviluppo preliminare del dimostratore ceramico

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

Report RdS/PTR2020/284

ADDITIVE MANUFACTURING CERAMICO: SVILUPPO PRELIMINARE DEL DIMOSTRATORE CERAMICO

F. Bezzi

P. Fabbri

G. Magnani

M. Scafé

E. Salernitano

A. Strafella

(ENEA Laboratorio Tecnologie dei materiali Faenza, SSPT-PROMAS-TEMAF)

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

Linea di attività: LA4.5 - Reattore refrattario da AM per impianti di produzione di energia elettrica da biomasse: Sviluppo preliminare del dimostratore ceramico

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia ENEA

Responsabile del Work package: Federica Bezzi ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
2.1 SINTERIZZAZIONE DEL CERAMICO AVANZATO TIALITE.....	6
2.1.1 <i>Analisi termica della polvere commerciale di tialite</i>	7
2.1.2 <i>Formatura della tialite da processo convenzionale di pressatura</i>	8
2.1.3 <i>Sperimentazione della sinterizzazione su campioni di tialite da pressatura</i>	10
2.1.4 <i>Sinterizzazione della tialite da stampa 3D LDM</i>	12
2.2 PROVINI CERAMICI DI TIALITE DA STAMPA 3D LDM	14
2.2.1 <i>Disegno di lavoro CAD e file STL per la piastra di tialite da stampa LDM</i>	15
2.2.2 <i>Realizzazione dei provini di tialite sinterizzati per la caratterizzazione del materiale</i>	17
2.3 CARATTERIZZAZIONE DEL MATERIALE TIALITE DA STAMPA 3D	19
2.3.1 <i>Caratterizzazione XRD della tialite da stampa 3D LDM dopo sinterizzazione</i>	19
2.3.2 <i>Caratterizzazione SEM della tialite da stampa 3D LDM dopo sinterizzazione</i>	20
2.3.3 <i>Caratterizzazione termomeccanica della tialite da stampa 3D LDM dopo sinterizzazione</i>	24
2.4 SVILUPPO DISEGNO DIMOSTRATORE O PASTA CERAMICA.....	28
2.4.1 <i>Prova simulazione fluidodinamica con materiale standard</i>	28
2.4.2 <i>Problema reale: fase preliminare</i>	31
2.4.3 <i>Problema reale: simulazione del flusso della pasta nell'estrusore</i>	43
3 CONCLUSIONI.....	48
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	50

Sommario

Il report contiene i risultati previsti da LA 4.5 “Reattore refrattario da AM per impianti di produzione di energia elettrica da biomasse: progettazione preliminare del dimostratore” e riguardanti la sperimentazione condotta sulla tialite da stampa 3D con la pasta ceramica sviluppata nel WP3 LA3.1-3. L’attività sperimentale, ha previsto le indagini necessarie alla definizione del ciclo termico di sinterizzazione, sperimentando, per confronto, la formatura della polvere di tialite anche con con metodo convenzionale di pressatura.

Il materiale da stampa 3D, costituito da tialite sinterizzata, è stato caratterizzato sia per determinarne la densità che i ritiri durante la sinterizzazione, dati necessari alla progettazione del dimostratore ceramico previsto all’ultimo anno di attività. Tali risultati sono stati qui utilizzati per la progettazione CAD dei provini destinati alla caratterizzazione termomeccanica.

A supporto della progettazione del dimostratore ceramico, è stata inoltre avviata l’attività di simulazione della pasta ceramica sviluppata all’interno dell’estrusore della stampa 3D. I risultati, oltre che ad essere necessari per la messa a punto del processo di realizzazione, sono propedeutici alla definizione del disegno CAD e all’ottimizzazione della strategia di stampa prevista in LA 3.3; tali azioni sono preliminari alla messa a punto della successiva stampa del dimostratore concepito per impianti a biomasse.

1 Introduzione

L'energia elettrica prodotta da biomasse è, ad oggi, una fra le più promettenti tipologie di conversione di energia da fonti rinnovabili. Questo processo è, infatti, sostenibile, in quanto viene prodotto una limitata/nulla percentuale di anidride carbonica, comporta una riduzione della dipendenza dalle importazioni di combustibili; rientra nella categoria delle energie rinnovabili e bio, portando alla diversificazione delle fonti di approvvigionamento energetico. Pur essendo una forma di produzione di energia emergente e in crescita, anche per l'elevata disponibilità delle biomasse in natura rispetto ai combustibili fossili, la produzione di energia da biomasse è limitata dal potere calorifico delle biomasse stesse che è pari a circa un terzo di quello del petrolio e dipendente dal contenuto d'acqua. Tali limiti possono essere notevolmente ridotti con un'adeguata scelta della tipologia d'impianto e soprattutto con la progettazione mirata dello stesso. L'indagine dell'impiego dei materiali ceramici avanzati si rivolge quindi all'incremento della sostenibilità economica dell'energia elettrica prodotta da biomasse ed è fortemente auspicabile in virtù delle caratteristiche tecniche che i ceramici tecnici presentano quali elevata resistenza alle alte temperature e agli shock termici, resistenza all'ossidazione e alla corrosione, elevato rapporto resistenza-peso e stabilità dimensionale. L'introduzione dei materiali ceramici, in sostituzione dei materiali metallici da fonderia, permetterebbe un incremento delle temperature operative e un maggior tempo di vita dei componenti; l'incremento dell'efficienza di produzione di energia, la diminuzione delle emissioni e la diminuzione dei costi di manutenzione sono quindi a favore della sostenibilità economica ed ambientale dell'energia messa in rete, a complessivo vantaggio dell'utente finale.

Il materiale ceramico tialite (titanato di alluminio, Al_2TiO_5) è stato individuato nel primo anno di attività tra i materiali promettenti per l'incremento delle temperature di esercizio di componenti per reattori di combustione/pirolisi di biomasse. La tialite è un materiale che rappresenta un promettente compromesso tra le richieste di elevata resistenza termomeccanica e resistenza agli shock termici, quest'ultima correlata al coefficiente di espansione termica (CTE). La tialite è inoltre caratterizzata da una elevata temperatura di fusione, superiore alle temperature operative degli impianti a biomasse per la produzione di energia, oltre ad avere una bassa densità che apporta anche un vantaggio in termini di resistenza strutturale. Ulteriori interessanti vantaggi sono rappresentati dalla bassa conducibilità termica (importante per limitare la dispersione di calore), e l'elevata resistenza alla corrosione. [1-3]

La presente linea di attività LA 4.5 *“Sviluppo preliminare del dimostratore ceramico”*, condotta dai laboratori ENEA di Faenza, prosegue in continuità alla LA4.4 *“Valutazione della progettazione del dimostratore ceramico”* strettamente connesso ai risultati delle attività di sviluppo di materie prime ceramiche stampabili previste nel WP3 (LA 3.1-3.2-3.3) [4]. Sono qui infatti riportate le attività svolte sui campioni ceramici stampati in verde da tecnica di AM di Liquid Deposition Modeling (LDM) con le paste ceramiche sperimentali oggetto di sviluppo del WP3 e forniti come input alla presente linea di attività. Sono inoltre state svolte le attività di caratterizzazione microstrutturali, chimico-fisiche e termomeccaniche dei materiali prodotti.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sinterizzazione del ceramico avanzato tialite

Uno stadio fondamentale del processo di produzione dei componenti ceramici, comune anche alla tialite, è lo stadio di sinterizzazione del materiale. La sinterizzazione è il trattamento termico finale che ha un ruolo decisivo sullo sviluppo delle proprietà caratteristiche del componente finale. Quando nella polvere ceramica sono presenti additivi organici, come per esempio additivi di pressatura, la sinterizzazione è preceduta dal degasaggio, che solitamente corrisponde ad un ciclo termico a temperatura intermedia necessario per l'eliminazione della frazione organica. Quando si sviluppano nuovi processi di produzione, un metodo utile per la messa a punto del processo di sinterizzazione è quello di ricercare le migliori condizioni di trattamento termico ottimizzando il ciclo termico sullo stesso materiale processato in modo convenzionale, di cui sono noti i parametri operativi generali. Nel caso specifico, una delle principali proprietà che si desidera raggiungere per il materiale, è la massima densità ottenibile, al fine di raggiungere le migliori performance della tialite. A tale scopo è stata utilizzata la polvere ceramica commerciale Thermograde (Thermograde Process Technology Limited) utilizzata anche per la messa a punto delle paste oggetto di sviluppo al WP3. Nel caso specifico, la polvere di partenza è una polvere costituita principalmente dai precursori della tialite, ossidi di alluminio (allumina) e titanio (titanio), che, durante il ciclo termico di sinterizzazione, danno luogo alla reazione di formazione della tialite secondo un processo di sinterizzazione reattiva. Come si può osservare dal diagramma di stato di Figura 1, in cui si osserva che, a partire da un determinato rapporto molare allumina/titanio, la fase solida di tialite Al_2TiO_5 è stabile al di sopra dei $1280^\circ C$.

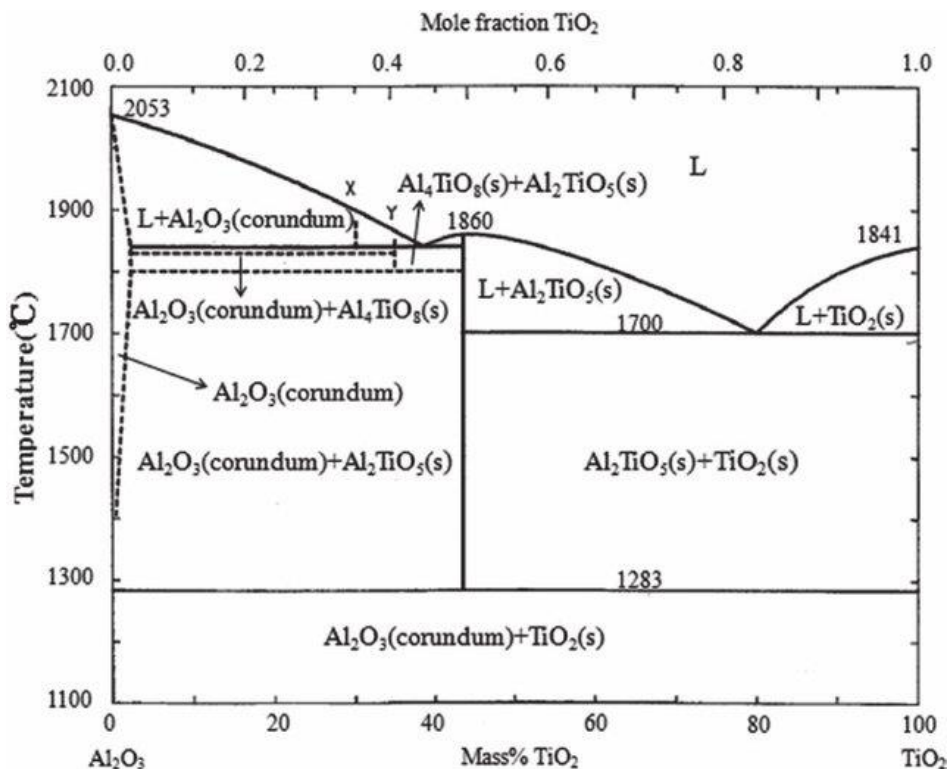


Figura 1. Diagramma di stato del sistema $Al_2O_3 - TiO_2$

Solitamente la tialite è quindi ottenuta e sinterizzata a temperature superiori a quella di formazione, ma dopo il successivo raffreddamento tende a decomporsi per riformare nuovamente allumina e titania; la reazione di decomposizione avviene in associazione ad una variazione di volume che all'interno del materiale induce la formazione di microfratture. A tal fine è preferibile avere la formazione di fasi secondarie che stabilizzano la fase di tialite o che comunque migliorano la resistenza del materiale sinterizzato. Una di queste fasi è ad esempio la mullite. Considerando la composizione principale della tialite Thermograde, da scheda tecnica è fornita la seguente composizione: Al_2O_3 58%wt, TiO_2 38%wt, SiO_2 3%wt. Si osserva che rispetto alla composizione stechiometrica richiesta per la formazione della fase di tialite, si ha un eccesso di allumina e la presenza di silice. Tale composizione favorisce quindi la formazione dell'alluminosilicato mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) la cui formazione è auspicabile in quanto potenzialmente utile a migliorare la stabilità termica del materiale. [6]

2.1.1 Analisi termica della polvere commerciale di tialite

Al fine di studiare il comportamento della tialite durante il riscaldamento è stata condotta l'analisi termica sulla polvere commerciale, indagine preliminare rivolta all'individuazione delle condizioni migliori per il trattamento termico di deceratura. Sono stati pesati circa 370mg di polvere di tialite commerciale Thermograde e ne è stato registrato il termogramma fino a 1600°C , applicando una velocità di riscaldamento di $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in ambiente di aria fluente (flusso $100\text{ml}/\text{min}$). L'analisi è stata eseguita con l'analizzatore termico simultaneo (STA 409C – Netzsch) installato presso i Laboratori ENEA di Faenza (Figura 2).



Figura 2. Analizzatore termico simultaneo STA 409C – Netzsch

Dal termogramma registrato, riportato in Figura 3, si osserva intorno ai 200°C l'avvio di una repentina perdita di peso che continua fino a quasi 600°C , con una perdita di peso complessiva del 3,4%. La perdita di peso è riconducibile alla combustione del legante organico di pressatura, tipicamente utilizzato come additivo coadiuvante la granulazione delle stesse polveri. La sua eliminazione rappresenta uno stadio critico del ciclo termico di densificazione, poiché deve essere completamente concluso prima della sinterizzazione (ciclo di degasaggio). Sulla base delle indicazioni dell'analisi termica e considerando le minor velocità raggiungibili all'interno dei forni per i trattamenti termici, si individuano come condizioni ottimali di degasaggio, una

velocità di riscaldamento di 60°C/h fino ad una temperatura massima di 500°C, mantenendo la massima temperatura di stasi per 2h. Le condizioni di sinterizzazione ad alta temperatura della tialite saranno invece determinate su campioni cilindrici ottenute da pressatura.

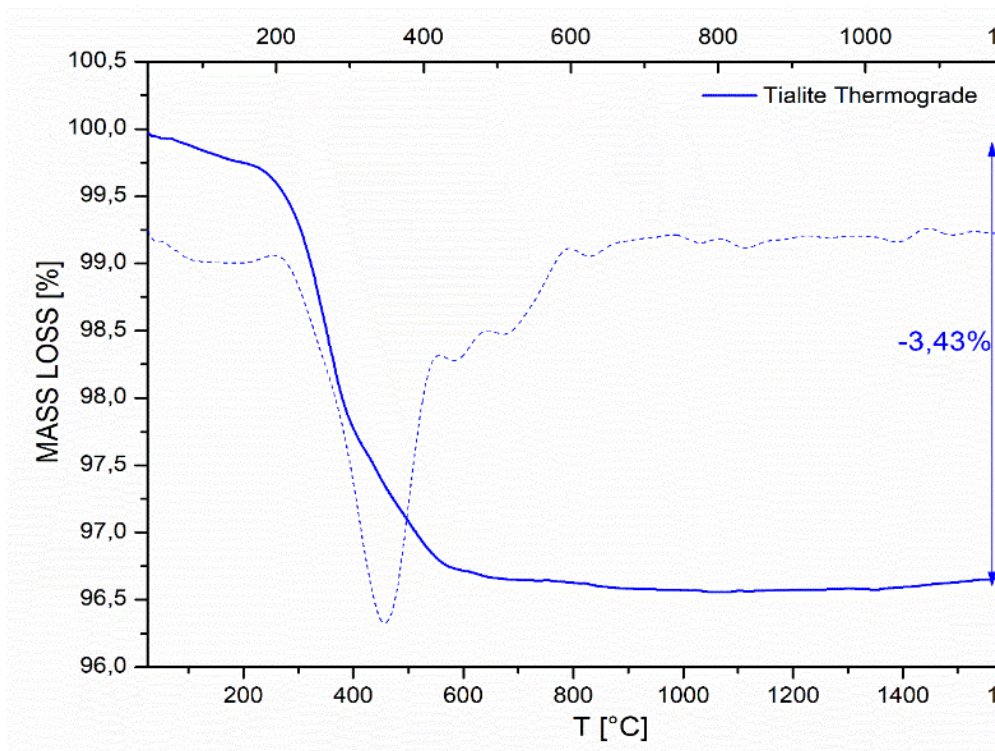


Figura 3. Analisi termica della polvere commerciale di tialite Thermograde fino a 1600°C

2.1.2 Formatura della tialite da processo convenzionale di pressatura

La polvere commerciale Thermograde è stata formata in dischetti mediante pressatura, ossia il metodo convenzionale di formatura di polveri ceramiche. Dapprima è stata effettuato uno step di pressatura uniassiale, applicando una pressione di 70 MPa ed utilizzando stampi di diversi diametri: 13,6 mm, 19,5 mm e 40 mm (Figura 4); a seguito della pressatura uniassiale è stata effettuato un ulteriore step di pressatura isostatica a freddo (CIP, Cold Isostatic Pressing) fino a 150 MPa (Figura 5).

Applicando il metodo convenzionale di pressatura delle polveri ceramiche, è stato preparato un lotto di 10 campioni cilindrici di tialite Thermograde. I campioni sono stati pesati alla bilancia analitica ($\pm 0,0001g$) e misurati geometricamente al comparatore ($\pm 0,01mm$) in altezza e diametro per il calcolo della densità in verde; al fine di determinare la densità percentuale, è stata considerata una densità teorica di $3,7 g/cm^3$. In Tabella 1 sono riportate le densità in verde determinate.



Figura 4. Stampi in acciaio inossidabile utilizzati per la formatura da pressatura assiale



a)



b)

Figura 5. Pressa assiale (a) e pressa isostatica a freddo (b)

Tabella 1. Densità dei campioni di Tialite in verde da pressatura

Campione	Diametro stampo [mm]	Densità in verde	
		[g/cm ³]	[%]
A	19,5	2,5	67,1
B	19,5	2,5	68,2
C	19,5	2,5	68,6
D	19,5	2,5	68,7
E	19,5	2,6	69,0
F	19,5	2,6	68,9
G	13,6	2,5	68,2
L	40	\	\
M	40	\	\
N	13,6	2,5	67,4

2.1.3 Sperimentazione della sinterizzazione su campioni di tialite da pressatura

Sulla base dei risultati sperimentali ottenuti dall'analisi termica della polvere di Tialite (Figura 3) e delle indicazioni da scheda tecnica della polvere commerciale Thermograde, sono state testate due temperature di sinterizzazione corrispondenti a 1500°C e 1550°C; per lo stadio di degasaggio è stata invece utilizzata una velocità di riscaldamento di 60°C/h, applicando una stasi di 2 ore a 500°C. Inoltre, sono stati considerati due ambienti differenti per la conduzione del ciclo termico: in aria fluente (forno LINN Elektronik HT - 1800 VAC, LINN HIGH THERM GMBH, Germany) e in aria statica (Forno Modello RHF 1600, Carbolite) (Figura 6).

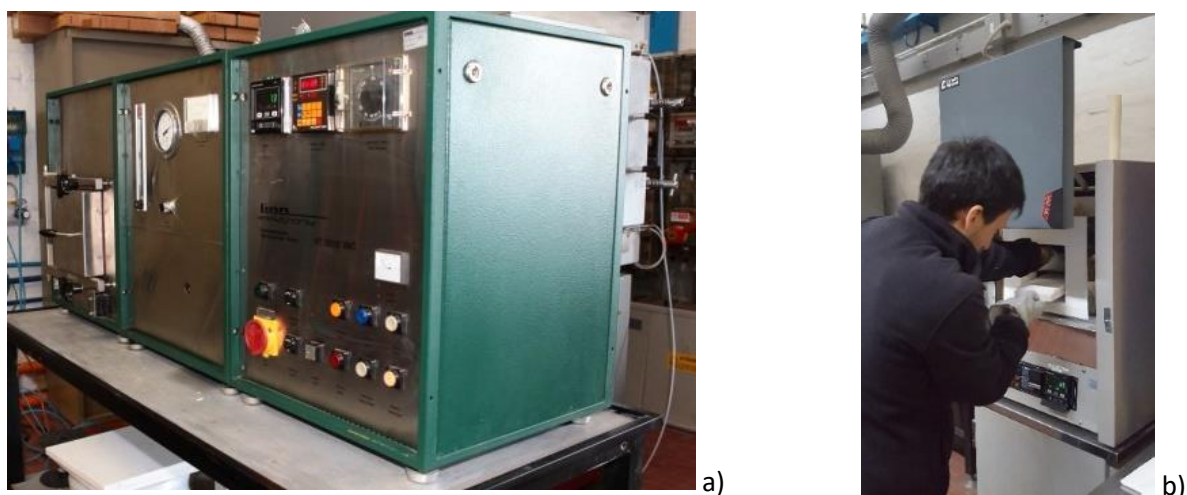


Figura 6. Forno in aria per la sinterizzazione di ceramici avanzati in aria fluente (a) e muffola (b) per cicli termici fino a 1550°C installati presso ENEA SSPT-PROMAS TEMAF

In Figura 7 si riportano le immagini caratteristiche di alcuni dei campioni di tialite ottenuti con metodo di formatura convenzionale di pressatura dopo ciclo termico di degasaggio e sinterizzazione, secondo i parametri di processo riportati in Tabella 2. A livello macroscopico i campioni sinterizzati non presentano difetti quali fratture o deformazioni. Dopo la sinterizzazione, i campioni sono stati nuovamente pesati e misurati al fine di determinare la perdita di peso, la densità e i ritiri di sinterizzazione. Per il calcolo della densità percentuale è stata considerata una densità teorica per la tialite di 3,7 g/cm³. In Tabella 2 sono riportati i campioni preparati col metodo convenzionale di pressatura e i cicli di sinterizzazione applicati in diverse condizioni. Per tutti i campioni è stato condotto il ciclo termico di degasaggio applicando una velocità di riscaldamento di 60°C/h fino ad una temperatura massima di 500°C con stasi di 2 ore; per la sinterizzazione ad alta temperatura è stata applicata una velocità di riscaldamento/raffreddamento di 180°C/h e una stasi alla massima temperatura di 2 ore.

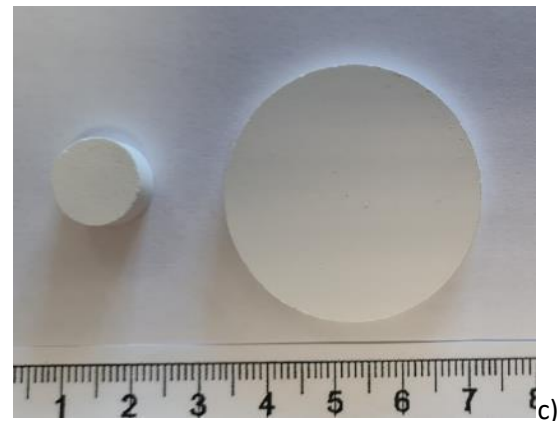
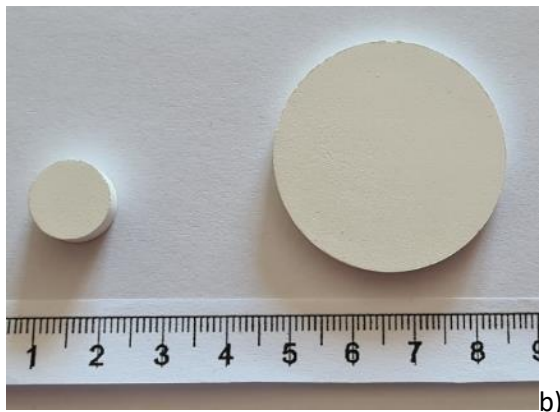
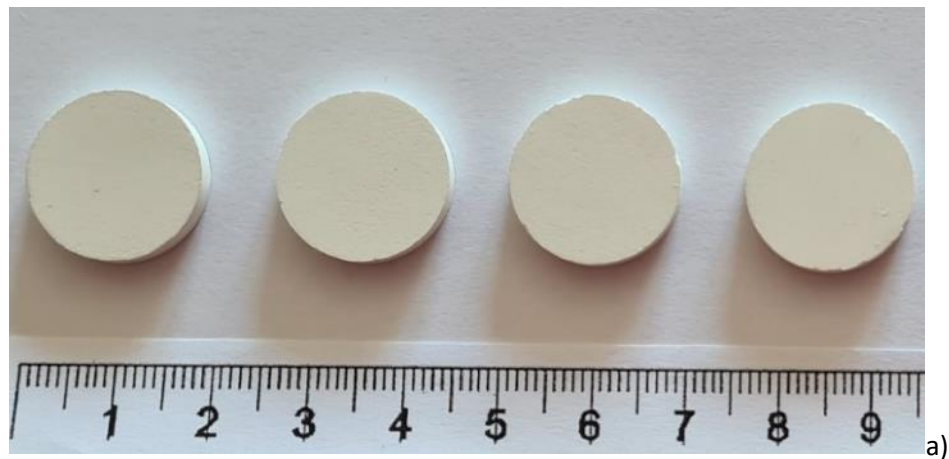


Figura 7. Campioni di Tialite sinterizzati da formatura convenzionale di pressatura. a) campioni A, B, C, D; b) campioni G, L; c) campioni N, M come da Tabella 1.

Tabella 2. Densità e ritiri di sinterizzazione dei campioni di Tialite da pressatura

Campione	Condizioni di sinterizzazione	Perdita di peso		Densità		Ritiro diametro	Ritiro altezza
		[°C]	[%]	[g/cm ³]	[%]	[%]	[%]
A	Aria statica	1500	3,78	2,73	73,7	4,1	4,7
B	Aria statica	1500	3,77	2,73	73,9	3,9	3,8
C	Aria statica	1500	3,77	2,76	74,5	4,0	3,8
D	Aria statica	1500	3,78	2,77	74,7	4,1	3,9
G	Aria statica	1500	3,63	2,79	75,3	4,5	4,3
L	Aria statica	1500	3,71	2,76	74,6	\	4,6
M	Aria fluente	1550	3,57	2,80	75,6	\	4,6
N	Aria fluente	1550	3,58	2,78	75,1	4,6	4,8

Dalla campagna di prove condotta sui campioni cilindrici di tialite Thermograde formati col metodo convenzionale di pressatura, si osserva che un aumento della temperatura di sinterizzazione di 50°C non ha comportato un sostanziale beneficio nell'incremento della densità del sinterizzato (Tabella 1). Le condizioni individuate per la sinterizzazione della tialite Thermograde corrispondono quindi ad un ciclo termico con una

velocità di riscaldamento fino a 500°C di 60°C/h, stasi a 500°C per 2 ore, poi una velocità di riscaldamento di 180°C/h fino alla massima temperatura di 1500°C per 2h e successivamente una velocità di raffreddamento di 180°C/h. Il ciclo termico di sinterizzazione della tialite Thermograde individuato sperimentalmente è schematizzato in Figura 8.

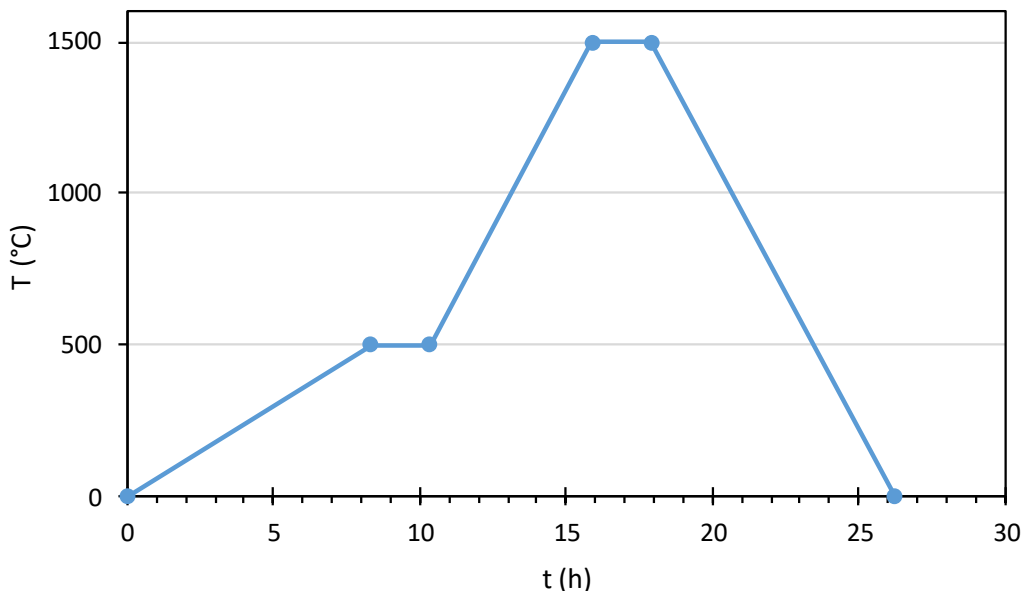


Figura 8. Ciclo termico per la sinterizzazione della tialite Thermograde

2.1.4 Sinterizzazione della tialite da stampa 3D LDM

Il ciclo di sinterizzazione individuato sulla tialite con metodo convenzionale di pressatura, è stato applicato al materiale tialite (Thermograde) ottenuto con la stampa 3D LDM nella linea di attività LA3.2, utilizzando la pasta stampabile sviluppata sperimentalmente. Le immagini dei campioni di tialite forniti in verde da stampa 3D LDM sono riportate in Figura 9.



Figura 9. Campioni di tialite in verde da stampa 3D LDM (Output LA3.2)

I provini ceramici da stampa LDM, input forniti dall'attività LA 3.2, consistono in blocchetti di tialite ottenuti dallo *slicing* di un parallelepipedo di dimensioni: larghezza (b) x lunghezza (l) x altezza (h) = 15x20x10mm³.

I blocchetti di tialite da stampa 3D LDM in verde sono quindi stati sinterizzati seguendo il ciclo termico sperimentalmente precedentemente individuato (Figura 8). E' stato applicato un ciclo termico con una velocità di riscaldamento fino a 500°C di 60°C/h, stasi a 500°C per 2 ore, poi una velocità di riscaldamento di 180°C/h fino alla massima temperatura di 1500°C per 2h e successivamente una velocità di raffreddamento di 180°C/h. Le immagini dei campioni sinterizzati sono riportate in Figura 10.

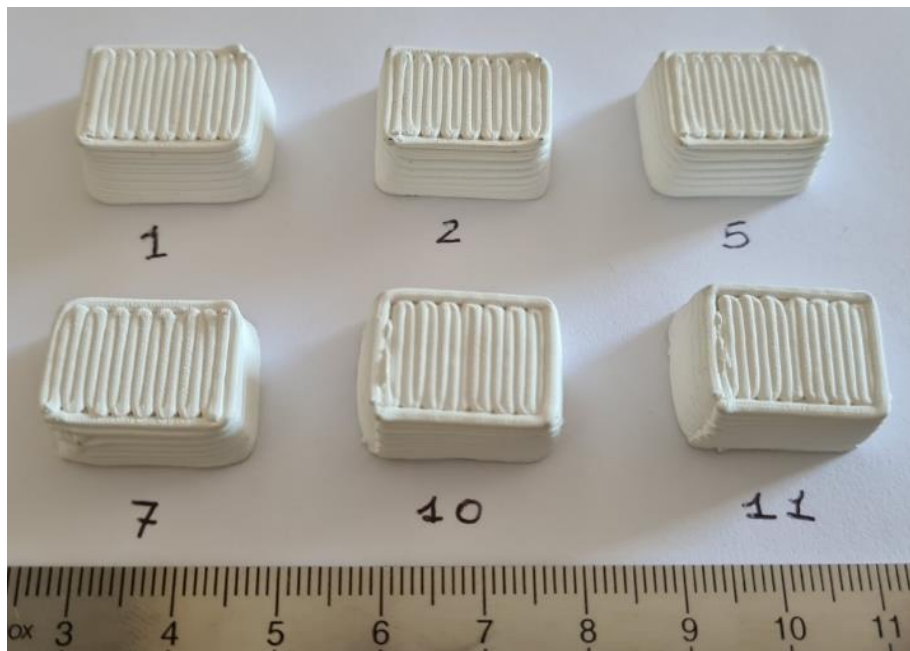


Figura 10. Campioni di tialite da stampa 3D LDM sinterizzati

Come osservabile anche a livello macroscopico nelle Figure 9 e 10, i blocchetti risultano di dimensioni irregolari con una trama superficiale tipica dell'LDM. In Figura 11 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.

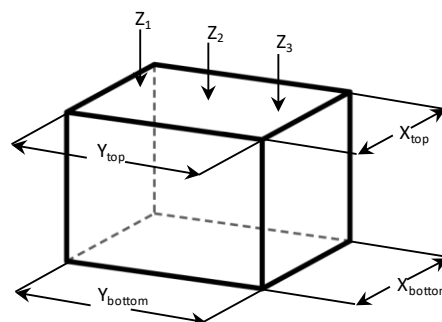


Figura 11. Quote determinate sui campioni di tialite da stampa 3D LDM

In Tabella 5 sono riportate le perdite di peso e i ritiri lineari determinati per le varie quote indicate in Figura 11, calcolate dalle caratteristiche fisiche di peso determinato alla bilancia analitica ($\pm 0,0001g$) e dimensionali misurate al comparatore ($\pm 0,01mm$), a seguito della sinterizzazione dei campioni sottoposti al ciclo termico di Figura 8.

Tabella 5. Perdite di peso e ritiri dei campioni sinterizzati a 1500°C della Tialite da stampa 3D LDM

Campione sinterizzato	Perdita di peso	Ritiro X _{Bottom}	Ritiro X _{Top}	Ritiro Y _{Bottom}	Ritiro Y _{Top}	Ritiro Z
	%	%	%	%	%	%
001	3,8	5,4	5,7	5,2	6,4	6,6
002	5,1	5,2	12,0	5,2	6,1	6,4
005	5,1	10,9	5,7	5,4	1,0	6,9
007	5,1	5,5	10,1	5,4	6,2	7,0
010	5,1	5,8	5,9	5,1	1,1	5,8
011	5,1	5,3	5,2	5,4	5,2	7,1

Dall’indagine svolta si osserva che la variabilità delle misure geometriche è rilevante e riconducibile alla difficoltà nell’effettuare le misure a causa della finitura superficiale irregolare, tipica dell’AM con tecniche ad estrusione. Si è quindi optato, in prima approssimazione, nel considerare un ritiro complessivo del materiale analogo in tutte le direzioni, dato dalla media di tutti i ritiri lineari calcolati, riportati in Tabella 5, e corrispondente a 6 ± 2 %. La perdita di peso riscontrata è congruente con la perdita di peso dovuta alla decomposizione durante il ciclo termico degli additivi originariamente presente nella polvere di tialite commerciale Thermograde e dagli additivi aggiunti per la formulazione della pasta stampabile. Si individua quindi un **ritiro lineare del materiale rispetto al verde del 6 ± 2 %**, risultato che verrà fornito per la definizione del disegno di lavoro necessario alla preparazione dei provini da destinarsi alle prove termomeccaniche.

2.2 Provini ceramici di tialite da stampa 3D LDM

La realizzazione dei provini di tialite da stampa 3D con la tecnica LDM è finalizzata alla determinazione delle caratteristiche termomeccaniche meccaniche e all’analisi microstrutturale. [4] Le caratteristiche dei provini di tialite sinterizzati di dimensioni $4x3x45$ mm³ [7, 8] e la loro realizzazione ha previsto la lavorazione meccanica di una piastra di dimensioni sufficienti alla preparazione dei provini necessari alla campagna di prove.

Al fine di realizzare la piastra di tialite sinterizzata è stato predisposto un opportuno disegno CAD, dal quale è stato ottenuto il file STL ulteriormente elaborato con software di slicing (Cura Slicer 4.3) e stampato all’interno dell’attività LA3.2 del WP3, al fine di ottenere la piastra in verde. La piastra di tialite in verde è stata quindi sinterizzata secondo il ciclo termico definito precedentemente (Figura 8) e lavorato meccanicamente fino all’ottenimento dei provini previsti. Di seguito sono descritti i passaggi realizzati all’interno della presente linea di attività che hanno permesso di raggiungere gli obiettivi previsti:

- **disegno CAD e file STL per la realizzazione dei provini ceramici in verde** (da destinare alla linea di attività LA 3.2 del WP3 nella quale viene prodotta la pasta ceramica di tialite necessaria alla realizzazione del verde è la realizzazione della stampa LDM mediante slicing del file STL fornito).
- **provini ceramici sinterizzati**, finalizzati alla caratterizzazione del materiale.

2.2.1 Disegno di lavoro CAD e file STL per la piastra di tialite da stampa LDM

Le dimensioni della piastra da disegno CAD sono $61 \times 53 \times 15 \text{ mm}^3$ e derivano essenzialmente da quattro punti fondamentali:

- **Il numero di provini da ricavare dalla piastra**, per lavorazione meccanica: è stato previsto di ottenere 16 provini totali, lungo lo spessore della piastra, delle dimensioni di $45 \times 4 \times 3 \text{ mm}$ così come da normativa UNI-EN 843-1 [7],
- **Il sovrmateriale** per poter effettuare le **operazioni di taglio con utensile, di dimensione di 1.7mm**, è stato previsto pari a **2mm**
- **Il sovrmateriale per la finitura** superficiale, ove necessario, ossia per le superfici non interessate dal taglio meccanico; pari a 2mm
- **Il ritiro generato dalla sinterizzazione**: occorre considerare che i provini destinati alle prove meccaniche hanno le dimensioni definite nel punto precedente e derivano da normativa EN 843-1:2006 [7]. I provini vengono, infatti, ricavati dalla piastra dopo la fase di sinterizzazione che comporta il consolidamento del materiale, con conseguente ritiro. Per il dimensionamento della piastra è quindi fondamentale maggiorare le sue dimensioni tenendo conto anche del ritiro dovuto alla sinterizzazione. Le prove sperimentali hanno stabilito che la percentuale media di ritiro è il 6%, lineare per ogni asse.

La lunghezza della piastra è stata quindi ottenuta con i seguenti calcoli:

$(\text{larghezza dei provini da norma} \times (\text{n provini} + 1) + \text{sovrmateriale per utensile} \times 8 \text{ tagli} + \text{sovrmateriale per finitura} \times 2 \text{ lati}) \times (\text{ritiro} + \text{dimensione nominale})\% =$

$(4 \times 9 + 2 \times 8 + 2 \times 2) \text{ mm} \times (100 + 6)\% = 59,36 \text{ mm}$ che, arrotondando per sovrastima di materiale, ha dato come risultato **61mm**

La larghezza della piastra è stata quindi ottenuta con i seguenti calcoli:

$(\text{lunghezza dei provini da norma} + \text{taglio esterno} \times 2) \times (100 + 6)\% =$

$(45 + 2 \times 2) \text{ mm} \times (100 + 6)\% = 51,94 \text{ mm}$ che, arrotondando per sovrastima di materiale, ha dato come risultato **53mm**

Lo Spessore della piastra è stata quindi ottenuta con i seguenti calcoli:

$(\text{spessore dei provini da norma} \times \text{n provini} + \text{sovrmateriale per utensile} \times 1 \text{ tagli} + \text{sovrmateriale per finitura} \times 2 \text{ lati}) \times (100 + 6)\%$

$(3 \times 2 + 2 + 2 \times 2) \times (100 + 6)\% = 12,72 \text{ mm}$ che, arrotondando per sovrastima del materiale, ha dato come risultato **15mm**.

Il disegno della piastra non ha, inoltre, previsto l'inserimento di smussi, per la natura stessa della tecnica di stampaggio LDM: generando un solido dalla deposizione di un filo approssimativamente cilindrico di materiale (in questo caso di pasta ceramica), gli spigoli della struttura solida generata non potranno in nessun caso essere spigoli vivi.

Il disegno di lavoro CAD riportato in Figura 12 tiene quindi conto del numero dei campioni necessari alla sperimentazione e dei ritiri del materiale tialite, oggetto di sviluppo presso i Laboratori di Faenza. Il file STL di Figura 12 è stato quindi fornito per l'ulteriore elaborazione di slicing all'interno della LA3.2 prima di essere processato in stampante 3D Delta 40100 Clay – WASP, utilizzando la pasta ceramica di tialite sperimentale.

2.2.2 Realizzazione dei provini di tialite sinterizzati per la caratterizzazione del materiale

La piastra in verde di tialite, prodotta da stampa 3D con tecnica LDM (stampante Delta 40100 Clay – WASP), è stata quindi realizzata sulla base del file STL (Figura 13). Nell'ambito della LA 3.2 è stata preparata una quantità di circa 140 g di pasta ceramica di tialite Thermograde, idonea alla realizzazione della piastra di tialite; parallelamente si è proceduto allo *slicing* del file STL con il software Ultimaker Cura_ver 4.3 al fine di generare il G-CODE per la stampante Delta 40100 Clay – WASP, i cui parametri sono riportati al report di LA 3.2. La realizzazione della piastra in verde di tialite, output di LA3.2, per la presente linea di attività è riportata in Figura 14.

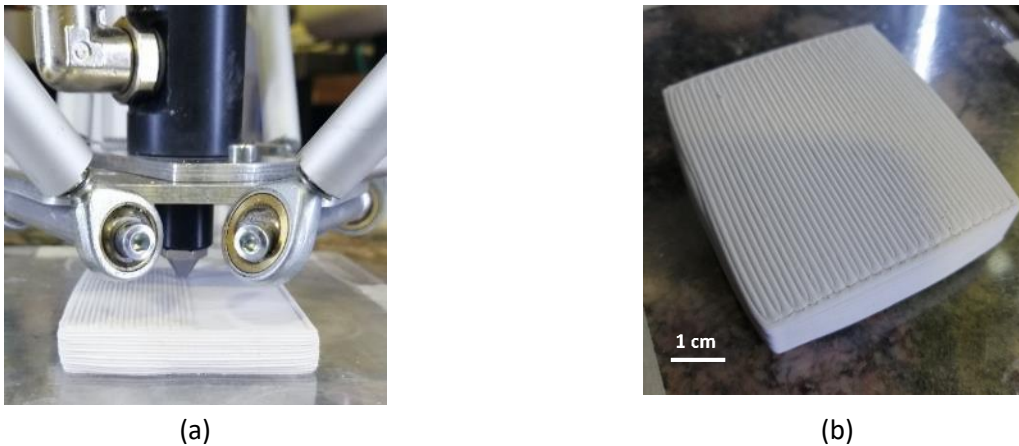


Figura 14. Stampa LDM condotta in LA3.2 (a) e piastra di tialite in verde fornita come input a LA 4.5 (b)

La piastra di tialite fornita in verde è stata quindi sinterizzata applicando il ciclo termico riportato in Figura 8, precedentemente messo a punto sperimentalmente con la stessa polvere di tialite processata con metodo convenzionale di pressatura. L'immagine della piastra di tialite Thermograde sinterizzata a 1500°C per 2h è riportata in Figura 15. Si osserva che a livello macroscopico è ben evidente la trama tipica della stampa 3D, nel caso specifico prodotta dall'estrusione della pasta di tialite sviluppata in LA 3.2 e applicando come parametri di stampa un ugello di diametro 1,2 mm e una altezza del layer di 0,7 mm. Dopo la sinterizzazione della piastra non sono state riscontrate fratture o difetti nel materiale a livello macroscopico. Si osserva invece una deformazione lungo l'altezza di costruzione i cui lati non risultano verticali ma curvati verso l'esterno, in particolare verso il centro. Tale effetto non era stato evidenziato nei blocchetti di dimensioni inferiori (Figura 9).



Figura 15. Piastra di tialite da stampa LDM e sinterizzata a 1500°C

A seguito delle lavorazioni meccaniche della piastra, eseguite secondo la normativa [7], sono quindi stati ottenuti i provini ceramici sinterizzati di tialite da stampa 3D LDM (con la pasta di tialite Thermograde sviluppata sperimentalmente in LA 3.2), idonei alla caratterizzazione termomeccanica. Il taglio delle barrette (lunghezza nominale 45 mm) è stato effettuato parallelamente ad una delle due direzioni [0, 90] di stampa della piastra.



Figura 16. Provini di tialite sinterizzati per le caratterizzazioni del materiale da stampa 3D LDM

Di ciascuna barretta realizzata è stata calcolata la densità geometrica, determinando la media di ciascuna quota misurata su tre punti al comparatore (± 0.01 mm) e pesando la massa alla bilancia analitica (± 0.0001 g). **La tialite stampata da tecnica LDM e successivamente sinterizzata a 1500°C per 2h ha una densità geometrica media di 2.50 ± 0.03 g/cm³**, calcolata dai 16 provini di Figura 16; considerando una densità teorica della tialite del 3.7 g/cm³ è stata quindi calcolata una **densità percentuale del 67.6 ± 0.7 %**. La densità in sinterizzato è inferiore rispetto a quella ottenuta sui campioni cilindrici ottenuti da pressatura (Tabella 2)

2.3 Caratterizzazione del materiale Tialite da stampa 3D

Il materiale sinterizzato costituito dalla tialite stampata da tecnica LDM è stato caratterizzato dal punto di vista chimico-fisico e microstrutturale. Ne sono state inoltre determinate le proprietà termomeccaniche testando i provini a temperatura ambiente e a 400°C; è stata inoltre valutata la resistenza meccanica residua dopo shock termico a 400°C in quanto temperatura rappresentativa delle condizioni di accensione.

2.3.1 Caratterizzazione XRD della tialite da stampa 3D LDM dopo sinterizzazione

Al fine di verificare la corretta formazione della fase cristallografica della tialite è stato acquisito il diffrattogramma del materiale dopo ciclo termico di sinterizzazione a 1500°C per 2h. Per l'acquisizione dello diffrattogramma è stato utilizzato lo strumento Philips PW1710 con goniometro PW 1820 e generatore PW1830, geometria Bragg–Brentano (CuK α 40 kV-30 mA, step size 0.02°; scan step time 2 s; intervallo 2 Theta 10°-90°) installato presso i Laboratori ENEA di Faenza (Figura 15). 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).



Figura 15. Diffrattometro a raggi X installato presso i Laboratori ENEA di faenza

Come si osserva da Figura 16 sono presenti più fasi cristallografiche corrispondenti ad una fase principale di tialite (Alluminio Titanio Ossido), due fasi secondarie di Ossido di Alluminio (allumina) e Ossido di Titanio (titania) in forma di rutilo e una moderata presenza dell'alluminosilicato mullite. La formazione di tialite, a partire dalla composizione iniziale della polvere Thermograde, è coerente con il processo di reactive sintering, in cui la formazione della fase solida Al₂TiO₅ avviene durante il ciclo termico di sinterizzazione. La presenza, seppur limitata, dell'allumina (alfa-corindone) e della titania (rutilo) dopo sinterizzazione può essere dovuta dalla decomposizione in raffreddamento della stessa tialite, fenomeno che avviene in raffreddamento al di sotto dei 1280°C (Figura 1). Inoltre, si osserva che una frazione di allumina ha reagito con la silice, formando la mullite. [9-10]

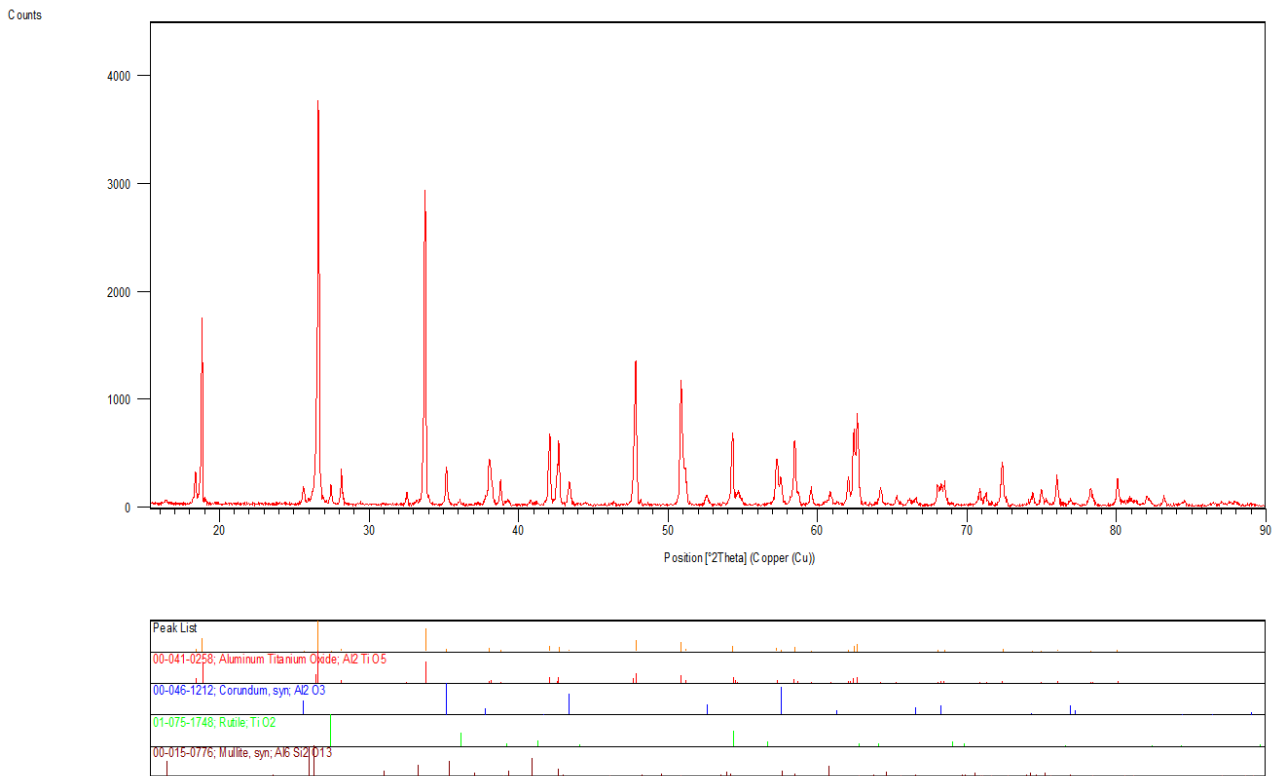


Figura 16. Diffratogramma del materiale di tialite sinterizzato a 1500°C per 2 h

2.3.2 Caratterizzazione SEM della tialite da stampa 3D LDM dopo sinterizzazione

La caratterizzazione morfologica e microstrutturale dei provini realizzati con processo di stampa LDM e successiva sinterizzazione, è stata effettuata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM). E' 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 17).



Figura 17. SEM-EDS (Microscopio a Scansione Elettronica LEO 438-VP)

Il provino utilizzato per l'osservazione è uno sfrido della lavorazione meccanica della piastra (Figura 13) precedentemente realizzata mediante stampa LDM e successiva sinterizzazione, per ricavarne dei campioni adatti all'osservazione mediante SEM (Figura 18).



Figura 18. Provino sinterizzato e sezionato per osservazione SEM

Le condizioni di acquisizione delle immagini sono state ottimizzate in modo da ridurre il più possibile i fenomeni di caricamento ed osservare un primo campione tal quale, in condizioni di alto vuoto e utilizzando il rivelatore degli elettroni secondari. In figura 19 è riportata una micrografia dello spigolo del campione che evidenzia chiaramente la regolarità della deposizione degli strati durante il processo di stampa. Gli strati appaiono bene adesi l'uno all'altro e presentano uno spessore uniforme di circa 700 μm , coerente con l'altezza di 0,7 mm applicata durante la fase di stampa LDM in verde alla LA3.2 .

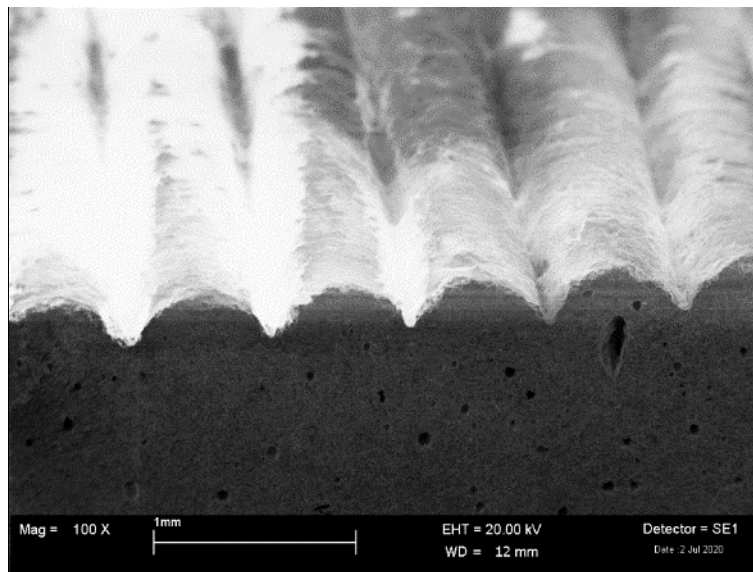


Figura 19. Micrografia dello spigolo del campione sinterizzato

Il campione è stato successivamente inglobato e ne è stata lucidata la sezione, allo scopo di evidenziarne meglio la microstruttura. Per potere acquisire immagini ad elevato ingrandimento, e quindi in condizioni di alto vuoto, il campione ancora inglobato è stato successivamente metallizzato con oro. In Figura 20 sono riportate due tipiche micrografie a diverso ingrandimento, una di insieme e una di dettaglio.

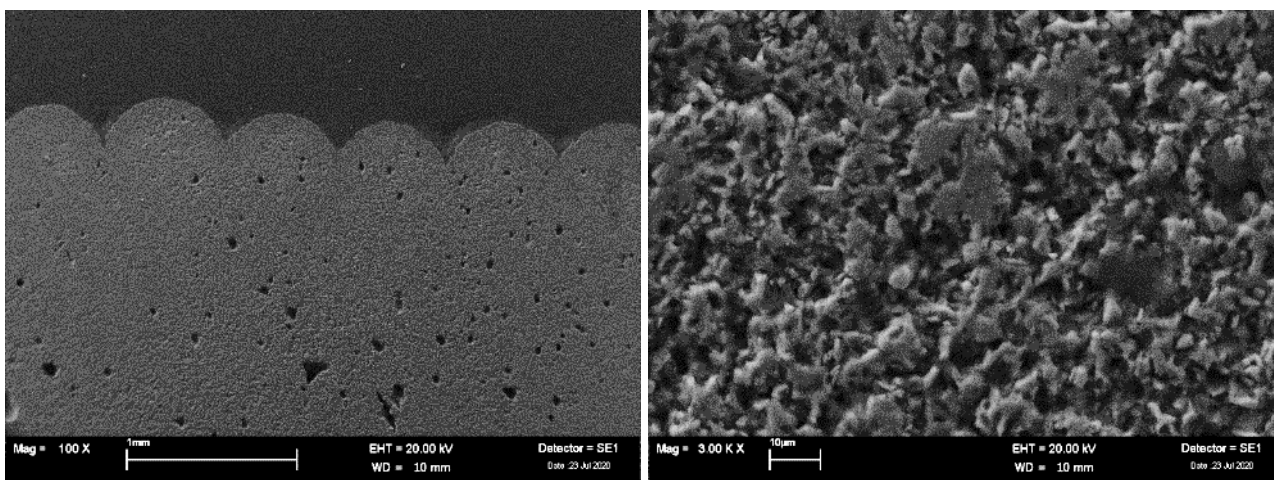


Figura 20. Micrografie della sezione del campione sinterizzato

Si osserva la presenza di una macroporosità intrinseca del processo, omogeneamente distribuita nella sezione. Tale porosità non è quindi attribuibile ad un difetto periodico nel processo di stampa 3D dal momento che non è localizzata preferenzialmente lungo le linee di deposizione, che evidenziano invece una buona adesione fino a non distinguersi. E' probabilmente conseguenza dell'aria intrappolata nel singolo filamento di pasta ceramica piuttosto che tra i filamenti durante il loro passaggio nell'ugello di estrusione della stampante.

La presenza della resina polimerica utilizzata per inglobare il campione, nonostante la metallizzazione con oro, non consente di evitare completamente i fenomeni di caricamento del campione e di distinguerne nitidamente i grani. Il campione è stato perciò nuovamente lucidato, per eliminare il sottile strato di oro della metallizzazione, ed è stato estratto dalla resina per essere sottoposto ad etching termico, a 1450°C per 30 minuti, allo scopo di evidenziare meglio i bordi grano. Il campione è stato osservato in condizioni di vuoto parziale ed utilizzando il rivelatore degli elettroni retrodiffusi. Due tipiche micrografie, una di insieme e una di dettaglio, sono mostrate in Figura 21. In quella di dettaglio si osservano alcune crepe che sembrano attraversare i grani, come confermato anche da una micrografia a più alto ingrandimento (Figura 22).

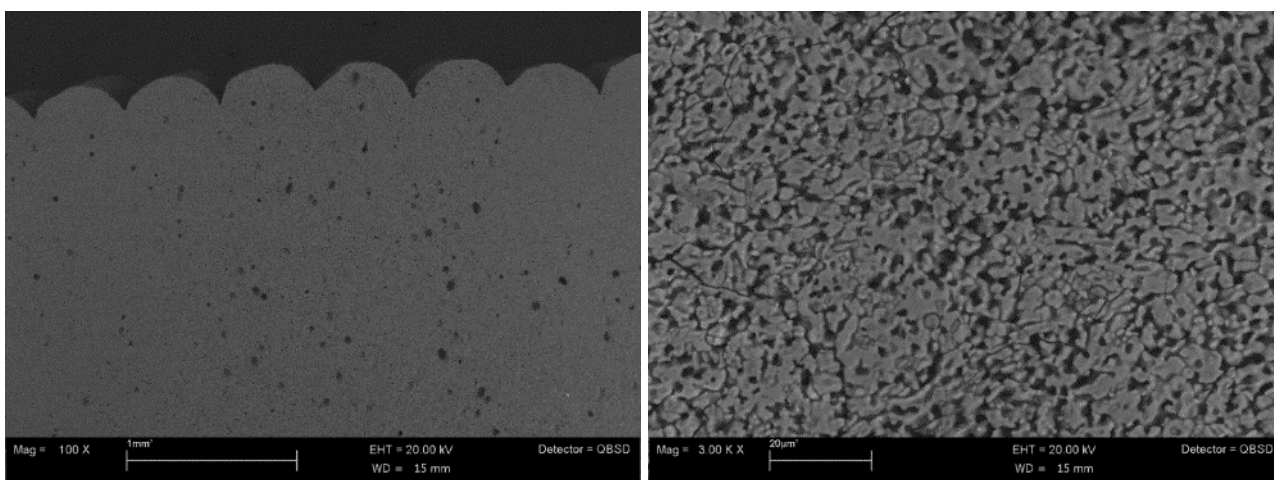


Figura 21. Micrografie della sezione del campione sinterizzato e sottoposto ad etching termico

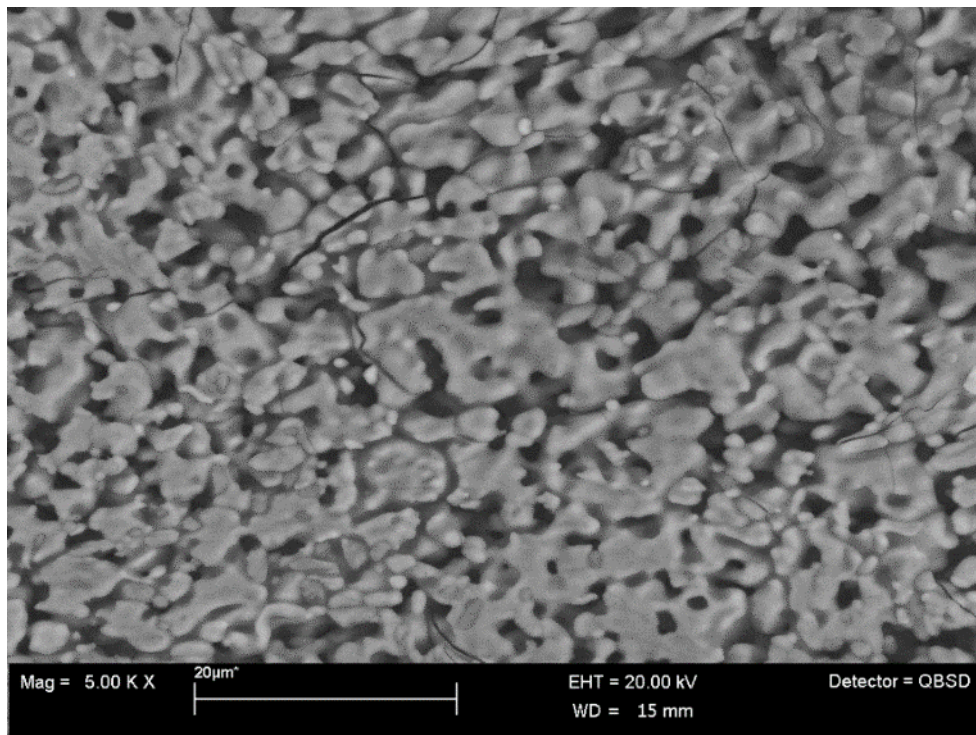


Figura 22. Micrografia di dettaglio della sezione del campione sinterizzato e sottoposto ad etching termico

La presenza di fratture transgranulari, in cui le cricche attraversano i grani, fanno ipotizzare che il ceramico prodotto per stampa LDM abbia un'elevata resistenza dei bordi grano. Per avere conferma di questa ipotesi un secondo campione è stato indentato, in modo da creare una linea preferenziale di frattura, e spezzato per poterne osservare la superficie di frattura. E' stato inoltre metallizzato con oro in modo da poter essere osservato in condizioni di alto vuoto ed utilizzare il rivelatore degli elettroni secondari. Due tipiche micrografie a diverso ingrandimento, una di insieme e una di dettaglio, sono mostrate in Figura 23 e confermano la presenza di porosità uniformemente distribuita. Osservando, inoltre, la superficie di frattura a più elevato ingrandimento si evidenzia in diverse zone una modalità di frattura transgranulare (Figura 24).

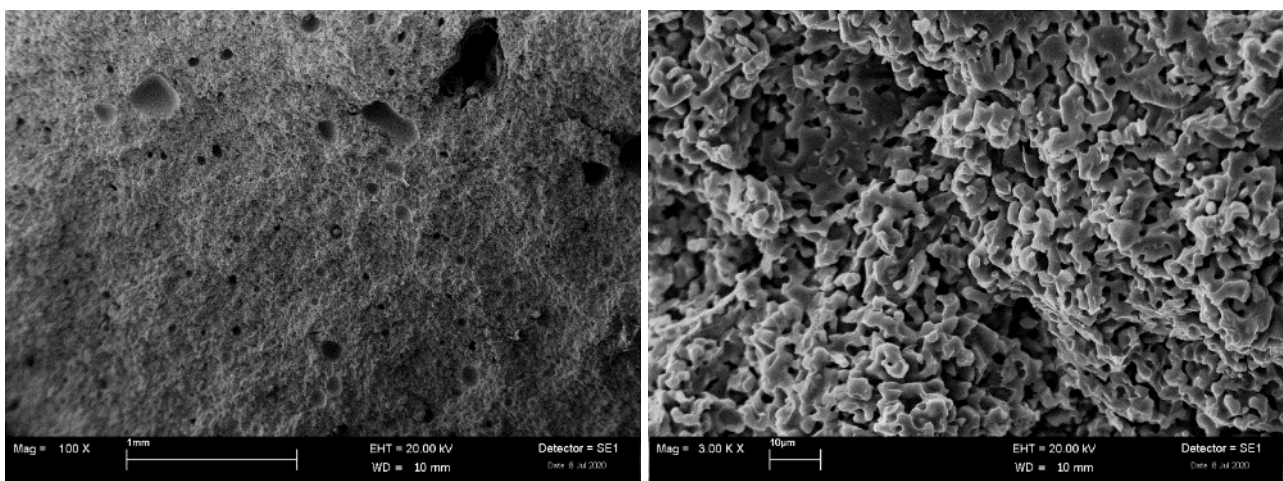


Figura 23. Micrografie della superficie di frattura del campione sinterizzato

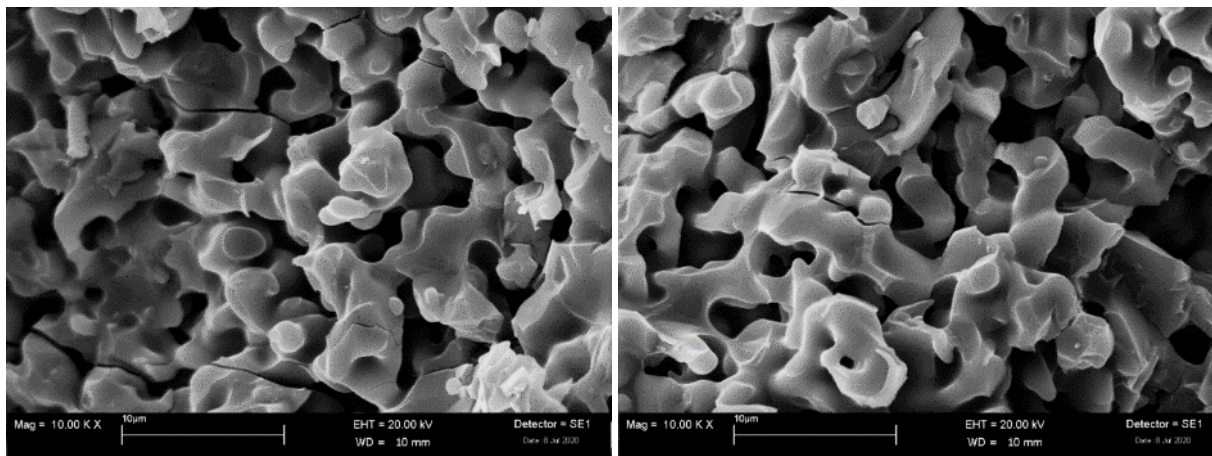


Figura 24. Dettaglio della superficie di frattura del campione sinterizzato

2.3.3 *Caratterizzazione termomeccanica della tialite da stampa 3D LDM dopo sinterizzazione*

La tialite Thermograde da stampa LDM, è stata caratterizzata eseguendo delle prove di flessione a 4 punti, con l’obiettivo di misurarne le principali proprietà meccaniche, ovvero la resistenza a flessione (MOR) ed il modulo di elasticità (E). Prima di eseguire le prove di flessione a 4 punti, i campioni sono stati caratterizzati misurando il modulo di elasticità E a T ambiente, mediante Impulse Excitation Method [8, Method D], ed i risultati sono riassunti nella seguente Tabella 6.

Tabella 6. Misura di E mediante Impulse Excitation Method [8, Method D] per tialite da stampa LDM

ID Campione	f_flexural [kHz]	E [GPa]
1_TIAL51_LDM	3.30	11.8
2_TIAL51_LDM	3.40	12.9
3_TIAL51_LDM	3.50	13.6
4_TIAL51_LDM	3.50	13.5
5_TIAL51_LDM	3.60	14.5
6_TIAL51_LDM	3.50	13.7
7_TIAL51_LDM	3.60	14.1
8_TIAL51_LDM	3.50	13.8
9_TIAL51_LDM	3.50	13.3
Valore medio		13.5
Dev standard		0.8

L’attrezzatura con cui sono state condotte le prove di flessione a 4 punti è costituita da una macchina servo-idraulica MTS, equipaggiata con un forno Instron, attrezzature in carburo di silicio (SiC) ed aste di carico in allumina (Al₂O₃) che consentono di fare prove in temperatura fino a 1500 °C in aria.

Le prove sono state condotte in controllo di spostamento, in accordo con quanto previsto dalle norme UNI EN 843-1 [7] ed UNI EN 843-2 [8]. La Tabella 7 riassume le condizioni di prova definite al primo anno di lavoro [4], mentre le Figure 26-28 mostrano il sistema di prova.

Tabella 7. Condizioni di prova per la tialite da stampa 3D LDM

Flessione a 4 punti (UNI EN 843-1 ed UNI EN 843-2)	
ID Campione	Condizioni di prova
1_TIAL51_LDM 2_TIAL51_LDM 3_TIAL51_LDM	T = 24 °C
4_TIAL51_LDM 5_TIAL51_LDM 6_TIAL51_LDM	T = 400 °C
7_TIAL51_LDM 8_TIAL51_LDM 9_TIAL51_LDM	T = 24 °C dopo shock termico 400 °C

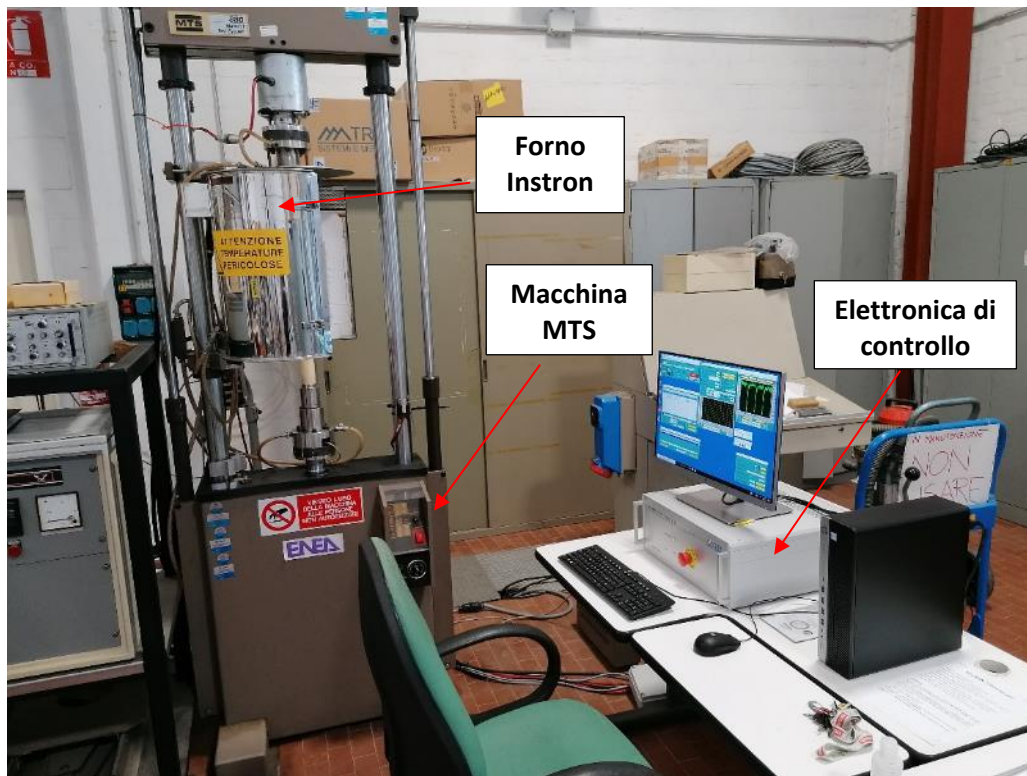


Figura 26. Sistema di prova completo

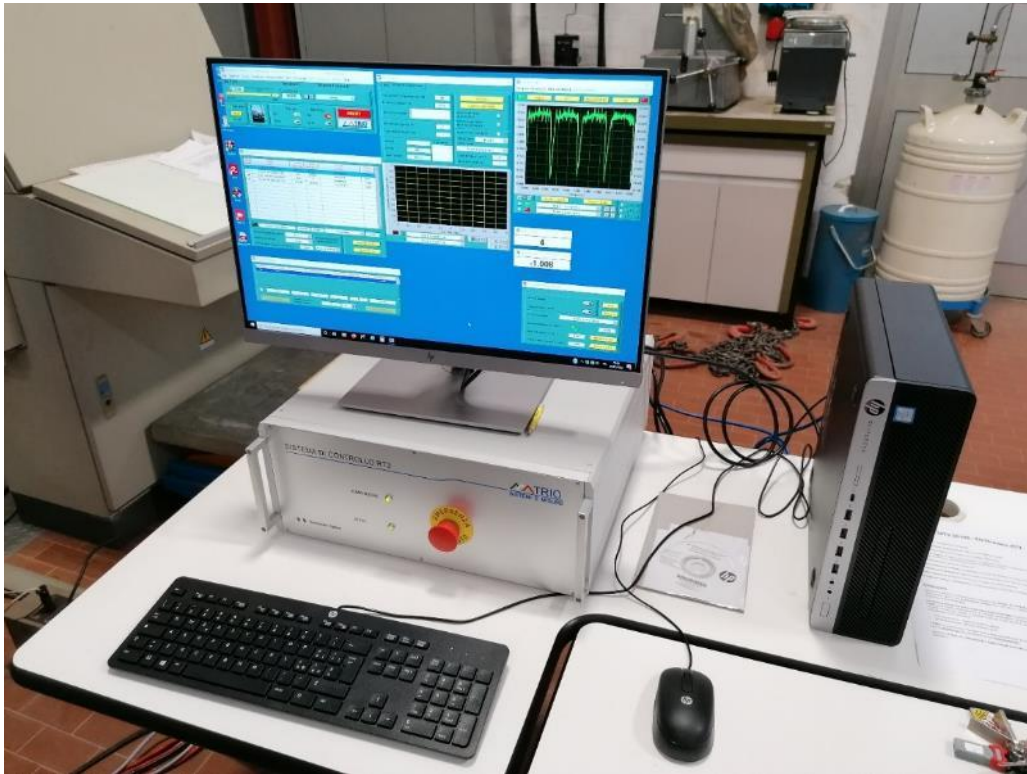


Figura 27. Dettaglio di elettronica di controllo e software della macchina prova materiali

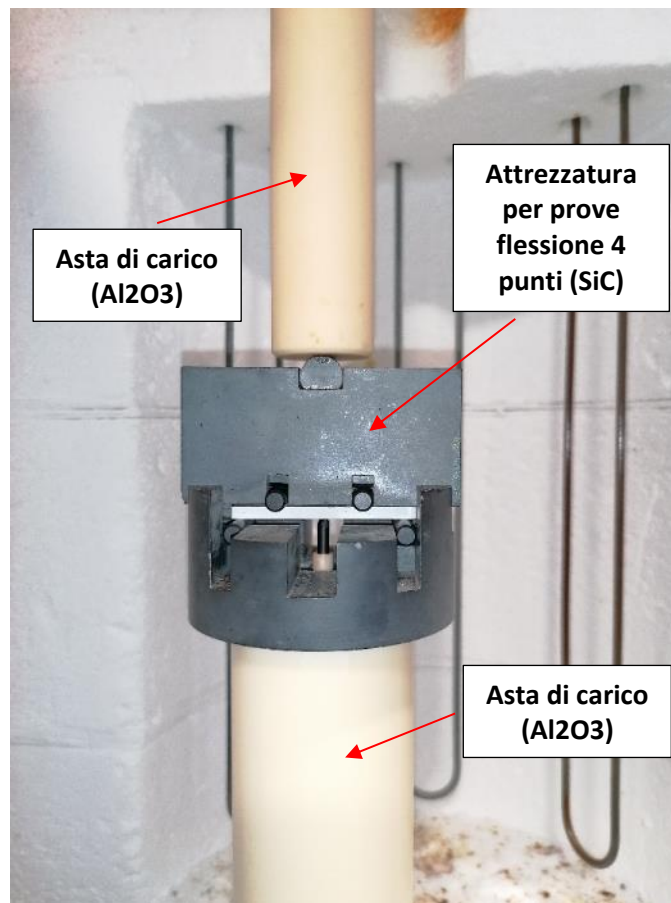


Figura 28. Dettaglio della prova di flessione a 4 punti

I risultati delle prove di flessione sono riassunti, in termini di MOR e Modulo di elasticità E, nella Tabella 7, mentre i relativi diagrammi sono riportati i diagrammi in Figura 29.

Tabella 8. Tialite Thermograde da stampa LDM: risultati delle prove di flessione

ID Campione	Condizioni di prova	MOR [MPa]	E [GPa]
1_TIAL51_LDM	24 °C	18	8,2
2_TIAL51_LDM		19	8,4
3_TIAL51_LDM		20	9,0
Valore medio		19	8,5
Dev. standard		1	0,4
4_TIAL51_LDM	400 °C	20	11,0
5_TIAL51_LDM		22	11,8
6_TIAL51_LDM		21	12,2
Valore medio		21	11,7
Dev. standard		1	0,6
7_TIAL51_LDM	24 °C dopo shock termico 400 °C	17	8,4
8_TIAL51_LDM		18	8,1
9_TIAL51_LDM		17	8,1
Valore medio		17,1	8,2
Dev. standard		0,4	0,2

Si noti che il valore di MOR (medio) del materiale è maggiore di circa l'11% nel caso di prove a 400 °C rispetto alle prove a T ambiente. Analogamente anche il valore di E (medio) a 400 °C è superiore rispetto a quello a T ambiente, ma di oltre il 27%. Si evidenzia inoltre che i campioni sottoposti a shock termico a 400 °C conservano un valore di MOR (medio) residuo (a T ambiente) di 17 MPa, che è circa il 90 % di quello del materiale tal quale (19 MPa), ed un valore di E (medio) pari al 96% circa di quello del materiale originario.

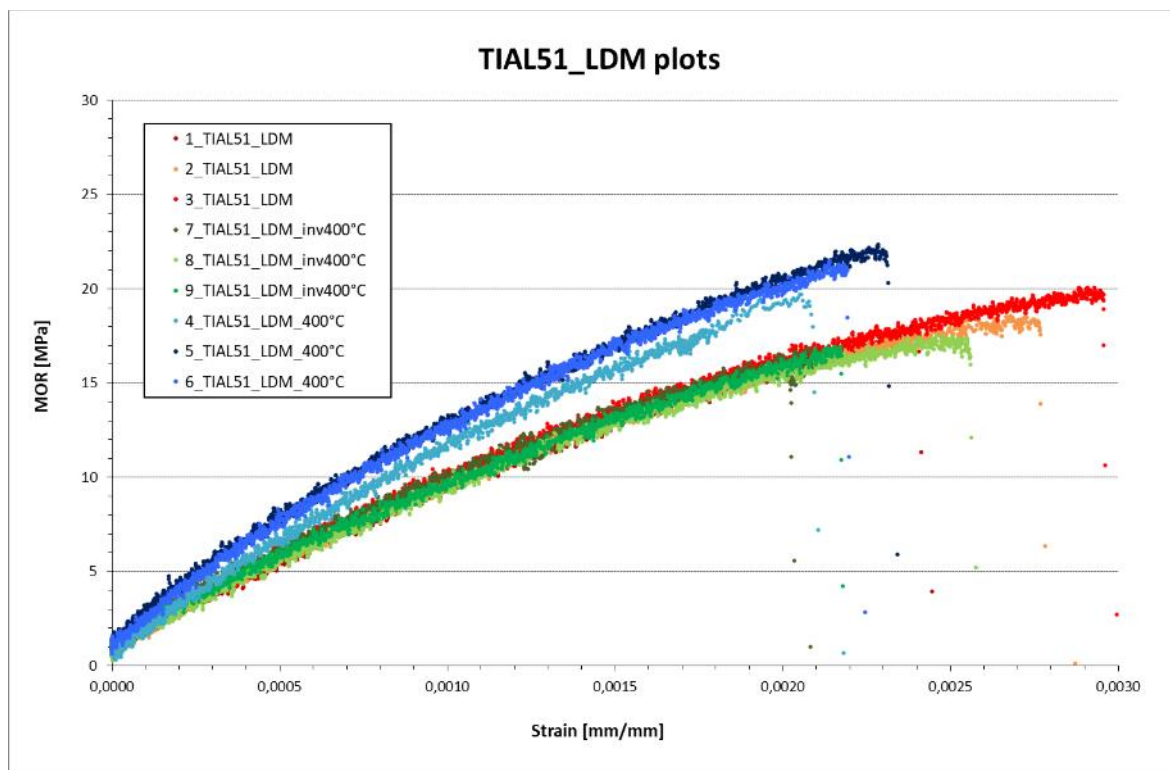


Figura 29. Diagrammi delle prove di flessione a 4 punti

I risultati relativi alla tialite sinterizzata ottenuta da stampa LDM, evidenziano un aumento della resistenza meccanica (MOR) e di E all'aumentare della temperatura. Ciò è coerente con quanto riportato in letteratura, dove il fenomeno viene spiegato con un meccanismo di chiusura delle microfratture, che avviene durante il riscaldamento del materiale, anche a temperature relativamente moderate. [10-11]

2.4 Sviluppo disegno dimostratore o pasta ceramica

Per la valutazione e l'ottimizzazione del comportamento della pasta ceramica durante la stampa dei componenti, è stato necessario effettuare uno studio fluidodinamico, attraverso strumenti di simulazione dedicati (Flow Simulation, Solidworks). Trattandosi di un materiale innovativo, sviluppato dai Laboratori ENEA di Faenza, l'analisi ha previsto diversi step: una prima valutazione dello scorrimento di un materiale ceramico simile; l'individuazione dei parametri necessari alla simulazione; la conseguente caratterizzazione del materiale; lo studio e la messa a punto di un modello fluidodinamico che rappresentasse il comportamento del materiale; il disegno dei pezzi del sistema di estrusione del materiale; l'individuazione dei vincoli iniziali del problema fluidodinamico e infine la simulazione fluidodinamica del processo reale.

2.4.1 Prova simulazione fluidodinamica con materiale standard

Per una prima valutazione fluidodinamica, si è scelto di analizzare lo scorrimento di un materiale con caratteristiche simili a quello in esame, già presente nel database del software Solidworks.

Si è scelto, pertanto, il fluido non newtoniano “slurry”, in quanto ceramico e non operante in temperatura.

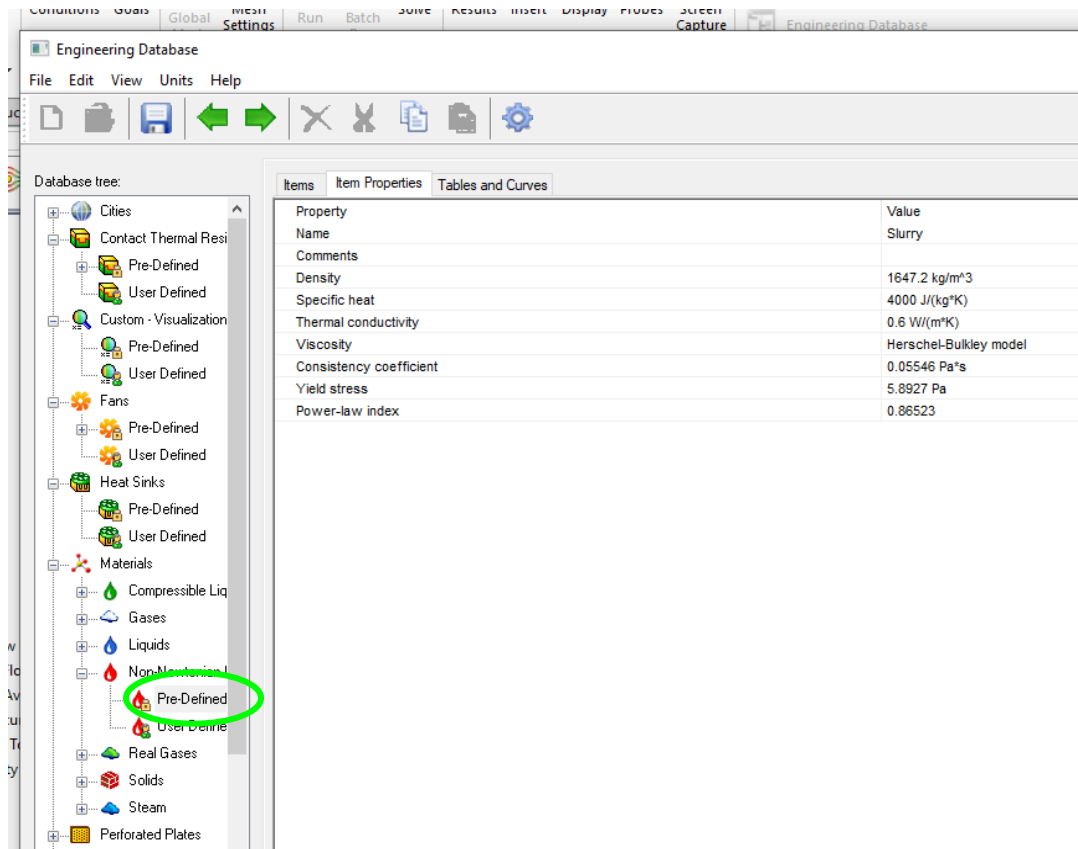


Figura 30. Immagine della Tabella del materiale *slurry* in Solidworks

Come si può notare in figura, i parametri richiesti per la simulazione sono:

- densità
- equazione costitutiva che lega la viscosità alla shear rate (in questo caso Herschel Bulkley $\rightarrow \tau = \tau_0 + m\dot{\gamma}^n$)
- Coefficiente di consistenza (m)
- Indice della power law (n)
- Yield stress (τ_0)
- Parametri legati alla temperatura

Questa prima analisi è anche servita a individuare i parametri necessari alla simulazione reale, con la nuova pasta ceramica sviluppata da ENEA, dovendo inserire manualmente fra i materiali *User defined* tutte le sue caratteristiche. Questa analisi è stata anche importante per la pianificazione della caratterizzazione del materiale.

Per la prima simulazione effettuata con il materiale *slurry*, è stato disegnato e poi utilizzato l’ugello reale della stampante 3D in dotazione dell’ENEA (Figura 31).

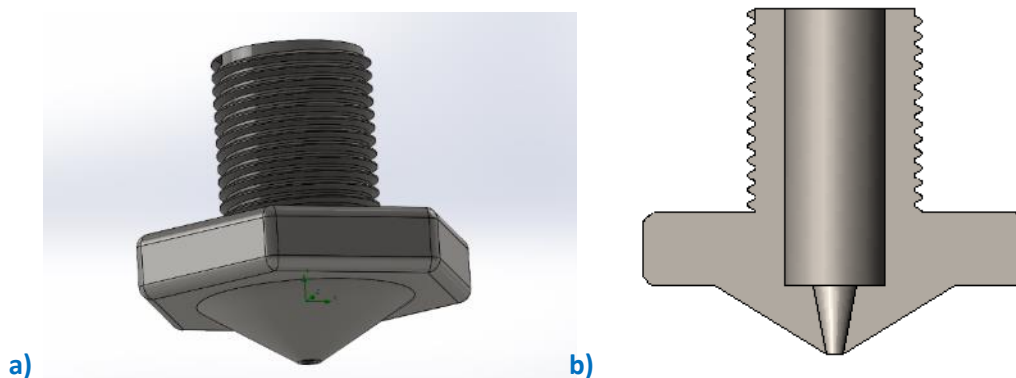


Figura 31. Ugello reale stampante ENEA: a) vista 3D e b) sezione

Essendo una analisi preliminare, è stato considerato solo questo elemento del sistema di estrusione e sono stati adottati dei parametri standard. In particolare, sono stati fissati come vincoli iniziali, il flusso di massa in ingresso e la velocità del fluido in uscita. La temperatura considerata è stata quella ambiente e si è considerato l'effetto della gravità.

Parametri:

- Inlet mass flow= 0.0001kg/s (→ portata massica)
- p_{atm} sulle pareti e $T=25^{\circ}C$
- gravità y
- $v_y= 0.005m/s$

Per il calcolo dei risultati, sono state usate delle Global mesh regolari ed uguali.

Si riportano, a titolo di esempio, alcuni dei risultati ottenuti e utili alla comprensione del problema e all'ottimizzazione del processo successivo.

In accordo con le attese, la velocità lungo y aumenta con l'approssimarsi al restringimento e in particolare nella sezione troncoconica dell'ugello (Figura 32).

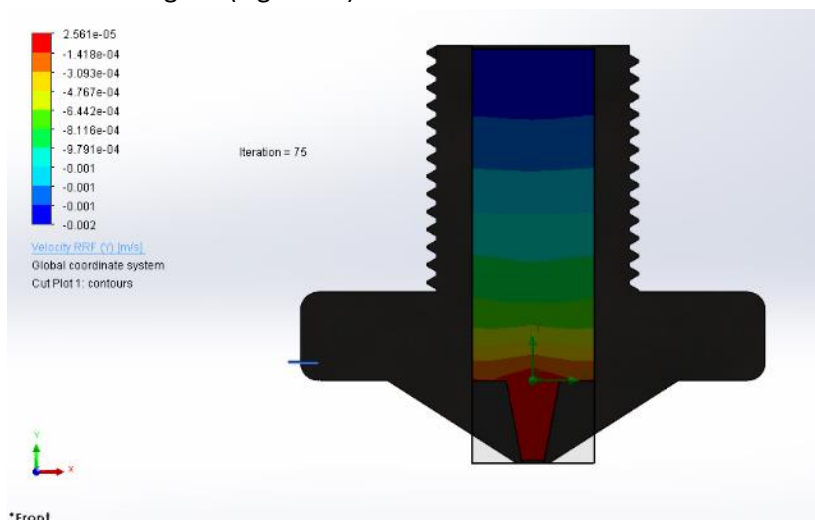


Figura 32. Risultati della simulazione su slurry: Velocità lungo y

La viscosità dinamica risulta essere più alta inizialmente e sui bordi per aderenza, meno nel centro per velocità maggiore; torna a crescere nella parte finale dell'ugello, per il restringimento della sezione (Figura 33).

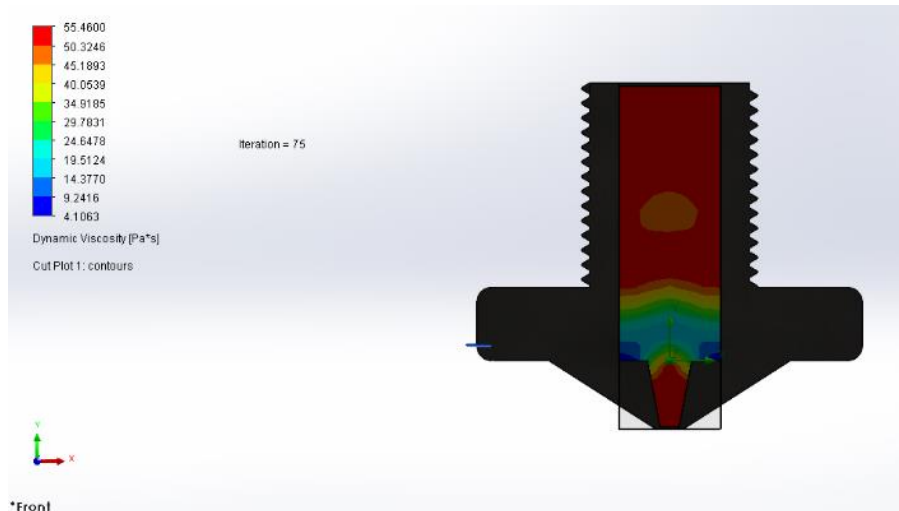


Figura 33. Risultati della simulazione su slurry: viscosità dinamica

2.4.2 Problema reale: fase preliminare

Le analisi effettuate su materiali standard hanno permesso di individuare i parametri necessari alla simulazione fluidodinamica reale, che sono:

- densità
- equazione costitutiva e parametri coinvolti
- individuazione di vincoli iniziali (quali portate, pressioni, flussi...)

Sono stati considerati fissi come da banca dati del software i parametri legati alla temperatura in quanto non è un parametro coinvolto nella simulazione (il materiale sviluppato, ossia la pasta ceramica di tialite, denominato *pasta ceramica*, viene estruso a temperatura ambiente).

Il primo parametro misurato sulla *pasta ceramica* in fase di sviluppo al WP3 (LA3.2) è stata la densità sperimentale, calcolata come rapporto fra massa e volume (si è riempito un volume noto e ne è stata misurata la massa):

$$\rho = 2407,3 \text{ kg/m}^3$$

Sono quindi stata effettuate le misure reologiche al reometro rotazionale Kinexus Pro+ (Malvern) utilizzando una geometria piatto/piatto zigrinato da 20mm con un gap di 1mm. La misura condotta ha previsto l'applicazione di uno shear stress crescente $10E+2$ fino $10E+4$ Pa, acquisendo i rispettivi valori di shear rate ed ottenendo quindi la correlazione della viscosità dinamica allo shear rate. Di seguito si riportano i valori ottenuti (Tabella 9).

Tabella 9. Valori sperimentali di viscosità dinamica

Shear rate (s ⁻¹)	Viscosità dinamica (Pa*s)
1,09E-05	1,83E+07
1,35E-05	1,86E+07
1,73E-05	1,83E+07
2,69E-05	1,48E+07
3,61E-05	1,39E+07
5,64E-05	1,12E+07
8,07E-05	9,85E+06
1,37E-04	7,28E+06
2,23E-04	5,64E+06
3,25E-04	4,87E+06
4,73E-04	4,22E+06
7,39E-04	3,40E+06
1,44E-03	2,19E+06
3,36E-03	1,19E+06
9,26E-03	5,41E+05
0,02669	2,36E+05
0,06949	1,14E+05
0,2229	4,49E+04

In letteratura, sono presenti diversi modelli che correlano *shear rate* e viscosità. Di seguito, sono riportate le più utilizzate (Tabella 10):

Tabella 10. Equazioni costitutive di fluidi non newtoniani

Modello	Equazione costitutiva	parametri	Num. parametri
POWER-LAW	$\eta = m * (\dot{\gamma}^{(n-1)})$	m, n	2
CARREAU- MODEL	$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^{\frac{(n-1)}{2}}$	$\eta_0, \eta_{\infty}, \lambda, n$	4
CARREAU-YASUDA MODEL	$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (\lambda \dot{\gamma})^a]^{\frac{(n-1)}{a}}$	$\eta_0, \eta_{\infty}, \lambda, n, a$	5
CROSS	$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{[1 + (c * \dot{\gamma})^d]}$	$\eta_0, \eta_{\infty}, c, d$	4
HERSCHEL BULKLEY	$\tau = \tau_0 + m \dot{\gamma}^n$	τ_0, m, n	3
SISKO	$\tau = \dot{\gamma} * \eta_{\infty} + m \dot{\gamma}^n$	η_{∞}, m, n	3

Con

η = viscosità dinamica [Pa*s]

$\dot{\gamma}$ = Shear rate [s^{-1}]

n = indice power law

m = indice di consistenza

η_0 = valore di viscosità per $\dot{\gamma} = 0$

η_∞ = valore di viscosità per $\dot{\gamma} = \infty$

a, c, d = altri parametri

τ = shear stress [Pa]

τ_0 = yield stress [Pa]

La maggior parte dei modelli in Tabella 10 sono presenti nel software, permettendo così il corretto inserimento manuale del nuovo materiale. Il modello più utilizzato e conosciuto è il Power-Law Model. I parametri sono due, m (indice di consistenza) e n (indice power law). Per $n = 1$ si ha il caso Newtoniano, con viscosità costante e pari a m; per $n < 1$ il modello prevede shear thinning (funzione $\tau = \eta \dot{\gamma}$ decrescente); per $n > 1$ il modello prevede shear thickening (funzione $\tau = \eta \dot{\gamma}$ crescente). [12] Il modello risulta essere molto efficace per descrivere le zone di shear thinning; è al contrario poco efficace nei range dei bassi valori di shear rate, poiché la viscosità diverge. I modelli a più parametri, come Carreau Model, Carreau-Yasuda Model, Cross Model sono più realistici in quanto prevedono, oltre allo shear thinning, anche il plateau Newtoniano a bassi ed alti shear rate.

Tuttavia, individuando opportunamente il range di $\dot{\gamma}$ nel quale lavora del materiale, per esempio alti shear rate, è possibile applicare anche il modello power law.

Nel caso in esame, si è scelto di applicare la legge costitutiva power law (1) per simulare il comportamento del materiale. I dati sperimentali sono stati riportati in un grafico in scala bi-logaritmica, al fine di determinare m ed n (figura 34).

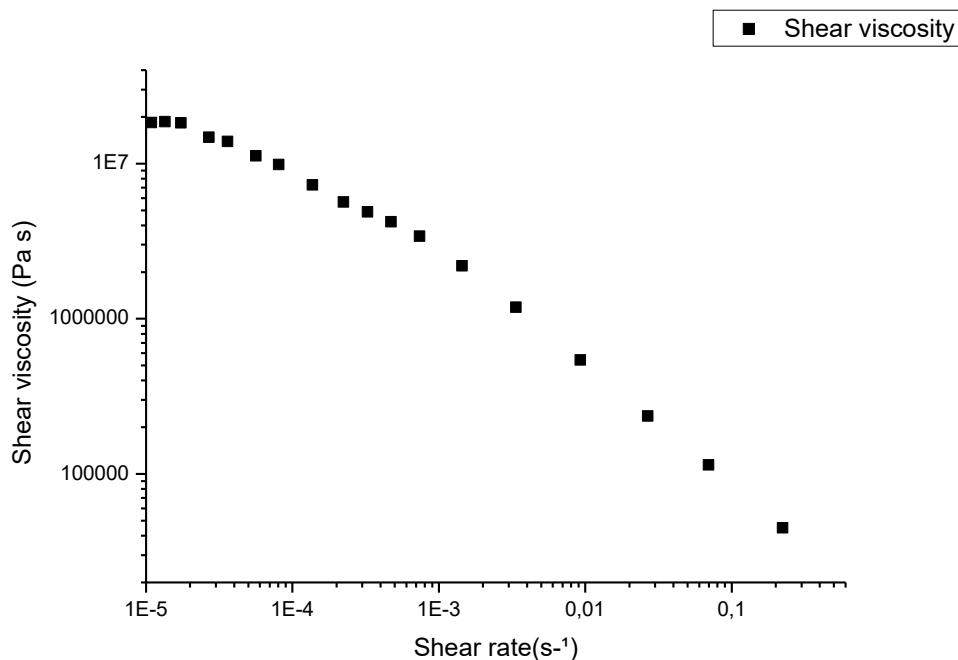


Figura 34. Curva viscosità/shear rate (scala biLog)

Nella scala bi-logaritmica, infatti, n rappresenta la pendenza della retta e m l'intercetta.

$$\eta = m * (\dot{\gamma}^{(n-1)}) \tag{1}$$

$$\text{Log}(\eta) = \text{Log } m + (n-1)\text{Log}(\dot{\gamma}) \leftrightarrow y = b + ax$$

Con :

$$y = \text{Log}(\eta)$$

$$b = \text{Log } m$$

$$a = (n-1)$$

$$x = \text{Log}(\dot{\gamma})$$

L'applicazione del modello a tutti i punti sperimentali, e in particolare se si considera il range dei bassi valori di shear rate, come da previsione, non è efficace per tutti i punti della curva ($\bar{R}^2 = 0,976$ e $\text{RSS} = 0,224$) Figura 35).

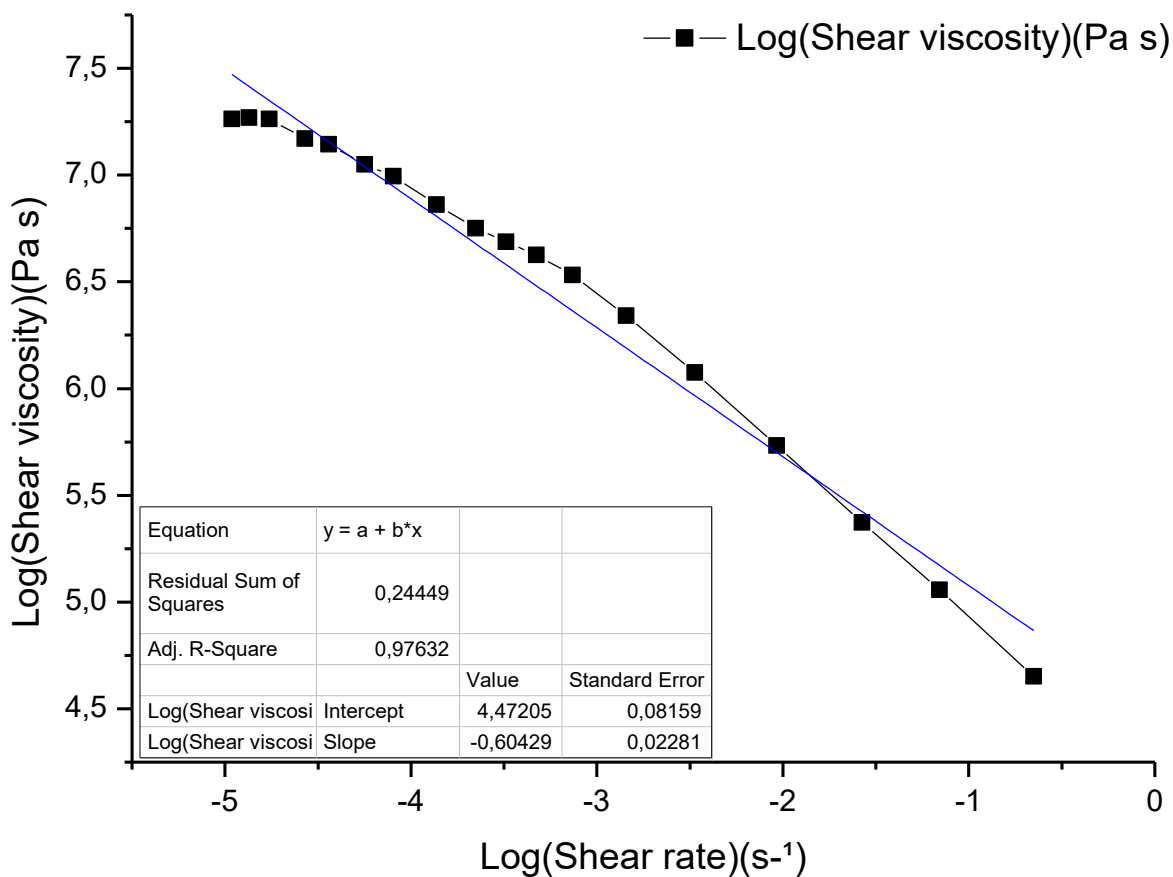


Figura 35. Fit modello power law standard

Considerando, invece, due regioni differenti, bassi ed alti shear rate, il fit è altamente efficace: i punti sono perfettamente allineati e appartenenti al fit lineare ($\bar{R}_1^2 = 0,987$, $\text{RSS}_1 = 0,0092$; $\bar{R}_2^2 = 0,999$, $\text{RSS}_2 = 0,0015$).

È ben definita, inoltre, la η_0 , valore di viscosità per $\dot{\gamma} = 0$. I valori di m e n , sono stati ottenuti per simulazione della curva tramite il power law model modificato, ossia considerando diversi range di shear rate (Figura 36).

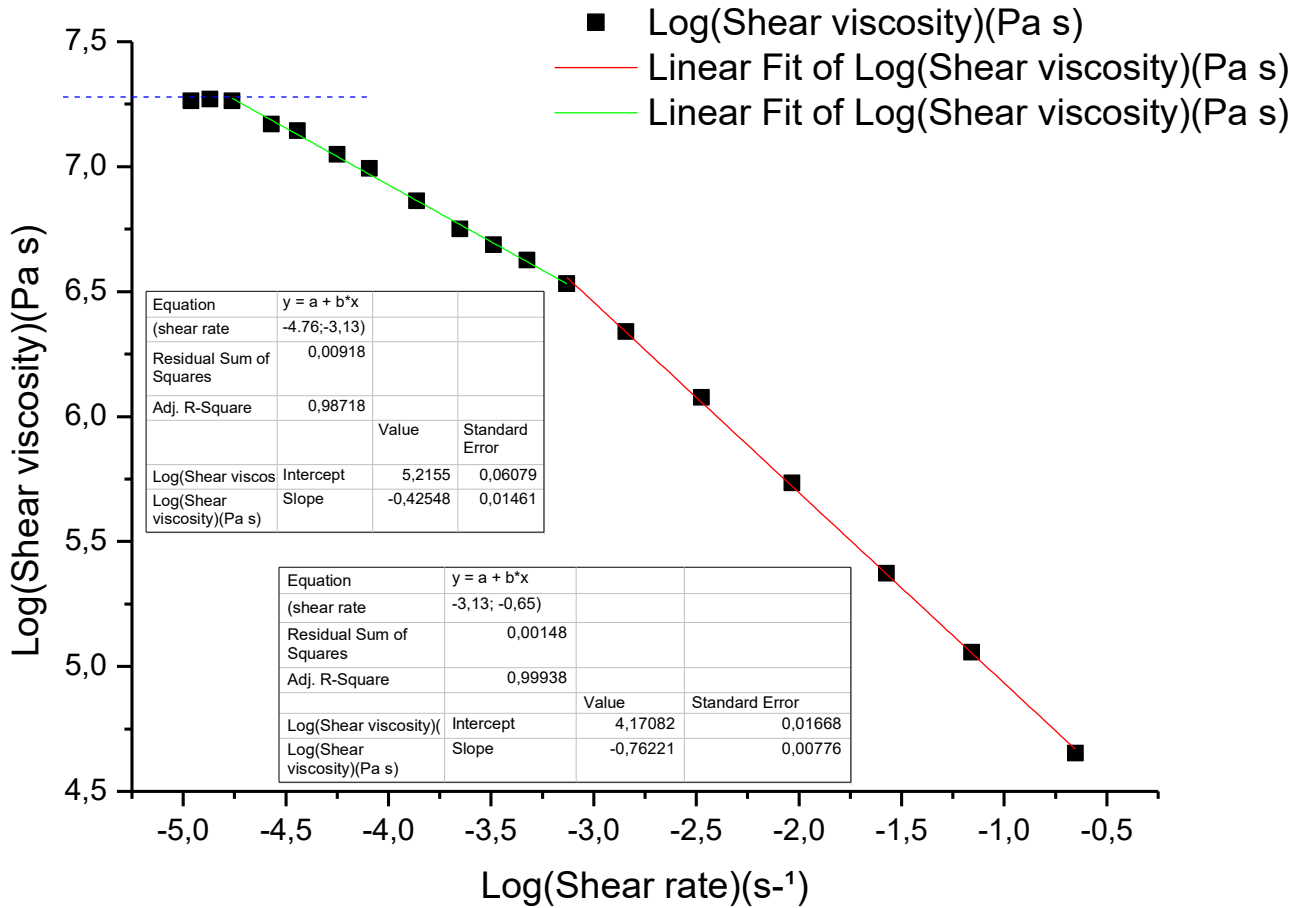


Figura 36. Applicazione del modello power law sui punti sperimentali

La legge del materiale in studio diviene:

$$\eta = \eta_0 + m_1 * \dot{\gamma}^{(n_1-1)} + m_2 * \dot{\gamma}^{(n_2-1)} \quad (2)$$

con i termini descritti in Tabella 11.

Tabella 11. Legge costitutiva del materiale pasta ceramica

$\eta = \eta_0 + m_1 * \dot{\gamma}^{(n_1-1)} + m_2 * \dot{\gamma}^{(n_2-1)}$	
$\dot{\gamma} \in [0; 1,73E - 5] \rightarrow \eta_0=1.83E7; m_1=0 \text{ e } m_2=0$ $\eta = \eta_0$	
	$y=a+bx$ Log(visc)=Log m+(n-1)Log (shear rate)
$\dot{\gamma} \in [1,73E-5; 7,39E-04] \rightarrow \eta_0=0 \text{ e } m_2=0; m_1 \neq 0$ $\eta = m_1 * \dot{\gamma}^{(n_1-1)}$ $m_1 = 1,74 \text{ E}+05$ $n_1 = 0,58$	Log (shear rate) $\in (-3.13; -4.96)$ Intercept= Log m = 5,2398 Slope= (n-1)= -0.42005
$\dot{\gamma} > 7,39E-04 \rightarrow \eta_0=0 \text{ e } m_1=0$ $\eta = m_2 * \dot{\gamma}^{(n_2-1)}$ $m_2 = 1,48E+04$ $n_2 = 0,24$	Log (shear rate) > -3.13 Intercept= Log m = 4,17082 Slope= (n-1)= -0,76221

Avendo generato una legge costitutiva complessa a 5 parametri, si è voluto confrontarla con altre simili riportate in Tabella 10.

In particolare, il modello di Carreau, Carreau-Yasuda e Cross (si noti inoltre che la legge costitutiva ottenuta è comparabile anche con il modello di Herschel Bulkley, a meno del termine funzione di $\dot{\gamma}^n$; per questo motivo, la comparazione è di per sé positiva). La Figura 37 illustra i tre fit e i relativi parametri.

Come si evince dalla Figura 37, se si ha una leggera divergenza nella zona dei bassi shear rate, nel range degli alti shear rate il modello costituisce una buona approssimazione e viceversa. Anche in questo caso, il modello a 5 parametri, Carreau-Yasuda, risulta essere il più efficace (curva verde). Questa è una dimostrazione indiretta di quanto ottenuto. In più, secondo tutti i modelli utilizzati, $n < 1$, quindi si è nella condizione di shear thinning, ben approssimata dal modello power law.

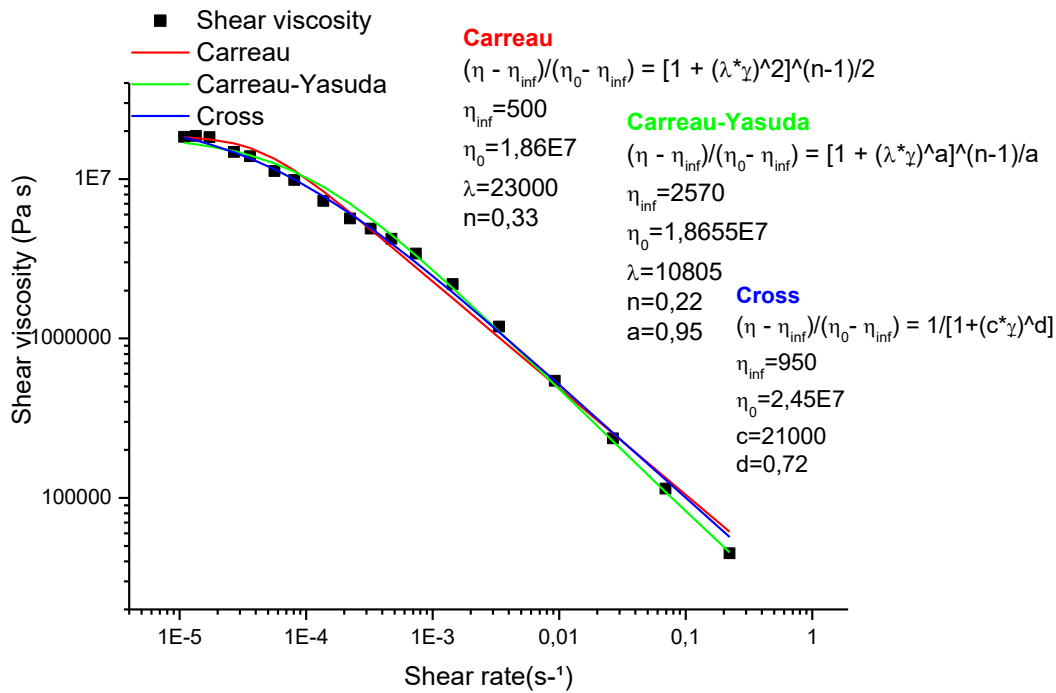


Figura 37. Applicazione dei modelli Carreau, Carreau-Yasuda e Cross sui punti sperimentali

Come ulteriore conferma della validità dell'equazione trovata, è stato effettuato il calcolo della portata volumetrica, quindi dello shear rate a partire dalle condizioni reali di stampa.

Le impostazioni di stampa tipicamente usate per la pasta di tialite in fase di sviluppo al WP3 sono:

- diametro ugello: 1,2mm
- altezza di stampa: 0,7mm
- pressione di alimentazione: 4 bar

È stato quindi ricavato lo shear rate durante la stampa.

Il diametro ugello è pari a 1,2mm (si schiaccia a 0,7mm=2a dell'ellisse; area sempre uguale $\pi * r^2 = a * b * \pi = 1,1304 \text{ mm}^2$, con a=0,35mm; b=1,03mm).

La stampante LDM in dotazione in 4,8s riesce a realizzare un volume delle dimensioni di:

$$\pi * r^2 * L = 0,6^2 * \pi * 100 \text{ mm}^3 = a * b * \pi * 100 \text{ mm}^3 = 113,04 \text{ mm}^3$$

Quindi Q, portata volumetrica, sarà:

$$Q = (\pi r^2 L) / t = (\pi 0,6^2 * 100) / 4,8 \text{ [mm}^3/\text{s]} = 23,55 \text{ [mm}^3/\text{s]} = 2,355E-8 \text{ [m}^3/\text{s]}$$

Semplificando il problema come un moto laminare attraverso un tubo di sezione circolare costante, Q sarà anche uguale a [13]:

$$Q = \frac{\pi * R^4 * \Delta p}{8 * L * \eta} \quad (\text{legge di Poiseuille}) \quad (3)$$



Si noti che questa costituisce un'approssimazione, poiché il volume del canale di estrusione è parzialmente occupato da vite filettata (nel calcolo di $\dot{\gamma}$ è stato considerato solo il volume occupato dalla pasta, trascurando nel suo calcolo la variazione di sezione della vite, considerata con un diametro medio di 5mm); in più la parte finale, ossia l'ugello, non è a sezione costante ($R_1=2.5$; $R_2=0.6$ mm), ma è di lunghezza estremamente bassa (≈ 5 mm) e trascurabile rispetto all'intero canale 110mm.

Queste approssimazioni sono accettabili in quanto nel caso reale $\dot{\gamma}$ potrebbe solo essere superiore.

Le forze coinvolte sono:

- forza dovuta alla pressione sulla base A: $F_a = \pi R^2 p_a$
- forza dovuta alla pressione sulla base B: $F_b = -\pi R^2 p_b$
- forza di viscosità sulla parete laterale S: $F_v = \eta S \frac{dv}{dr}$ con $S=2\pi rL$, L = lunghezza tubo, ma $\frac{dv}{dr} = \dot{\gamma} \rightarrow$
 $F_v = \dot{\gamma} * \eta * S = \tau * S$

NB= η anche non cost

Da cui:

$$\Delta p = \frac{2 * \dot{\gamma} * \eta * L}{R} \quad (4)$$

Sostituendo Δp in Q

$$Q = \frac{\pi * R^3 * \dot{\gamma}}{4} \quad (5)$$

E quindi

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (6)$$

Considerando il valore di $\dot{\gamma}$ (≈ 1.91 [1/s]) e correlandolo alla figura 36, la stampante lavora ad alti shear rate ($\dot{\gamma} > 7,39E-04$ 1/s). Possiamo quindi considerare la **power law** con valore di $n=n_2 = 0,24$ e $m=m_2 = 1,48E+04$ e gli altri due termini nulli, ossia:

$$\eta = m_2 * \dot{\gamma}^{(n_2-1)} = m * \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (7)$$

Una volta stabilita la legge costitutiva (3), i relativi parametri m e n , la densità, nella banca dati di Solidworks è stato generato un file relativo al nuovo materiale, *pasta ceramica* (Figura 38):

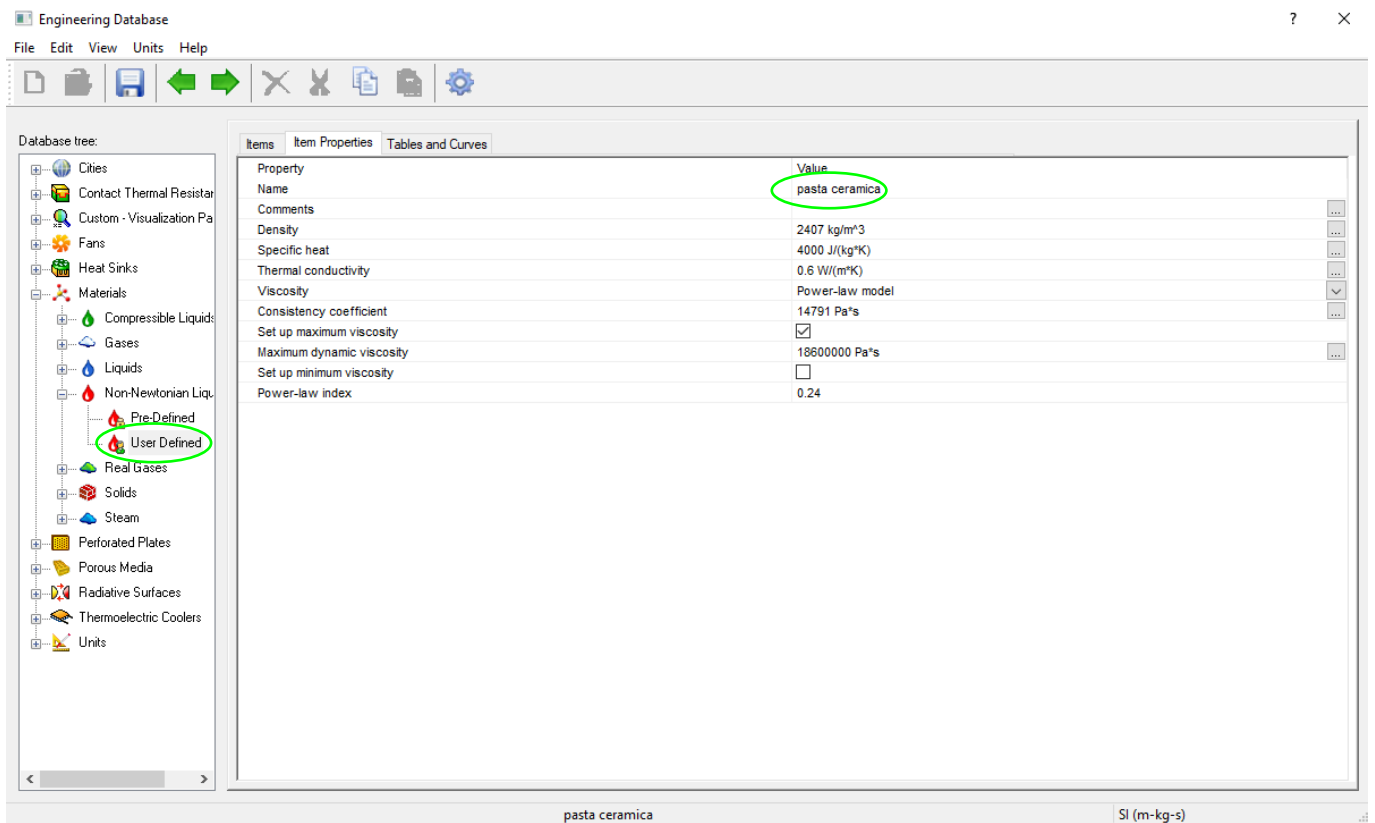


Figura 38. Immagine della tabella *pasta ceramica* inserita in Solidworks

La fase preliminare alla simulazione si è conclusa con la definizione vincoli iniziali del problema e con il disegno del sistema estrusore.

I **vincoli iniziali** individuati del problema da impostare in fase di simulazione sono stati:

- pressione di alimentazione: 4 bar
- portata volumetrica in uscita: $Q= 2,355E-8$ [m³/s]

È stato quindi disegnato il sistema “estrusore” composto da:

-vite: costituisce il mezzo di movimentazione del materiale all’interno del canale, grazie alla sua rotazione e alla sua geometria.

-canali di alimentazione ed alloggiamento vite: permette sia l’alimentazione del materiale che l’alloggiamento della vite che consente il moto del materiale nella cavità cilindrica e fino all’ugello.

-ugello: permette la fuoriuscita del materiale, definendo la geometria di deposizione

Si riportano le immagini reali dei singoli componenti e i relativi disegni 3D (Figure 39-43).



Figura 39. Immagine del sistema estrusore reale



Figura 40. Canali di alimentazione ed alloggiamento vite: a) vista 3D; b) sezione; c) quattro viste principali

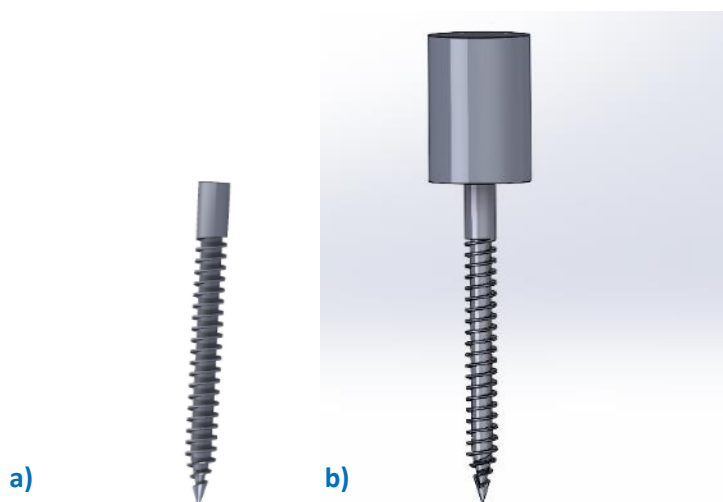


Figura 41. Disegno della vite: a) vista 3D; b) vite con sistema di montaggio

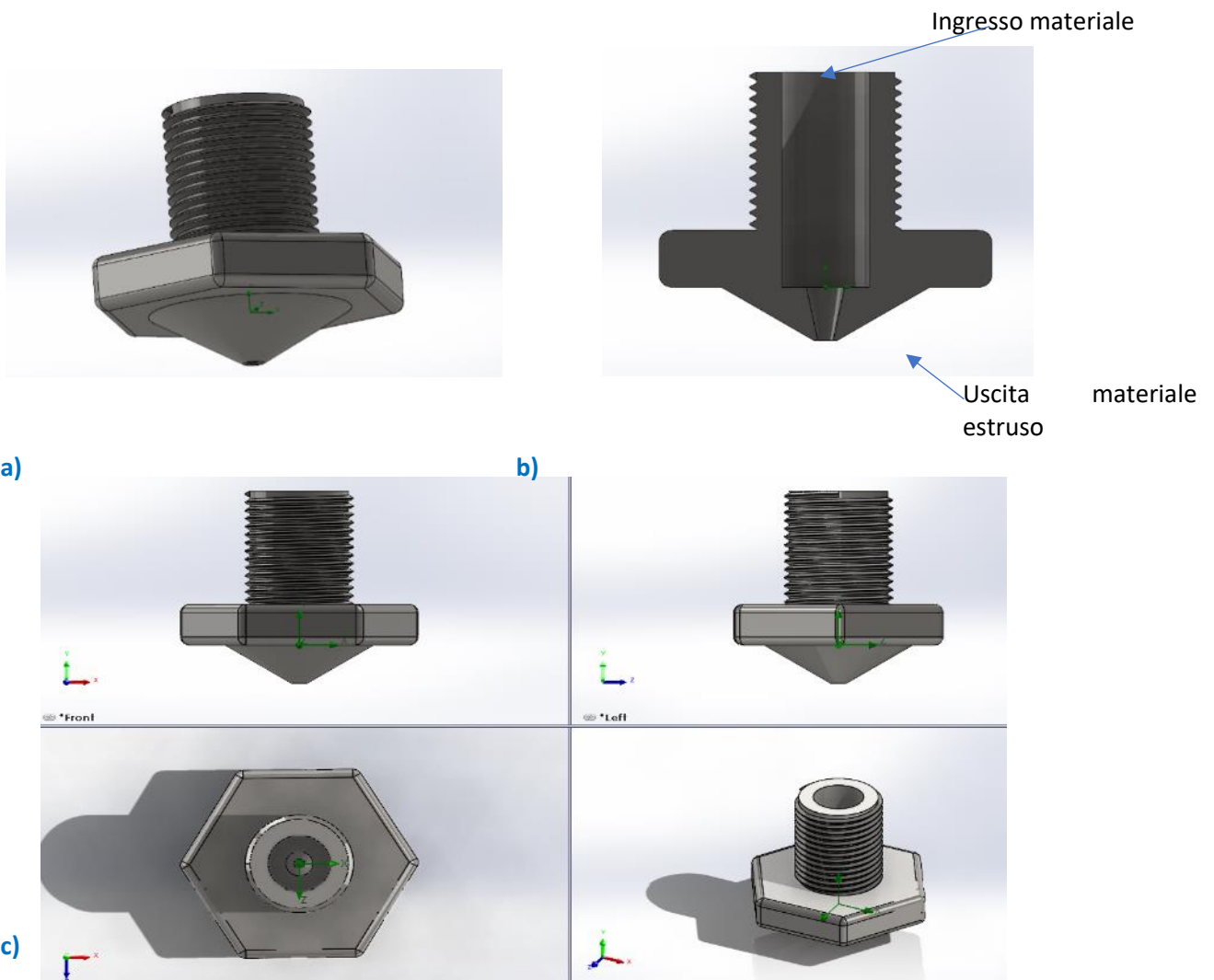


Figura 42. Disegno dell'ugello: a) vista 3D; b) sezione; c) quattro viste principali

I tre componenti sono poi stati assemblati per riprodurre il sistema reale:



Figura 43. Sistema estrusore reale: a) vista 3D; b) sezione; c) quattro viste principali

2.4.3 Problema reale: simulazione del flusso della pasta nell'estrusore

La prima parte della simulazione fluidodinamica dell'estrusore ha previsto l'analisi del comportamento della pasta ceramica nella zona interna dell'estrusore. I parametri considerati sono stati i seguenti:

- 4bar sulla superficie di alimentazione (total pressur inlet)
- Portata volumetrica in uscita di $Q_{out}=2,355E-8 \text{ m}^3/\text{s}$ (outlet volume flux)
- $T= 25^\circ\text{C}$
- Gravità lungo y

La Figura 44 sintetizza quanto detto ed evidenzia il *computational domain* ossia il dominio su cui è stato effettuato lo studio.



Figura 44. Computational domain

Per questa prima analisi la vite è stata considerata ferma, considerandone solo l'ingombro e tenendo conto del suo movimento solo con la portata volumica finale.

Fra le variabili che si intendeva studiare, sono elencate di seguito le più significative:

- pressione
- viscosità dinamica

Dopo un primo run utilizzando delle mesh regolari ed uguali per tutto il computational domain, si è scelto di infittire la mesh lungo yz, parallelo al percorso del fluido (Figura 45):

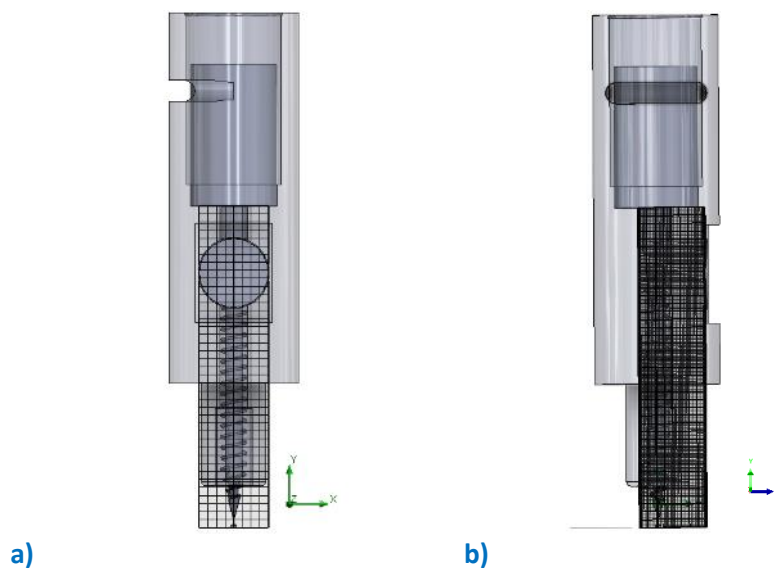


Figura 45. a) Mesh piano xy; b) mesh piano yz

Sono state pertanto calcolate le mesh, che si infittiscono, per le impostazioni date, nelle zone di curvatura (zone blu, Figura 46).

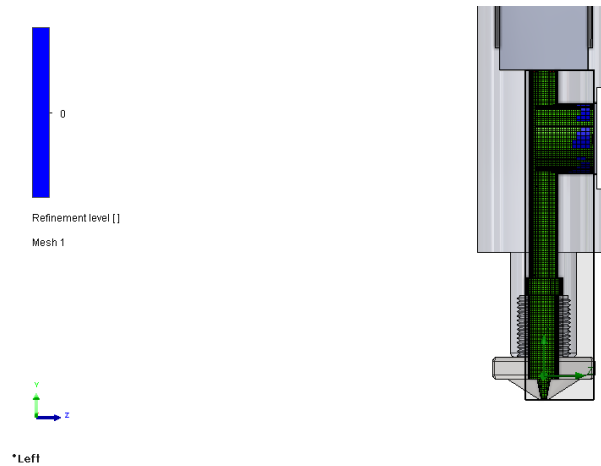


Figura 46. Infittimento mesh su curvatura

Il programma fornisce tabelle dei risultati; si possono tuttavia anche visualizzare attraverso diverse modalità. Di seguito sono riportati i dati visualizzati come *Cut Plot*, risultati nella sezione considerata espressi come colorazioni differenti che variano in un range di valori, *Surface Plot*, risultati nella superficie considerata espressi come colorazioni differenti che variano in un range di valori; *Flow trajector Y*, risultati nella sezione considerata espressi come frecce indicanti la direzione di flusso a colorazioni differenti che variano in un range di valori.

Di seguito si riportano alcuni esempi, in particolare i risultati di pressione e viscosità dinamica, ritenuti particolarmente significativi.

La pressione, coerentemente alle attese, è maggiore nella sezione di ingresso e va a diminuire con la sezione della vite (Figura 47).

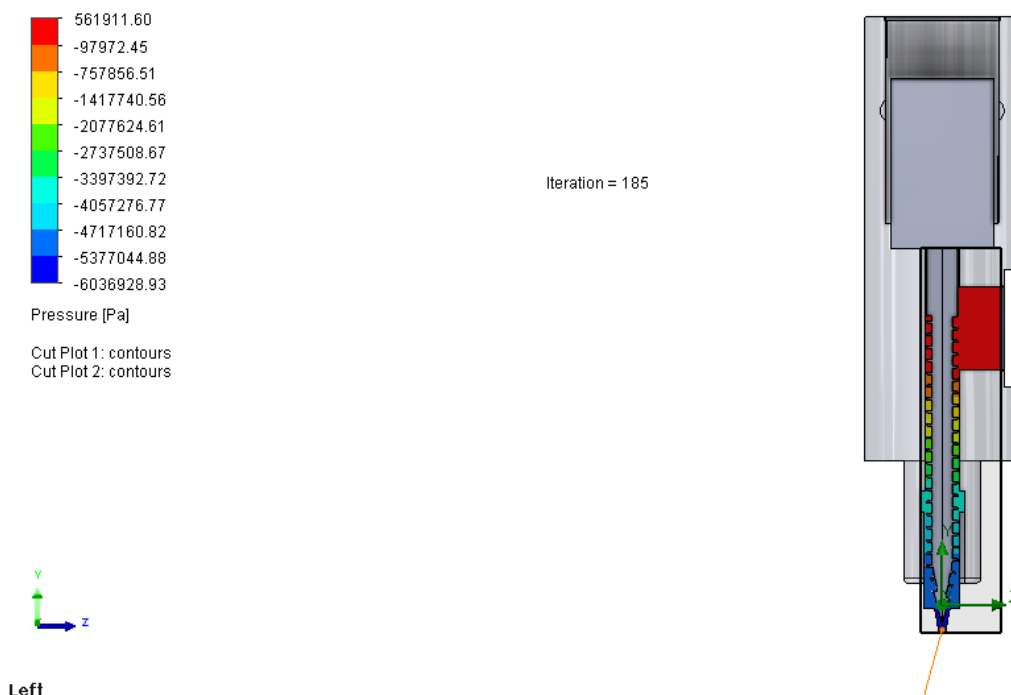


Figura 47. Risultati della simulazione su pasta ceramica: pressione; Cut Plot

Lo studio della viscosità dinamica ha, invece, messo in evidenza un aumento considerevole della viscosità in fase di alimentazione, probabilmente dovuto alla geometria del sistema: avere un'alimentazione perpendicolare all'asse dell'estrusore risulta problematico e complica la fase di stampa; in questo punto si verifica un elevato aumento della viscosità, ben visibile nelle figure seguenti (Figura 48 a, b, c).

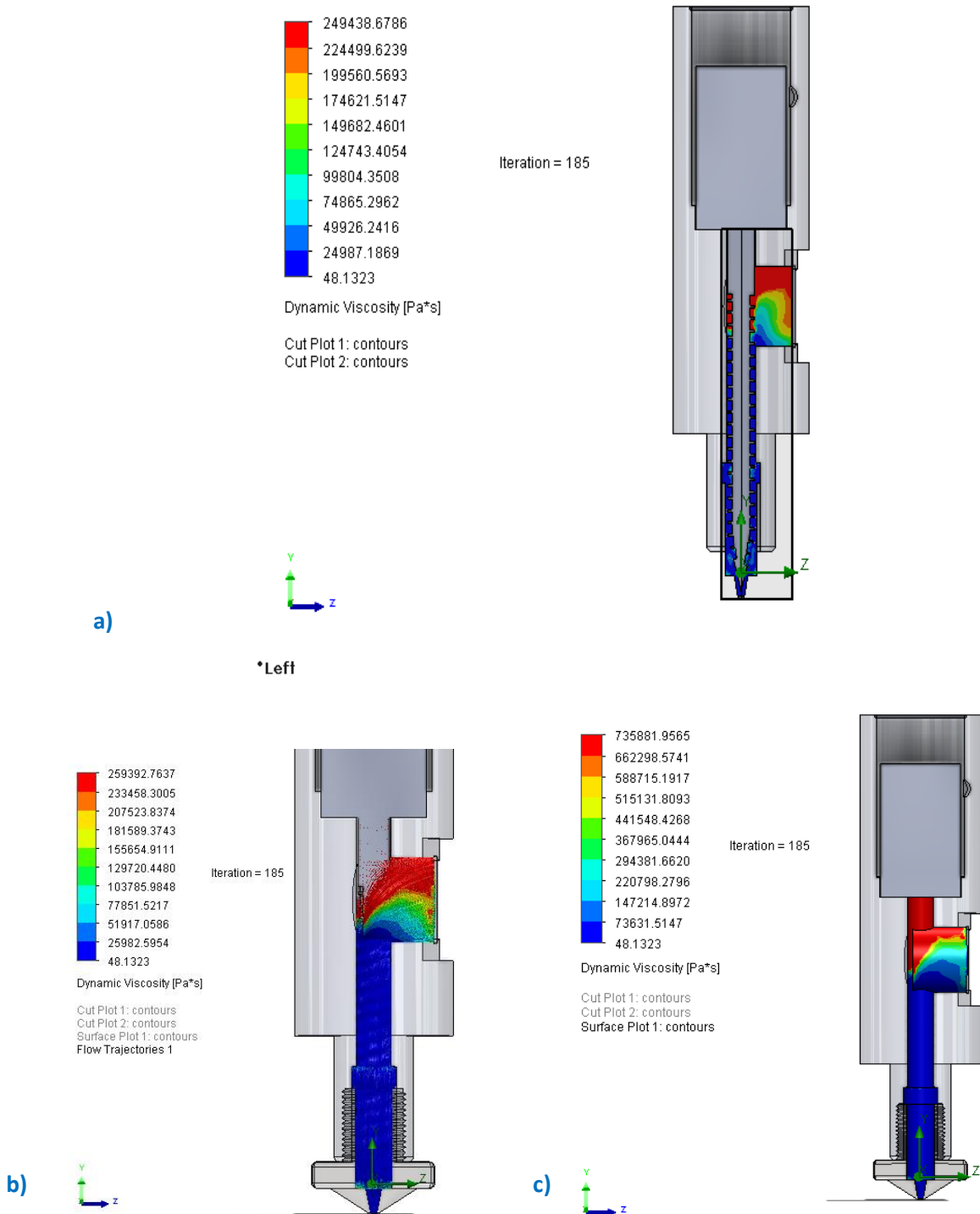
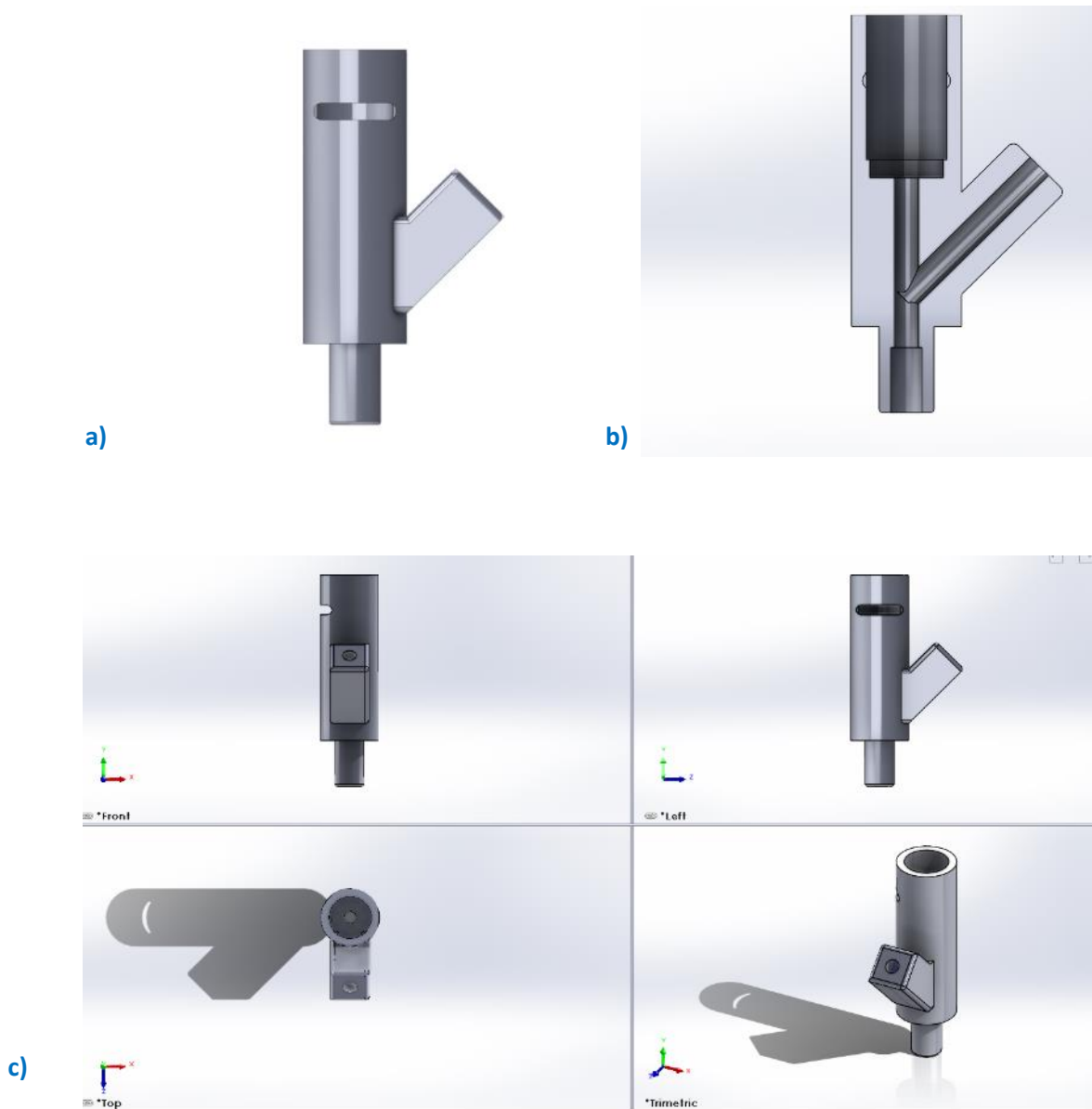


Figura 48. Risultati della simulazione su pasta ceramica: viscosità dinamica; a) Cut Plot; b) Flow Trajectories; c) Surface Plot

Questa considerazione e la conseguente difficoltà di stampa che ne deriva, comprovata anche sperimentalmente, ha portato a considerare di effettuare una modifica del sistema canali di alimentazione ed alloggiamento vite, al fine di diminuire la viscosità in ingresso.

Si è pertanto iniziato lo studio per poter ottimizzare e migliorare il sistema di estrusione: la prima modifica effettuata è stata di tipo progettuale. Si è infatti ridisegnato il sistema di alimentazione della stampante, ruotando l'asse di alimentazione di 45°, come illustrato in figura 49.



**Figura 49. Canali di alimentazione ed alloggiamento vite, disegno modificato:
a) vista 3D; b) sezione; c) quattro viste principali**

3 Conclusioni

Il presente rapporto tecnico riassume il lavoro svolto durante il secondo anno di attività progettuale nell'ambito della LA 4.5 - Reattore refrattario da additive manufacturing (AM) per impianti di produzione di energia elettrica da biomasse: progettazione preliminare del dimostratore. L'attività si è prevalentemente concentrata sullo **studio del materiale tialite, ottenuto per stampa 3D di paste ceramiche sperimentali sviluppate nell'ambito del WP3 (LA 3.1, 3.2 e 3.3)**, impiegando la polvere commerciale denominata tialite Thermograde. Mediante la sperimentazione condotta su cilindri ottenuti da processo convenzionale di pressatura e i risultati dell'analisi termica, **sono stati individuati i cicli termici necessari al degasaggio e alla sinterizzazione della tialite che richiede una temperatura di sinterizzazione in aria di 1500°C**. Il ciclo termico individuato è stato quindi applicato a campioni in forma di blocchetti forniti dalla LA 3.2, al fine di **individuare i ritiri necessari alla progettazione e alla definizione di disegni di lavoro per la realizzazione di componenti da stampa 3D LDM**. È stata quindi progettata una piastra, tenendo conto del ritiro lineare determinato del 6% in tutte le direzioni di stampa: è stato prodotto **il disegno CAD e il relativo formato STL, fornito in input in LA3.2 per lo slicing e la successiva stampa in verde con la tecnica ad estrusione LDM**. La piastra in verde ottenuta è stata quindi fornita ad input di LA4.5 e sinterizzata secondo il ciclo termico individuato. Sono stati quindi **ottenuti i provini per la caratterizzazione** secondo le indicazioni di normativa, ossia per lavorazione meccanica della piastra, al fine di procedere alla caratterizzazione del materiale.

Gli oggetti e gli elementi di verifica previsti a progetto, quali il disegno CAD e il file STL per la realizzazione dei provini ceramici in verde (da destinare alla linea di attività LA 3.2 del WP3) e la realizzazione e caratterizzazione dei provini ceramici sinterizzati sono stati raggiunti. Oltre ai risultati previsti a progetto, è stata avviata una ulteriore attività inizialmente non prevista, che ha come oggetto **lo studio e simulazione del comportamento della pasta ceramica all'interno dell'ugello di estrusione della stampante LDM**, con lo scopo di fornire dati a supporto della progettazione del dimostratore ceramico, la cui realizzazione è prevista al terzo anno. Sono inoltre state raccolte indicazioni utili sullo stato di sviluppo della pasta ceramica sperimentale in fase di ottimizzazione al WP3, che suggeriscono di ottimizzare le condizioni di slicing, e quindi del job di stampa, per limitare deformazioni del componente realizzato in verde, rispetto al disegno originario, in particolar modo quando si esegue un passaggio di scala anche su geometrie semplici. Infine, seppur non inizialmente previsto, si intende proseguire nella caratterizzazione termomeccanica della tialite Thermograde da stampa LDM fino a 1000°C (temperatura target di esercizio dell'impianto a biomasse) ed effettuare anche un confronto delle proprietà del materiale ottenuto da tialite Thermograde, processata con metodo convenzionale di pressatura.

A supporto della progettazione del dimostratore ceramico, è stata inoltre avviata l'attività di simulazione della pasta ceramica sviluppata all'interno dell'estrusore della stampa 3D, inizialmente non prevista da progetto, ma resa possibile dall'acquisizione di software specifici. **L'analisi Fluidodinamica della pasta ceramica tialite sviluppata dal Laboratorio ENEA di Faenza ha permesso di studiare il comportamento del materiale** in generale e nell'estrusore della stampante in particolare.

È stata quindi **individuata la legge costitutiva del materiale**, che determina il comportamento in fase di stampa, permettendo così, di poter identificare la sua viscosità a qualsiasi shear rate. Un altro risultato importante è stato l'aver individuato le problematiche coinvolte durante la stampa. In particolare l'aumento della viscosità, dovuta ad un canale di alimentazione perpendicolare all'asse dell'estrusore. Questo ha portato a prevedere **una modifica del sistema estrusore e progettare un nuovo sistema di alimentazione, con un canale di ingresso a 45°**. Si prevede di effettuare una nuova analisi con questo nuovo sistema di

estrusione e di valutare il comportamento del materiale anche immediatamente dopo l'uscita dell'estrusore. I risultati, oltre che ad essere necessari per la messa a punto del processo di realizzazione, sono propedeutici alla definizione del disegno CAD e all'ottimizzazione della strategia di stampa prevista in LA 3.3; tali azioni sono preliminari alla messa a punto della successiva stampa del dimostratore concepito per impianti a biomasse.

4 Riferimenti bibliografici

1. I.J. Kim, K.S. Lee, C.G. Aneziris, "Crack Healing, Reopening and Thermal Expansion Behavior of Al₂TiO₅ Ceramics at High Temperature Key", *Engineering Materials Vols 336-338* (2007) pp. 2448-2450
2. D. Kim, H.J. Kim, H.T. Kim, J. Namkung, I. Kim, S.C. Choi, S.S. Ryu, "Mechanical Properties of Al₂TiO₅ Ceramics for High Temperature Application", *Current Nanoscience*, n°10 (2014), pp. 154-158
3. I. J. Kim, H. Supkwak, "Thermal shock resistance and thermal expansion behaviour with composition and microstructure of Al₂TiO₅ ceramics", *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol 39, No 4 (2000), pp. 387-396
4. A. Strafella, P. Fabbri, F. Bezzi, M. Scaf , G. Magnani "Additive Manufacturing Ceramico: Analisi preliminare del processo realizzativo del componente ceramico" ENEA Report RdS/PTR(2019)/188
5. F. Bezzi, P. Fabbri, E. Leoni, G. Magnani "Additive Manufacturing Ceramico: Materie prime e paste ceramiche per la stampa 3D" ENEA Report RdS/PTR(2019)/181
6. P. Oikonomou, Ch. Dedeloudis, C.J. Stournaras, Ch. Ftikos "Stabilized tialite–mullite composites with low thermal expansion and high strength for catalytic converters" *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007), pp. 3475-3482
7. EN 843-1:2006 "Advanced technical ceramics - Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature - Part 1: Determination of flexural strength"
8. EN 843-2:2006 "Advanced technical ceramics - Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature - Part 2: Determination of Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio"
9. A. Tsetsekou "A comparison study of tialite ceramics doped with various oxide materials and tialite–mullite composites: microstructural, thermal and mechanical properties" *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) pp. 335–348
10. I. Barrios de Arenas "Reactive Sintering of Aluminum Titanate", *Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques* (2012), pp. 521-526. Edited by Dr. Arunachalam Lakshmanan, InTech
11. C.-H. Chen, H. Awaji "Mechanical properties of Al₂TiO₅ Ceramics", *Key Engineering Materials Vols 336-338* (2007) pp. 1417-1419
12. N. Grizzuti, "Reologia dei materiali polimerici. Scienza ed ingegneria, Edizioni Nuova Cultura, (2012)
13. E. Landi Degl'Innocenti "Elementi di Meccanica dei Fluidi, Termodinamica e Fisica Statistica", Springer (2019)