



Ricerca di Sistema elettrico

Materie prime composite basate su cariche metalliche e paste ceramiche per AM: produzione dei materiali ottimizzati

F. Bezzi
P. Fabbri
G. Magnani
E. Salernitano
A. Strafella
M. Pentimalli
G. Barbieri
U. De Angelis
D. Mirabile Gattia

MATERIE PRIME COMPOSITE BASATE SU CARICHE METALLICHE E PASTE CERAMICHE PER AM: PRODUZIONE DEI MATERIALI OTTIMIZZATI

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)
G. Barbieri (ENEA, SSPT-PROMAS-MATPRO)
U. De Angelis (ENEA, SSPT-PROMAS-MATPRO)
D. Mirabile Gattia (ENEA, SSPT-PROMAS-MATPRO)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità 2021

Obiettivo: *Sistema Elettrico*

Progetto: 1.3 Materiali di frontiera per usi energetici

Linea di attività: *LA3.3 Materie prime composite basate su cariche metalliche e paste ceramiche per AM: produzione dei materiali ottimizzati*

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia ENEA

Indice

SOMMARIO.....	3
1 INTRODUZIONE	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 OTTIMIZZAZIONE DELLA PASTA CERAMICA STAMPABILE PER LDM	5
2.1.1 <i>Caratterizzazioni della polvere ceramica commerciale di alluminio titanato</i>	5
2.1.2 <i>Ottimizzazione della pasta di alluminio titanato e prove di stampa ad estrusione LDM</i>	9
2.2 STAMPA 3D DELLA PASTA DI ALLUMINIO TITANATO CON TECNICA AD ESTRUSIONE LDM	14
2.3 PREPARAZIONE DELLA PASTA DI ALLUMINIO TITANATO PER LA STAMPA DEL DIMOSTRATORE.....	16
2.4 PREPARAZIONE DI UN COMPOSITO METALLO/LEGANTE PER AM MEDIANTE ESTRUSIONE.....	19
2.5 CARATTERIZZAZIONE DEL COMPOSITO METALLO/LEGANTE PREPARATO PER ESTRUSIONE	24
3 CONCLUSIONI.....	40
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	41

Sommario

L'attività specifica ha lo scopo di sviluppare e promuovere nuovi materiali e tecnologie di prodotto e di processo, utili alla transizione energetica e in particolare ci si rivolge allo sviluppo di tecnologie per la realizzazione di materiali in sostituzione ai materiali da fonderia. Le tecnologie indagate riguardano in particolare l'additive manufacturing e quindi lo sviluppo di nuove materie prime per la stampa 3D.

A tale scopo sono state sviluppate in laboratorio materie prime per la stampa 3D di materiali ceramici tecnici, in particolare per la tecnica LDM (Liquid Deposition Modeling) basata sull'estrusione di paste acquose ceramiche a basso impatto ambientale e a basso costo, vantaggi che si affiancano alla possibilità di realizzare componenti complessi e di ridurre i costi delle lavorazioni meccaniche. L'obiettivo persegue l'opportunità d'inserimento dei ceramici tecnici a sostituzione di prodotti di fonderia negli impianti di produzione e di recupero di energia elettrica, siano essi da fonti fossili che rinnovabili, per l'incremento della loro efficienza e sostenibilità. La pasta ceramica stampabile sviluppata da ENEA è stata inoltre impiegata per la realizzazione del dimostratore ceramico previsto alla LA 4.6.

Inoltre, allo scopo di sviluppare metodologie non proprietarie per la preparazione di materiali compositi per nuove metodiche di stampa metallica, in particolare per la tecnica ADAM (Atomic Diffusion Additive Manufacturing), è stato realizzato un composito metallo/legante ad alto carico di metallo mediante un processo non proprietario di estrusione. Nel presente rapporto sono descritte le attività sperimentali svolte per la preparazione del composito estruso e per le caratterizzazioni in confronto con analoghi materiali compositi di riferimento.

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 del 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 svolta nelle LA 3.1÷3.3.

Le attività sperimentali svolte nella LA 3.3, perseguite in parallelo ad LA 4.6 per lo sviluppo del dimostratore ceramico, sono state condotte sulla base dei principali risultati ad output delle attività del secondo anno di lavoro [1, 2, 3] per lo sviluppo di ceramici avanzati.

Lo sviluppo della materia prima stampabile ad estrusione e promettente per la realizzazione di componenti finiti ha previsto una ottimizzazione della preparativa messa a punto nel secondo anno di lavoro, testando ulteriori additivi e polveri ceramiche commerciali. A tale scopo sono state effettuate le caratterizzazioni morfologiche e chimico fisiche della nuova polvere ceramica ed è stata ripetuta la sperimentazione sullo sviluppo della pasta stampabile, fino alla realizzazione di provini da destinare alla sinterizzazione del materiale i cui risultati sono riportati in LA 4.6: lo sviluppo in parallelo delle linee di attività di preparazione della pasta ceramica stampabile e di caratterizzazione del materiale sinterizzato per la realizzazione del dimostratore, ha permesso di individuare la pasta ottimale per il dimostratore ceramico, preparata quindi in quantità sufficiente alla sua realizzazione.

Un altro obiettivo della presente terza annualità è lo sviluppo di una metodologia di processo atta a ottenere compositi metallici non proprietari per stampa 3D di tipo ADAM/BDM mediante tecnologie di estrusione adeguate a operare su scala rilevante.

Durante la precedente seconda annualità è stato definito un approccio atto alla preparazione di compositi polimero-metallici da testare in confronto con materiali commerciali di riferimento [1]. 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.

Sulla base della tabella delle composizioni definita in precedenza [1], durante la presente annualità è stato realizzato un composito metallo/legante ad alto carico di metallo mediante un processo non proprietario di estrusione. Il filamento estruso è stato caratterizzato e utilizzato per la preparazione di provini mediante pressatura a caldo. I provini ottenuti sono stati sottoposti alle fasi di lavaggio in solvente (debinding) e consolidamento (sintering) e caratterizzati in confronto ad analoghi provini ottenuti da un filamento composito commerciale.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Ottimizzazione della pasta ceramica stampabile per LDM

L'attività di ottimizzazione della pasta ceramica stampabile per le tecniche di stampa 3D basate sull'estrusione della pasta di titanato di alluminio, è stata effettuata a partire dai risultati sperimentali ottenuti nel secondo anno. In particolare, la metodologia di preparazione a due step messa a punto per la preparazione della pasta ceramica di alluminio titanato ha permesso di ottenere una pasta con caratteristiche reologiche idonee ad essere stampabile [1,2]; nel terzo anno di lavoro è stata sperimentata la metodica due step su una ulteriore polvere commerciale, con l'obiettivo di ottimizzare anche le proprietà finali del materiale sinterizzato i cui risultati sono riportati nel report della LA 4.5 [3].

Nel terzo anno di attività è stata quindi effettuata la caratterizzazione di una ulteriore polvere ceramica commerciale di alluminio titanato, impiegata per la preparazione di una pasta ceramica stampabile ottimizzata oltre che per le proprietà di stampabilità, anche per le caratteristiche del materiale ceramico sinterizzato finale, necessario per la realizzazione del dimostratore per la gassificazione da biomasse previsto alla linea di attività LA 4.6.

2.1.1 Caratterizzazioni della polvere ceramica commerciale di alluminio titanato

L'attività sperimentale è stata svolta sulla base dei risultati sperimentali raggiunti nel secondo anno di attività, con l'obiettivo di verificare l'impiego di una polvere di alluminio titanato con caratteristiche differenti da quella utilizzata nel secondo anno per migliorare le caratteristiche finali del materiale sinterizzato, in particolare la densità e le prestazioni termomeccaniche. L'attività sperimentale preliminare è stata quindi rivolta alla caratterizzazione morfologia e chimico-fisica della polvere commerciale denominata Zircomet.

Nel terzo anno di lavoro è stata testata una ulteriore tipologia di polvere ceramica commerciale di alluminio titanato (Al_2TiO_5 , RS) fornita dalla Zircomet-ABSCO, Inghilterra. La composizione chimica riportata nella scheda tecnica del produttore dichiara come composizione tipica allumina (Al_2O_3 $59 \pm 2,5\%$), titania (TiO_2 $37 \pm 2,5\%$) e silice (SiO_2 $3,7 \pm 1,5\%$).

La caratterizzazione morfologica della polvere di tialite commerciale analizzata ed utilizzata nel terzo anno di attività (Zircomet) 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 1).



Figura 1. Microscopio SEM installato presso i Laboratori ENEA di Faenza

In Figura 2 sono riportate due tipiche micrografie della polvere di tialite a diverso ingrandimento, una di insieme e una di dettaglio. La polvere commerciale Zircomet presenta particelle principalmente di sforma sferica, solo una piccola parte è caratterizzata da una morfologia toroidale. Rispetto alla Thermograde, precedentemente analizzata, la distribuzione dimensionale è meno uniforme, il range è analogo (compreso circa tra 50 e 200 μm) ma con una grande prevalenza di particelle di piccola dimensione. L'osservazione della polvere è stata effettuata in condizioni di alto vuoto, utilizzando il rivelatore degli elettroni secondari. E' stato in questo modo possibile evidenziare oltre alla forma e alle dimensioni delle particelle anche la loro nanostruttura superficiale. Anche nel caso della tialite Zircomet, le singole particelle risultano costituite da particelle primarie molto più fini e di dimensioni inferiori rispetto a quelle osservate nel caso della polvere commerciale Thermograde.

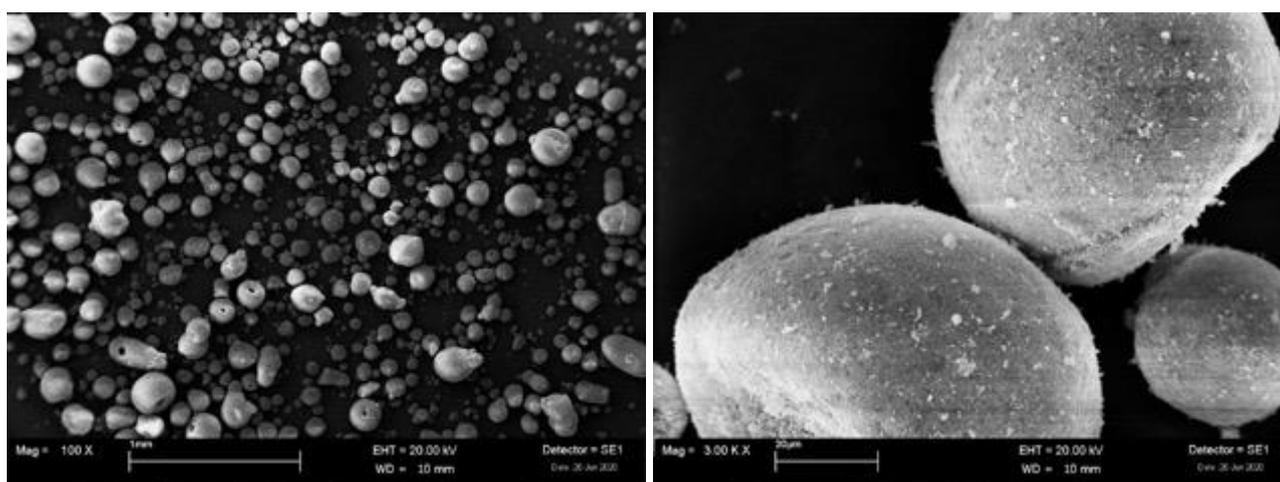


Figura 2. Micrografie della polvere di tialite commerciale Zircomet a diverso ingrandimento

Tali caratteristiche morfologiche consentono in linea di principio un migliore impacchettamento della polvere durante i processi di lavorazione, fattore importante perché influenza la densità del verde e quindi del ceramico finale. Particelle di dimensioni diverse e la presenza di una frazione consistente di particelle di

piccole dimensioni consentono, infatti, di incrementare l'impacchettamento grazie al fatto che le particelle più piccole si possono inserire negli interstizi di quelle più grandi.

L'analisi termogravimetrica è stata eseguita con la termobilancia STA 409C (Netzsch, Selb, Germania), riportata in Figura 3, sulla polvere di alluminio titanato Zircomet 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 °C/min fino a 1600 °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 3. Termobilancia installata presso i Laboratori ENEA di Faenza

Il termogramma ottenuto e la relativa DTG sono riportati nella Figura 4, da cui si evince la presenza di due principali fasi di perdita di peso: la prima tra 25 °C e 200°C, per una entità di circa lo 0,35% in peso, attribuibile all'acqua adsorbita e alle sostanze volatili presenti; nel range 200 ÷ 640 °C, è stata rilevata una perdita di peso pari al 2,20%, relativa alla parte organica della polvere. Per intervalli di temperatura superiori, non si è evidenziata alcuna perdita di massa considerevole. La perdita totale di massa è quindi del 2,55%

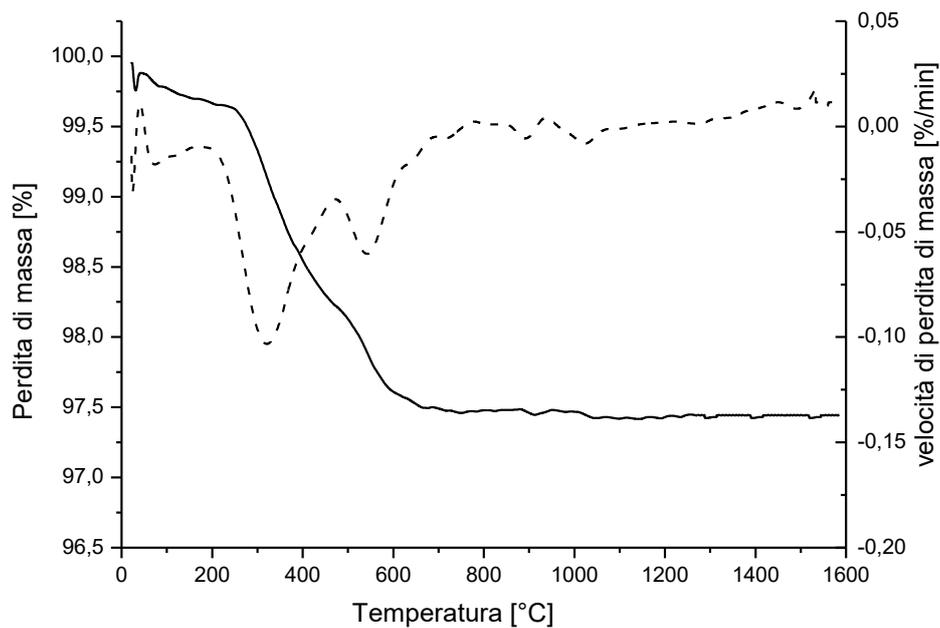


Figura 4. Curve TG (linea continua) e DTG (linea tratteggiata) della polvere commerciale di alluminio titanato Zircomet

La polvere è stata sottoposta ad analisi di diffrazione a raggi x al fine di identificare le fasi cristallografiche presenti nella polvere commerciale. Il diffrattogramma è stato acquisito con lo strumento Philips PW1710 (goniometro PW 1820 e generatore PW1830), in geometria Bragg–Brentano ($\text{CuK}\alpha$ 40 kV-30 mA, step size 0.02° ; scan step time 2 s; intervallo 2 Theta 10° - 90°) installato presso il Laboratorio ENEA di Faenza riportato in Figura 3. 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 5).



Figura 5. Diffrattometro a raggi X installato presso i Laboratori ENEA di Faenza

Dal diffrattogramma della polvere Zircomet precursore della tialite riportato in Figura 6, 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.

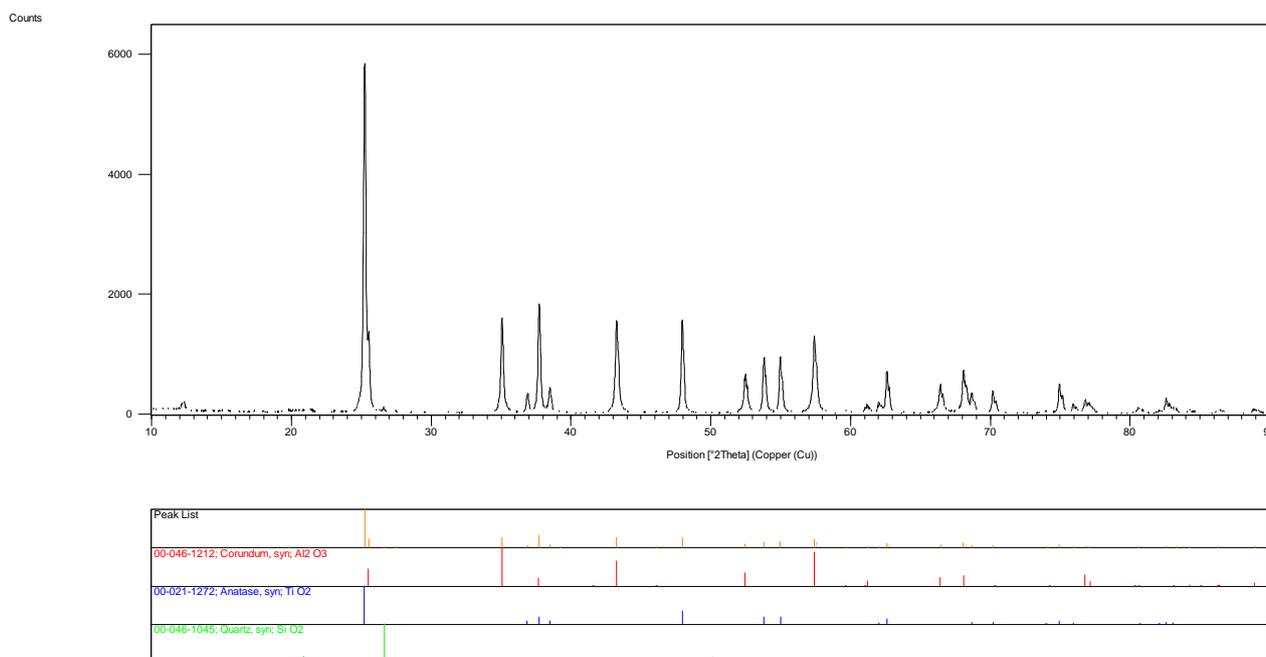


Figura 6. Diffrattogramma della polvere commerciale di alluminio titanato Zircomet

2.1.2 Ottimizzazione della pasta di alluminio titanato e prove di stampa ad estrusione LDM

Ad integrazione dell'attività del secondo anno di lavoro di messa a punto della pasta sulla polvere Thermograde, è stata effettuata una preparativa utilizzando in sostituzione dell'ispessitore CrystaSense Sapphire (Croda International Plc, Regno Unito) un ulteriore ispessitore commerciale sempre della tipologia HASE (hydrophobically modified alkali swellable emulsion) denominato Rheotech M 03 (Arkema, Francia). Partendo dallo slurry acquoso a pH maggiore di 10 da ammoniaca e costituito dal 51%wt di tialite Thermograde e dal disperdente Dolapix CE64 allo 0.7%wt di fase attiva rispetto alla polvere, sono stati confrontati i due ispessitori commerciali, aggiunti entrambi al 2%wt rispetto alla polvere. La preparativa è stata condotta al planetary ball milling (Pulverisette-5 della Fritsch GmbH, Germania) in giare di allumina. Il comportamento reologico delle paste di alluminio titanato Thermograde con i due ispessitori 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. In particolare è stato determinato il modulo elastico delle paste 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.

I risultati ottenuti con i due ispessitori Sapphire e Rheotech M03 sono riportati in Figura 7. Si osserva che l'ispessitore Sapphire mostra valori superiori per entrambi i moduli, con una regione viscoelastica lineare

(LVER) più estesa e anche l'intersezione tra i due moduli avviene a sforzi di taglio quasi di un ordine di grandezza superiore; quest'ultimo dato è particolarmente importante poiché approssimabile al valore del limite di scorrimento (τ_0). Le misure reologiche effettuate indicano quindi come più promettente l'impiego dello Sapphire per una migliore stampabilità della pasta ceramica.

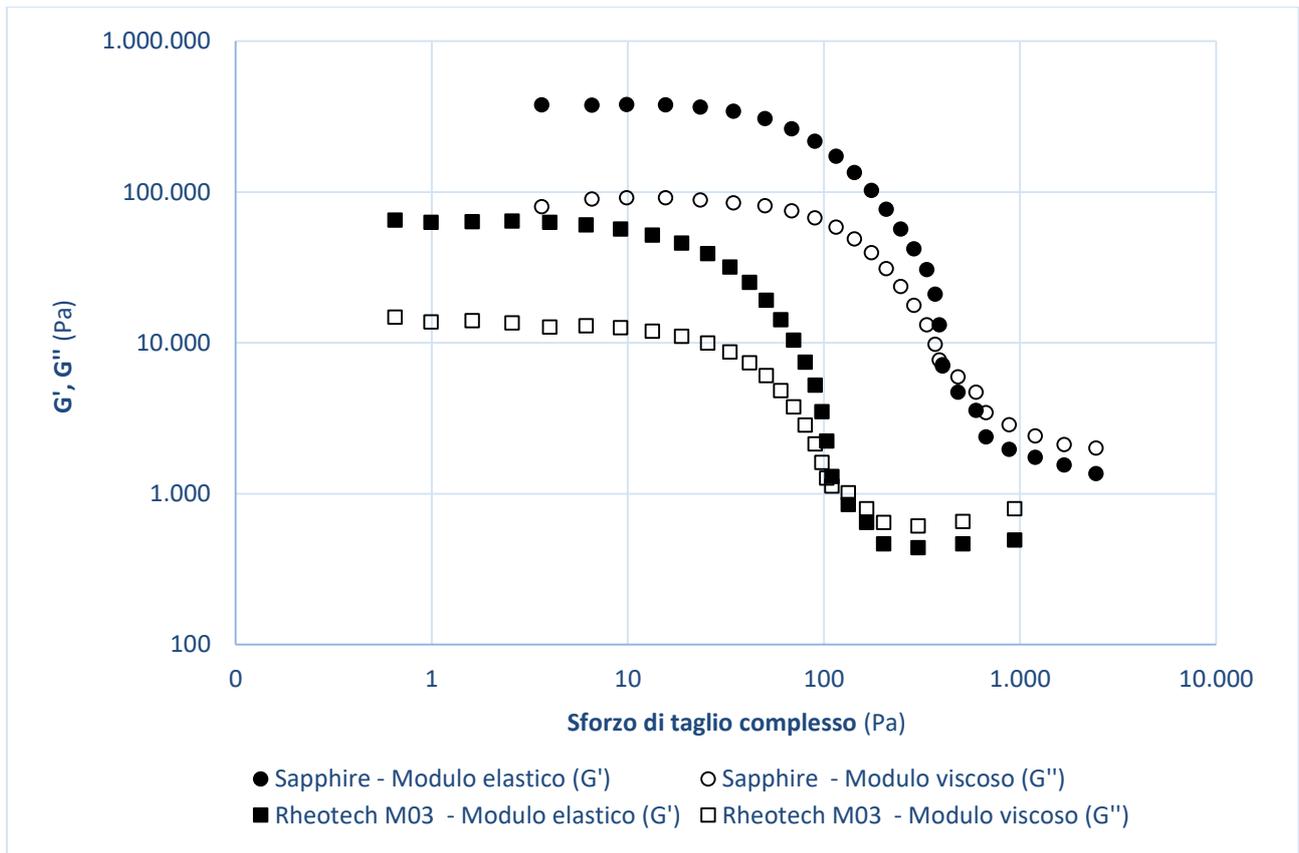


Figura 7. Modulo elastico (G') e viscoso (G'') della pasta di alluminio titanato da polvere Thermograde additivata con diversi ispessitori

Mantenendo quindi la metodica indicata con l'impiego dell'ispessitore Sapphire è stata preparata la pasta ceramica con la polvere commerciale Zircomet, mantenendo il contenuto solido al 51%wt. Sono quindi state ripetute le caratterizzazioni reologiche in regime oscillatorio ottenendo i risultati riportati in Figura 8.

I risultati mostrano che la polvere Zircomet incrementa ulteriormente il range della LVER e quindi anche dei valori dei moduli elastico e viscoso; anche l'intersezione tra le due curve avviene a valori di sforzo di taglio più elevati, indice di uno yield point più elevato, promettente per una migliore edificabilità del materiale stampato.

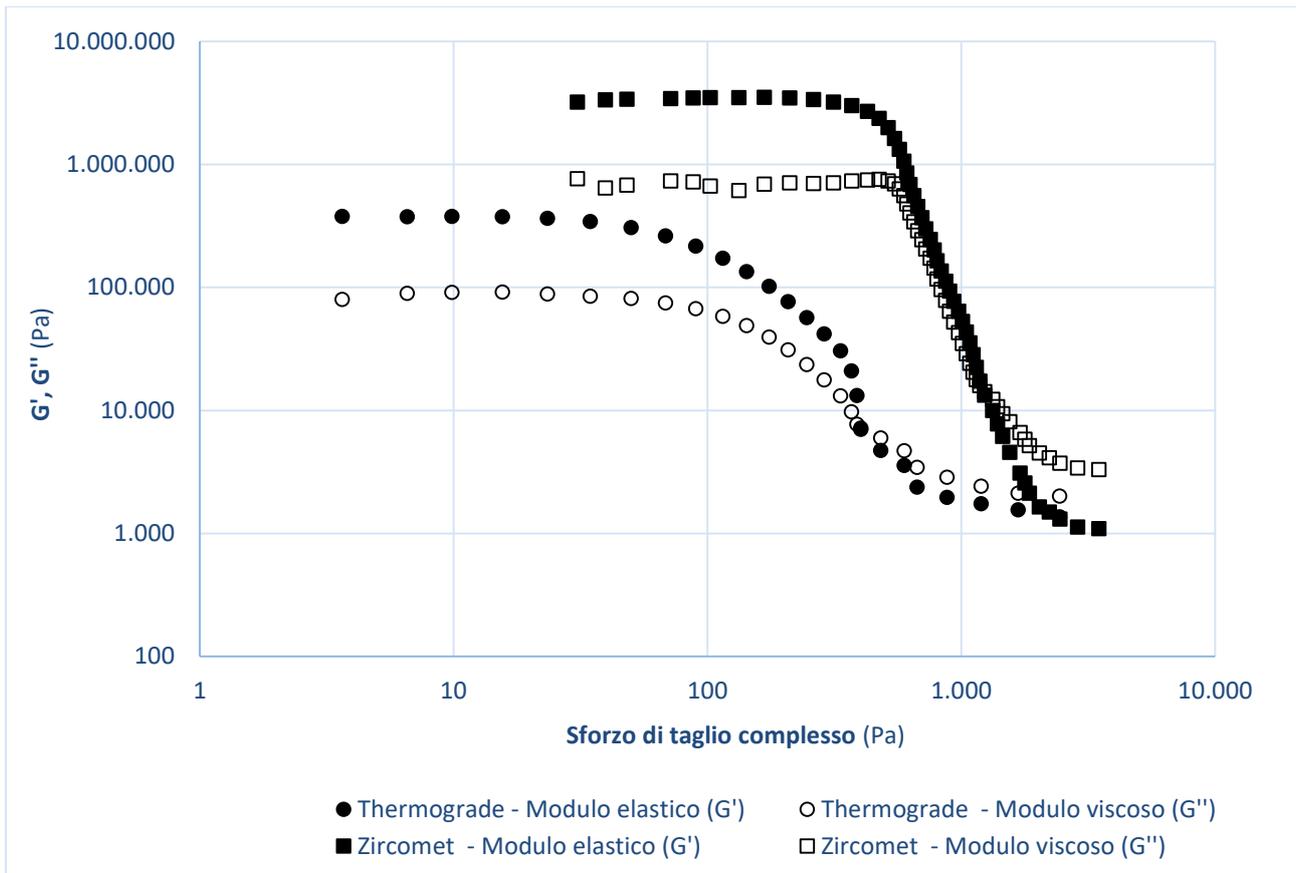


Figura 8. Modulo elastico (G') e viscoso (G'') della pasta di alluminio titanato da polveri commerciali Thermograde e Zircomet

La pasta ottenuta con la polvere commerciale Zircomet è stata ulteriormente caratterizzata per le indagini morfologiche e l'analisi termica dopo ball milling.

L'osservazione al microscopio elettronico delle paste dopo ball milling, consente un ulteriore confronto delle due diverse polveri commerciali, soprattutto in funzione della successiva stampa per LDM. Il pretrattamento di macinazione offre il duplice vantaggio di rendere omogenea la miscela di partenza e di aumentarne anche la reattività come conseguenza dell'incremento del rapporto superficie/volume. I due campioni sono stati preparati mediante diluizione in acqua di una piccola quantità della pasta, successivo bagno ad ultrasuoni per rompere gli aggregati, dispersione di qualche goccia direttamente sullo stub del SEM, ed essiccamento in stufa. In Figura 9 sono riportate alcune tipiche micrografie delle due paste a diverso ingrandimento.

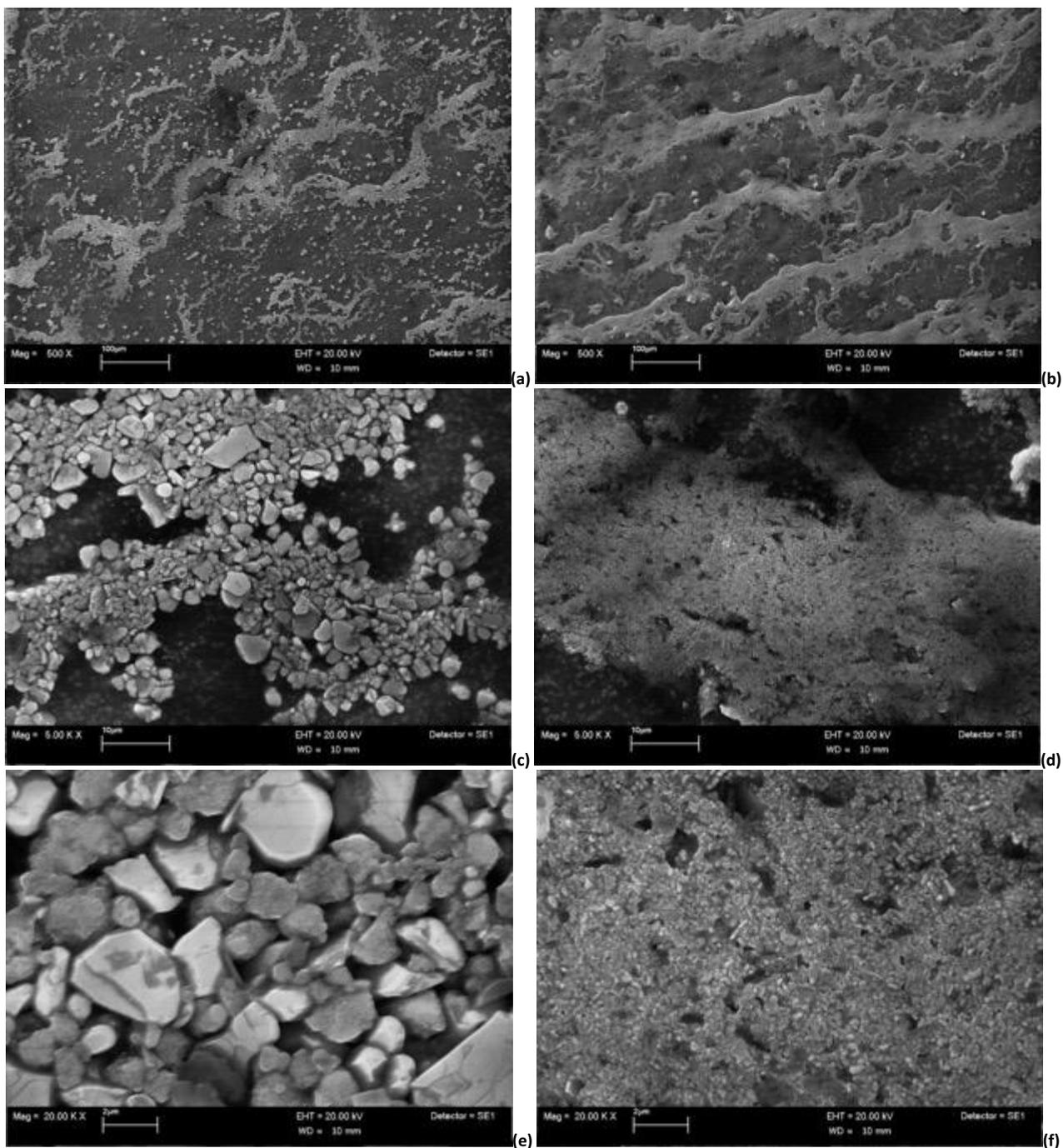


Figura 9. Micrografie a diverso ingrandimento della pasta da polvere di tialite commerciale Thermograde (a, c, e) e Zircomet (b, d, f)

Sia le immagini di insieme che quelle di dettaglio mostrano come entrambi i titanati di alluminio dopo ball milling esibiscano una diversa morfologia rispetto alla polvere tal quale. Le particelle della pasta sono infatti caratterizzate da dimensioni molto inferiori, da qualche micron fino alla scala submicrometrica. La macinazione sulla tialite Thermograde produce alcune particelle regolari e sfaccettate e altre di geometria più irregolare, mentre sulla tialite Zircomet determina una riduzione dimensionale molto più rilevante.

È stata quindi effettuata l'analisi termogravimetrica della pasta ceramica. Analogamente a quanto riscontrato per la polvere Zircomet, anche dal termogramma della pasta ceramica e dalla relativa DTG, riportati nella Figura 10, si evince la presenza di due principali fasi di perdita di peso: la prima tra 25 °C e 200°C, per una

entità di circa lo 0,35% in peso, attribuibile all'acqua adsorbita e alle sostanze volatili presenti; nel range 200 ÷ 640 °C, è stata rilevata una perdita di peso pari al 3,20%, relativa alla parte organica della pasta. Per intervalli di temperatura superiori, non si è evidenziata alcuna perdita di massa considerevole. La perdita totale di massa è quindi del 3,55%.

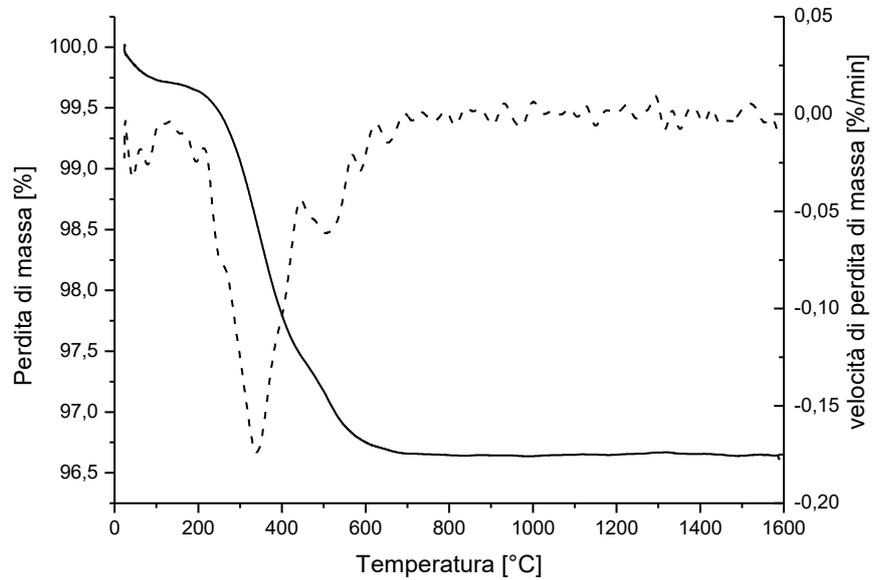


Figura 10. Curve TG (linea continua) e DTG (linea tratteggiata) della pasta di alluminio titanato Zircomet

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

La pasta preparata con la polvere Zircomet e con le caratteristiche reologiche riportate in Figura 6 è stata utilizzata per le prove di stampa su blocchetti di piccole dimensioni 20x15x10mm³ al fine di verificarne dal punto di vista qualitativo la qualità di stampa e per determinare la densità in verde dei blocchetti ottenuti. E' stato applicato il G-code denominato "000_4.3block2151onewall07" generato con il software Cura 4.3 ed impostando i parametri riportati in Tabella 1.

Tabella 1. Parametri impostati in Cura 4.3 per lo slicing e la generazione del G-code

Parametri e valori impostati	
adhesion_type = skirt	raft_margin = 5
layer_height = 0.7	retraction_amount = 1
layer_height_0 = 0.7	retraction_hop_enabled = True
retraction_combing = off	retraction_min_travel = 2.4
bottom_layers = 0	retraction_speed = 100
bottom_thickness = 2	skin_overlap = 10
infill_angles = [0,90]	skirt_line_count = 0
infill_before_walls = False	speed_layer_0 = 15
infill_material_flow = 100	speed_print = 30
infill_overlap = 10	speed_travel = 100
infill_sparse_density = 100	speed_travel_layer_0 = 50.0
infill_wipe_dist = 0.3	top_bottom_thickness = 0
line_width = 1.2	top_thickness = 0
machine_nozzle_size = 1.2	wall_0_material_flow = 100
material_diameter = 1.8	wall_0_wipe_dist = 0.6
material_flow = 100	wall_thickness = 1.2
material_flow_layer_0 = 100	z_seam_type = sharpest corner

Sono quindi stati stampati i blocchetti di dimensioni ridotte e pari a 20x15x10mm³ con la stampante 3D Delta 40100 Clay – WASP (WASP, Massalombarda, Italia). I campioni ottenuti da stampa 3D in verde e riportati in Figura 11 sono stati utili a verificare dal punto di vista qualitativo la stampabilità della pasta con polvere Zircomet e sono stati utilizzati per la determinazione della densità geometrica in verde che è stata determinata essere 1,9 g/cm³; considerando una densità teorica calcolata sulla base della composizione della polvere tal quale di 4,0 g/cm³, è stata calcolata una densità percentuale in verde del 47%. Quindi rispetto agli obiettivi progettuali si è ottenuta anche con la polvere Zircomet una densità superiore al 40% rispetto a quella teorica. I campioni stampati 3D in verde sono quindi stati forniti per la verifica dei ritiri in sinterizzazione alla L.A. 4.6.



Zircomet 1



Zircomet 2



Zircomet 3

Figura 11. Campioni (20x15x10mm³) di alluminio titanato in verde da pasta con polvere Zircomet (Output LA 3.3 per LA 4.6)

Successivamente si è proceduto alla preparazione della pasta necessaria per la stampa in verde con la nuova pasta con polvere Zircomet della piastra da cui ricavare i provini per la caratterizzazione termomeccanica. Sono stati quindi ripetuti i passaggi riportati nel rapporto tecnico del secondo anno di lavoro, fino alla stampa 3D della piastra in verde di dimensioni 51x57x14,7 mm³ (Paragrafo 2.3 del Rif. 1), dimensionata in base ai ritiri di sinterizzazione determinati sperimentalmente in L.A. 4.6 e corrispondenti ad un ritiro del 15% sul piano (x,y) e del 17% sull'asse z. Lo slicing della piastra ottenuto (Figura 12), corrispondente al file G-code denominato "PIASTRA ZIRCOMET (14barrette).gcode" con gli stessi parametri di slicing applicati ai campioni 20x15x10mm³.

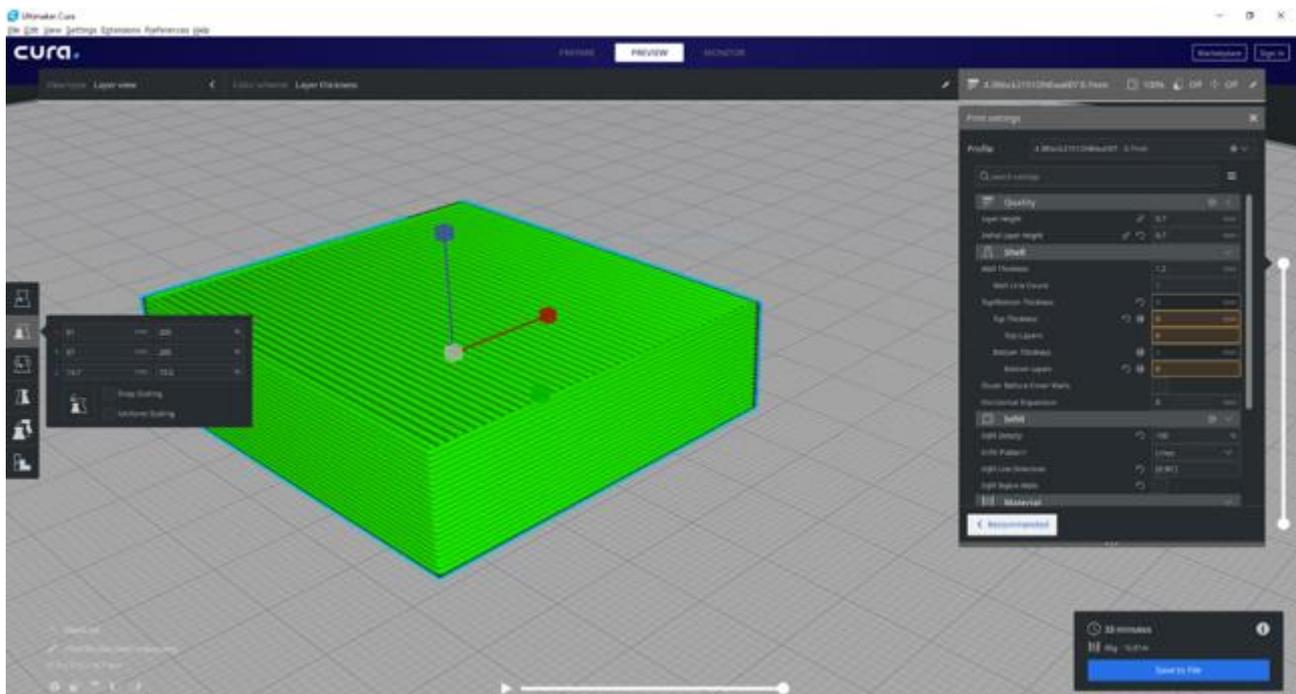


Figura 12. Vista dello slicing della piastra per la stampa da pasta Zircomet su software Ultimaker Cura

Utilizzando la pasta Zircomet opportunamente preparata in quantità di circa 120 grammi è stata quindi effettuata la stampa 3D della piastra con la stampante 3D Delta 40100 Clay – WASP (Figura 13). La piastra

sarà quindi fornita alla LA 4.6 per la sinterizzazione e il taglio dei campioni destinati alle caratterizzazioni meccaniche.

La stampa 3D della piastra di dimensioni $51 \times 57 \times 14,7 \text{ mm}^3$ è stata inoltre utilizzata per la determinazione della velocità di stampa; considerando che la stampa completa e omogenea del parallelepipedo ha richiesto un tempo di 12'55'', si è calcolata una velocità di stampa media di circa $200 \text{ cm}^3/\text{h}$ che volendo esprimerla in una velocità lineare la si divide per l'area stampata ($5,1 \times 5,7 \text{ cm}^2$) ottenendo circa $7 \text{ cm}/\text{h}$.

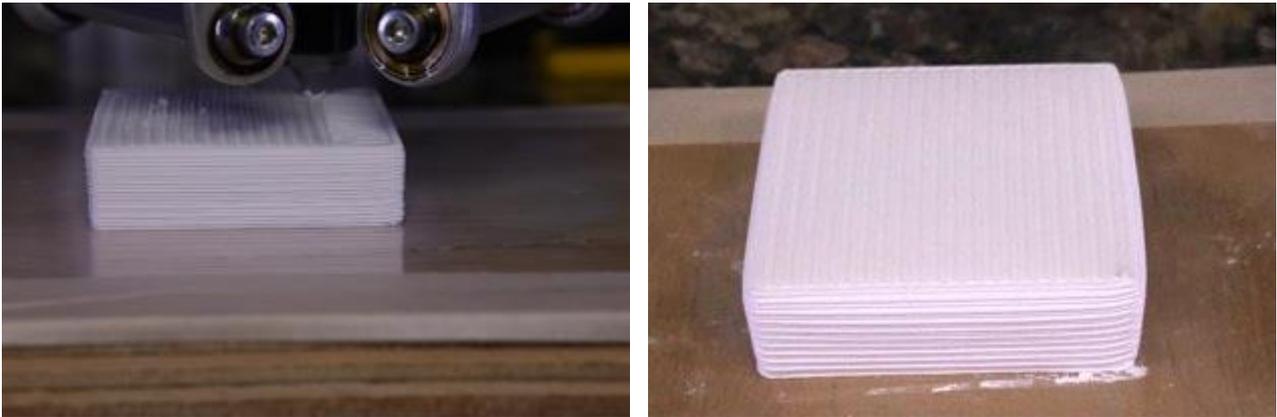


Figura 13. Piastra da stampa 3D da pasta Zircomet (Output LA 3.3 per LA 4.6)

2.3 Preparazione della pasta di alluminio titanato per la stampa del dimostratore

In base ai risultati ottenuti per la pasta ottimizzata nel terzo anno di lavoro della presente LA 3.3 e ai risultati ottenuti sui rispettivi sinterizzati in LA 4.6, si è scelto di preparare per la stampa del dimostratore la pasta preparata con la polvere commerciale Zircomet. Si osserva infatti che rispetto alla polvere preparata al secondo anno di lavoro con la polvere commerciale Thermograde, la preparativa con la polvere Zircomet ha evidenziato proprietà reologiche quali moduli elastico e viscoso e un limite di scorrimento superiori alle proprietà della pasta preparata con polvere Thermograde; le prove di stampa della pasta hanno inoltre mostrato una buona qualità di stampa che ha comportato una densità percentuale in verde del 46%. Parallelamente sono stati considerati anche i risultati sul materiale sinterizzato riscontrati dall'attività sperimentale della linea di attività LA 4.6, in cui il materiale ottenuto con la pasta Zircomet ha evidenziato densità superiore e prestazioni meccaniche migliorative rispetto al materiale ottenuto da pasta Thermograde a parità di tutte le altre condizioni.

Per la realizzazione del dimostratore ceramico in fase di sviluppo alla LA 4.6 sono quindi stati preparati 2 batch da circa 150 grammi ognuno di pasta ceramica con la polvere Zircomet, per un complessivo di circa 300 grammi (Figura 14). Durante il progetto sono state infatti acquisite le sfere per il ball milling idonee all'impiego in giare di dimensioni maggiori (giare in allumina da 500ml) rispetto a quelle inizialmente utilizzabili (giare in allumina da 250ml); si è quindi preferita la preparazione di 2 batch di dimensioni maggiori invece che 4 batch più piccoli al fine di ottimizzare i tempi di preparazione del materiale, effettuando un primo passaggio di scale-up.

Ai fini di una prima qualificazione dei due batch di pasta ceramica di alluminio titanato preparata, è stata condotta la caratterizzazione reologica ad una temperatura costante di $25 \text{ }^\circ\text{C}$ con il reometro rotazionale

Kinexus pro+, Malvern Instruments, Ltd, Worcestershire, UK controllato dal software rSpace. Il modulo elastico ed il modulo viscoso sono stati determinati 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 10^2 %, a 1 Hz. I risultati della caratterizzazione reologica effettuata sui due batch sono riportati in Figura 13.



Figura 14. Pasta ceramica preparata per la stampa dell'alluminio titanato in verde con polvere Zircomet (Output LA 3.3 per LA 4.6)

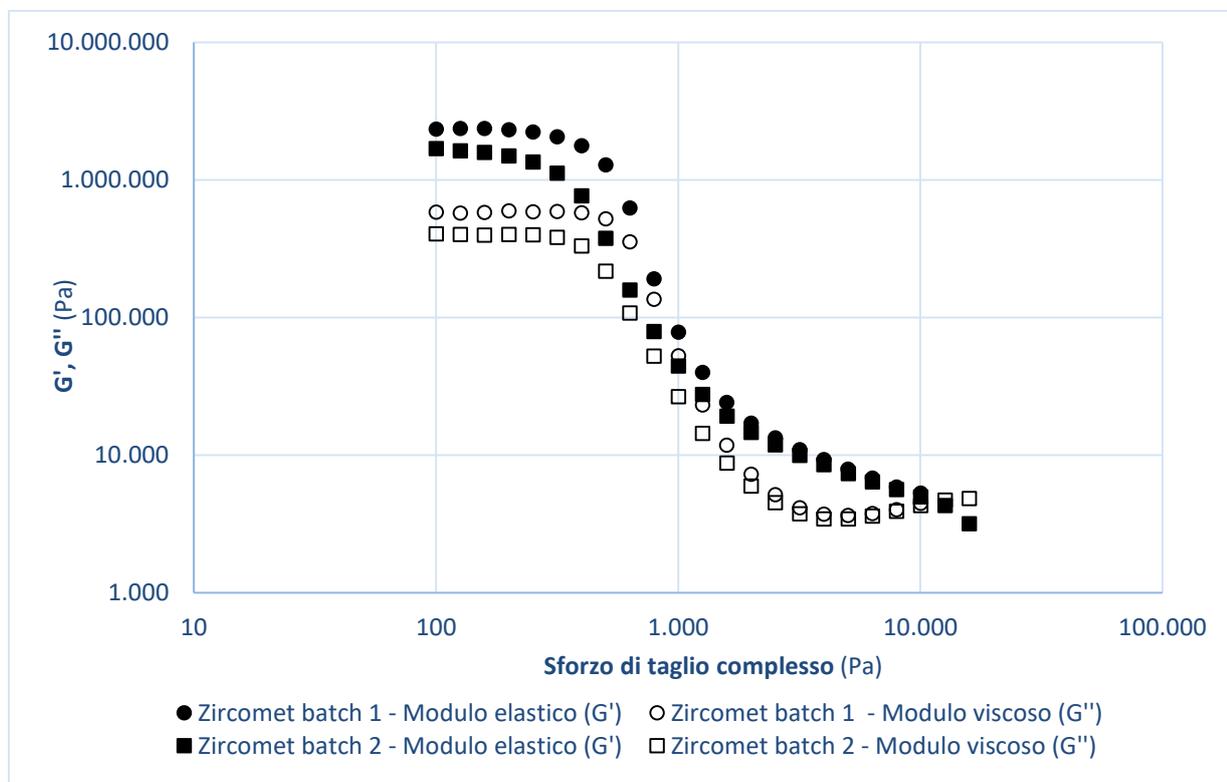


Figura 15. Modulo elastico (G') e viscoso (G'') dei due batch di pasta Zircomet preparati per la realizzazione del dimostratore (Output LA 3.3 per LA 4.6)

I batch di pasta ceramica Zircomet preparati come output della LA 3.3 e destinati alla realizzazione del dimostratore ceramico previsto in LA 4.6 mostrano un comportamento reologico viscoelastico con curve analoghe dei moduli elastico e viscoso, coerenti inoltre con le misure riportate precedentemente sulla pasta preparata per la sperimentazione preliminare (Figura 8). Inoltre, si osserva che **i principali parametri reologici di riferimento per la stampabilità della pasta con polvere commerciale Zircomet sono coerenti con gli obiettivi prefissati, rilevando un Modulo elastico dell'ordine dei 10^6 Pa e un limite di scorrimento, τ_0 compreso tra 10^2 e 10^3 Pa individuato dall'intersezione delle curve di Modulo elastico e viscoso. Il contenuto solido ceramico della pasta raggiunto è del 51%.** Non è invece stato possibile effettuare la determinazione della viscosità in quanto la pasta, durante l'applicazione di un movimento rotazionale del piatto superiore (condizione di prova per la determinazione della viscosità al reometro) tende velocemente a scivolare e a perdere l'aderenza al piatto. Anche l'impiego di una geometria superiore zigrinata, soluzione proposta per aumentare l'attrito, ha comportato delle problematiche in quanto il materiale si distacca dal piatto inferiore rendendo non possibile la determinazione della curva di viscosità in funzione dello shear rate. Nonostante non sia stato tecnicamente possibile effettuare le misure di viscosità, la pasta prodotta ha comunque rispettato i principali parametri reologici di riferimento precedentemente descritti ed è risultata essere stampabile.

Le misure reologiche svolte in questo terzo anno di lavoro sulla pasta Zircomet suggeriscono anche la riproducibilità della metodologia a due step messa a punto per la preparativa della pasta ceramica stampabile LDM.

2.4 Preparazione di un composito metallo/legante per AM mediante estrusione

Nel presente paragrafo sono riportate le metodologie e le procedure operative utilizzate per la preparazione di un composito metallo/legante a base acciaio mediante un processo di estrusione a caldo.

La scelta della composizione da utilizzare per la preparazione del filamento estruso è basata su quanto stabilito durante la precedente annualità e riportato specificamente nella Tabella 10 del report [1]. In particolare, la scelta tiene conto del fatto che il materiale sviluppato sarà successivamente confrontato con un analogo materiale di riferimento, il composito per stampa metallica prodotto da Markforged a base di acciaio inossidabile 17-4PH e legante di tipo polipropilenico.

Nella seguente Tabella 2 sono riportati il tipo e le quantità relative dei componenti qui utilizzati per lo sviluppo del composito mediante estrusione.

La componente metallica è costituita dall'acciaio inossidabile 17-4PH acquisito da EOS e avente una distribuzione dimensionale centrata intorno a un diametro di 40 μm , con particelle gas atomizzate, sferiche e di morfologia regolare. Per la preparazione della miscela legante si utilizza come componente polimerica a catena lunga il polipropilene, scegliendo tra quelli disponibili l'omopolimero con il più basso grado di fluidità, e cioè il PP400R in forma di granuli, acquisto da Lyondell Basell. Alla miscela legante si aggiunge una cera paraffinica pura di livello di qualità massimo disponibile e stearato di zinco di grado tecnico con funzione di lubrificante.

Essendo l'obiettivo quello di ottenere un composito con il maggior carico metallico possibile nel quale le particelle fossero disperse in modo omogeneo e limitando al massimo i fenomeni di segregazione particellare, diverse composizioni metallo/legante erano state ipotizzate da testare nell'intervallo compreso tra 50/50 e 60/40 in rapporto volumetrico [1]. Per sviluppare il composito mediante un metodo di estrusione non proprietario si è scelto di testare la composizione metallo/legante 50/50 V/V. Per quanto riguarda la miscela legante, considerando che la composizione nominale del composito commerciale di riferimento prevede un contenuto percentuale di polipropilene pari a 2-4 e un contenuto di cera pari a 2-6, si sceglie un rapporto medio tra tali valori e corrispondente a polipropilene/cera : 3/4. A tale miscela si aggiunge una piccola aliquota, dell'ordine dell'1%, di acido stearico.

Tabella 2. Composizione utilizzata per la preparazione di un composito metallo/legante mediante processo non proprietario di estrusione a caldo

composito	materiale	caratteristiche nominali	composizione relativa
Componente metallica	Acciaio inossidabile 17-4PH EOS	polvere	metallo/legante 50/50 V/V
		distribuzione delle dimensioni: D50: 36-44 μm n. particelle $d > 53 \mu\text{m}$: max 6.0 wt.% n. particelle $d > 63 \mu\text{m}$: max 1.0 wt.% densità: apparente media 3.83 g/cm ³ tap media 4.7 g/cm	
Miscela legante	Polipropilene omopolimero MOPLN HP400R Lyondel basell	granuli Melt Flow Rate: 25 g/10 min (secondo ISO 1133-1 a 230°C /2.16kg)	miscela legante: polipropilene/cera 3/4 V/V + stearato di Zn 1%
	Cera paraffinica Sigma Aldrich Merck	scaglie pura livello qualità 100	
	Stearato di zinco Sigma Aldrich Merck	polvere grado tecnico	

Estrusione: la metodologia

La preparazione di un composito metallo/legante ad alto carico di metallo comporta la necessità 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. L'estrusione in apparati bivate è un metodo in grado di effettuare una miscelazione meccanica in temperatura molto efficiente e con un alto rendimento. In Figura 16 è raffigurato lo schema di funzionamento di un estrusore bivate. La materia prima viene dosata nella tramoggia per mezzo di opportuni sistemi dosatori motorizzati. Quindi la materia è tranciata, miscelata e trasportata in avanti da due viti rotanti poste in un cilindro riscaldato. Il materiale attraversa tutto il cilindro e all'uscita viene estruso attraverso un ugello e raffreddato. Il processo è continuo e consente la produzione di grandi quantità di materiale in forma di filamento avvolto su bobine o di pellet in un'unica fase di produzione.

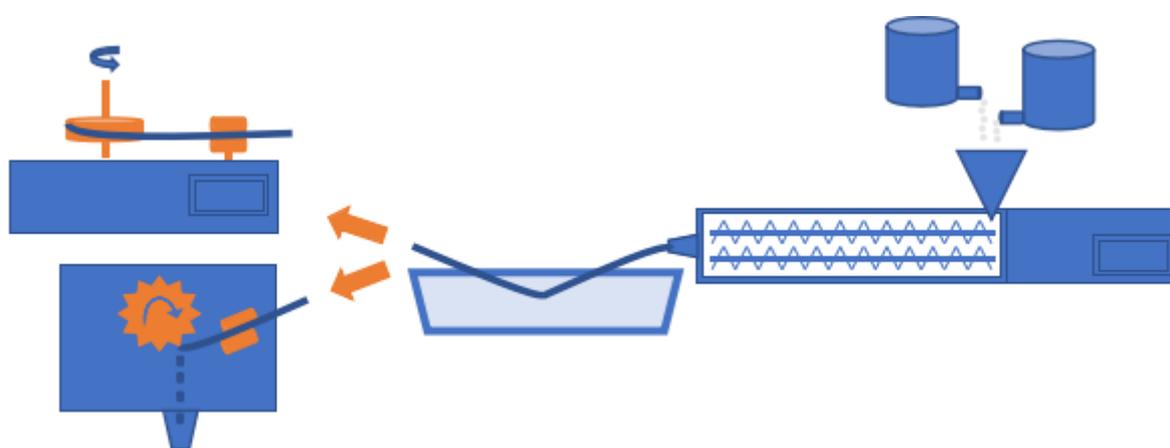


Figura 16. Schema di funzionamento di una linea di estrusione bivate

La tecnica è stata già utilizzata con successo nel laboratorio ENEA, dove sono stati prodotti diversi tipi di compositi carichi. In figura 17 è mostrato il sistema di estrusione bivate da banco (dr Collin GmbH), installato presso il Centro Ricerche ENEA Casaccia di Roma. La linea di estrusione è stata recentemente oggetto di upgrading ed attualmente è costituita dai seguenti elementi:

- Estrusore bivate Teach line compounder ZK 25 T
- Dosatore volumetrico a singola coclea per granuli
- Dosatore volumetrico a doppia coclea per polveri
- Vasca di raffreddamento
- Taglierina Teach line Strand Pelletizer Type CGS 171 T
- Traino Teach Line Belt Take-Off Mod BAW 130 con avvolgitore orizzontale WR 650

La linea di estrusione è in grado di processare in modalità continua lotti di materiale su scala laboratorio con un rate di 0.3-5 kg/ora e viene utilizzata per lo sviluppo di materiali avanzati e compositi. In particolare le attività del laboratorio consistono nella messa a punto di formulazioni, processi e parametri operativi per la preparazione di compound polimerici e lo sviluppo di compositi metallo-polimero ad alto carico, la preparazione di provini e la caratterizzazione morfologica dei materiali nelle fasi di processo e la produzione di estrusi in forma di pellet o filamenti avvolti su bobine. Particolare attenzione è dedicata agli sviluppi basati sull'utilizzo di materie prime seconde provenienti da cicli di recupero per applicazioni in campo energetico e ambientale con riguardo agli aspetti di sostenibilità.



Figura 17. Linea di estrusione da banco Dr. Collin, installata presso il Centro Ricerche Enea Casaccia a Roma.

Estrusione: procedure operative

L'estrusore bivate è regolato mediante un pannello di controllo con la possibilità di impostare i valori di temperatura (T_1, T_2, \dots, T_5) delle diverse zone del cilindro, essendo la zona 1 quella a contatto con la tramoggia in cui viene dosato il materiale e la zona 5 quella della filiera da cui fuoriesce il materiale estruso caldo. Il sistema è dotato di un circuito di raffreddamento mediante acqua di rete che consente di raffreddare la zona della tramoggia a contatto con la zona 1 evitando che il materiale dosato nella tramoggia possa fondere prima di essere raccolto dalle viti e trasportato nella parte calda del cilindro (questo causerebbe la formazione di un blocco di materiale fuso con conseguente riempimento della tramoggia e blocco del processo). Pertanto, dopo aver impostato i valori di temperatura desiderati per il processo e aver avviato la circolazione dell'acqua di raffreddamento, è possibile avviare la rotazione delle viti e dosare i materiali nella tramoggia. Uno o più materiali o miscele di materiali diversi possono essere dosati contemporaneamente attraverso l'utilizzo di appositi sistemi dosatori motorizzati dedicati allo scopo. I dosatori in equipaggiamento della linea Dr Collin sono prodotti dalla Three-Tech GmbH e sono costituiti da un cilindro metallico in cui viene inserito il materiale da dosare e da una o due coclee che, poste in rotazione, sono in grado di dosare (con un ampio intervallo di portate), i materiali in forma di polvere o granuli. Preliminarmente ad ogni processo di estrusione è necessario regolare la velocità di rotazione delle coclee dei dosatori e determinare attraverso prove sperimentali la portata del/dei materiale/i che si intende utilizzare nel processo. Ciò viene realizzato riempiendo il cilindro con il materiale da dosare, impostando sul display di controllo un valore di frequenza (dell'inverter del motore del dosatore) e raccogliendo in un contenitore (preventivamente pesato), il materiale dosato. Misurando la quantità di materiale dosata in un certo intervallo di tempo si ricava la portata del dosatore per quel materiale alla frequenza fissata. Generalmente la taratura viene ripetuta per diverse frequenze in un certo intervallo in modo da selezionare la frequenza relativa alla portata desiderata per il processo anche in funzione della necessità di preparare composti dosando contemporaneamente gli altri componenti della miscela.

Per assicurare la pulizia della linea, preliminarmente all'avvio di un processo, è necessario effettuare nel cilindro un passaggio di materiale a perdere. Allo scopo si utilizza un polimero a bassa fluidità (alta viscosità) e valori di temperatura alti in modo da favorire il completo riempimento del volume del cilindro. Il passaggio

del materiale nel cilindro avviene ad alta pressione favorendo l'eliminazione di eventuali residui di lavorazioni precedenti. Se il polimero utilizzato per la pulizia è diverso dal polimero che s'intende utilizzare per il nuovo processo, a questa fase segue una fase di "avvinamento" della linea effettuata con un paio di passaggi nel cilindro del materiale da lavorare.

Preparazione del composito metallo/legante mediante estrusione

Per la preparazione del composito a base di acciaio 17-4PH è stata utilizzata la linea di estrusione Dr. Collin nella configurazione mostrata in figura 17.

Due diversi sistemi dosatori, specifici per il dosaggio di granuli e polveri, sono stati impiegati per dosare il legante e la polvere metallica, rispettivamente.

Il dosatore ED20 a fondo conico e singola coclea è stato utilizzato per il dosaggio della miscela legante costituita da polipropilene, cera e stearato di zinco e preventivamente preparata secondo la composizione definita nella precedente Tabella 2. Il dosatore FT12 a fondo piatto e doppia coclea è stato utilizzato per il dosaggio della polvere metallica di acciaio. I due sistemi sono stati posizionati nella configurazione mostrata in Figura 18, con il dosatore ED20 in posizione sopraelevata rispetto al sistema FT12. La miscela legante trasportata dalla coclea fuoriesce dal condotto del dosatore ED20 e, per caduta, arriva alla tramoggia dell'estrusore passando attraverso il connettore cilindrico del dosatore FT12 che, contemporaneamente, dosa la polvere metallica direttamente nella tramoggia.

I dosatori sono stati preventivamente tarati e le rispettive portate sono state regolate in modo da dosare nell'estrusore il metallo e la miscela legante nel rapporto di 50/50 V/V (corrispondente a un rapporto in peso pari a circa 90/10 g/g), stabilito per la preparazione del composito.

La temperatura del processo di miscelazione è stata scelta per massimizzare l'omogeneizzazione dei componenti rimanendo al di sotto di valori che possano provocare degradazione del legante, ma operando a temperature sufficientemente elevate da non provocare eccessivo abbassamento della viscosità e separazione della polvere metallica dal legante. Specificatamente, i valori di temperatura delle diverse zone del cilindro sono stati impostati pari a: T1=120°C, T2=180°C, T3=190°C, T4=200°C, T5=200°C.

Per avviare il processo si è atteso che le temperature impostate si stabilizzassero ai valori settati e poi le viti dell'estrusore sono state poste in rotazione a bassa velocità. Quindi sono stati avviati contemporaneamente i due dosatori predisposti come sopra descritto. All'inizio del processo la pressione misurata all'interno del cilindro è stata rilevata relativamente bassa, intorno a qualche bar. Man mano che il materiale riempiva il cilindro si è registrato un aumento di pressione fino a valori compresi tra 10 e 12 bar. Proporzionalmente all'aumento della pressione si è registrato, come aspettato, un aumento del valore dell'ampereaggio misurato dallo strumento stesso. L'ampereaggio misurato è direttamente proporzionale allo sforzo relativo al movimento delle viti ed è necessario regolare i parametri di processo per mantenerlo sotto una soglia di sicurezza massima fissata (dal costruttore) per l'estrusore. Per diminuire l'ampereaggio (lo sforzo delle viti) si può procedere sia aumentando la temperatura nelle zone T1-T5 (per rendere il materiale più fluido), sia aumentando la velocità di rotazione delle viti (per liberare più velocemente il cilindro dal materiale man mano che viene dosato) oppure aumentando entrambi i suddetti parametri. Nel caso specifico, fissate le portate dei dosatori, una serie di aggiustamenti dei principali parametri di processo costituiti, appunto dal settaggio dei valori di temperatura T1-T5 e dalla velocità di rotazione delle viti, sono stati effettuati in maniera iterativa con l'obiettivo di ottenere all'uscita del cilindro (filiera) un filamento continuo di materiale composito. In Figura 19 è mostrato il filamento estruso nella fase finale del processo, in uscita dalla filiera. Il composito fuoriesce ad alta temperatura, dell'ordine di 200°C. La parte esterna del filamento a contatto con l'aria comincia a raffreddarsi e, per gravità, cade nella vasca sottostante riempita di acqua dove continua il processo di raffreddamento. Il materiale estruso viene quindi raccolto e lasciato asciugare a temperatura ambiente.



Figura 18. Sistemi dosatori Three Tech GmbH in equipaggiamento alla linea di estrusione da banco Dr. Collin. Sinistra: la configurazione utilizzata per la preparazione del composito permette il dosaggio contemporaneo dei componenti. Destra: vista dall'alto dei due dosatori a singola coclea per il dosaggio della miscela legante e doppia coclea per il dosaggio della polvere metallica, rispettivamente.



Figura 19. Il filamento composito metallo/legante in uscita dalla filiera viene raffreddato in acqua e successivamente raccolto.

2.5 Caratterizzazione del composito metallo/legante preparato per estrusione

In questo paragrafo sono descritte le attività effettuate per la caratterizzazione del composito estruso, la preparazione di provini consolidati mediante pressatura a caldo e la loro caratterizzazione in confronto a provini preparati utilizzando un materiale analogo commerciale di riferimento.

Caratterizzazione del filamento estruso

Il composito metallo/legante è stato estruso in quantità sufficiente alle successive fasi di preparazione dei provini consolidati in forma e di caratterizzazione. Il materiale è stato ottenuto e raccolto in forma di filamenti di spessore irregolare che sono stati utilizzati per la successiva fase di caratterizzazione che risultava prioritaria per lo studio della composizione rispetto a successive fasi di ottimizzazione della forma.

Il filamento estruso è stato caratterizzato mediante microscopia elettronica a scansione SEM. In Figura 20 è riportata una immagine del filamento che mostra le particelle metalliche distribuite in maniera omogenea nella matrice legante. Inoltre, la morfologia del materiale prodotto appare coerente con la composizione nominale metallo/legante 50/50 V/V, confermando l'efficacia del processo utilizzato per la preparazione e indicando la possibilità realistica di aumentare il carico metallico verso valori più elevati dell'ordine del 55-60% in volume.

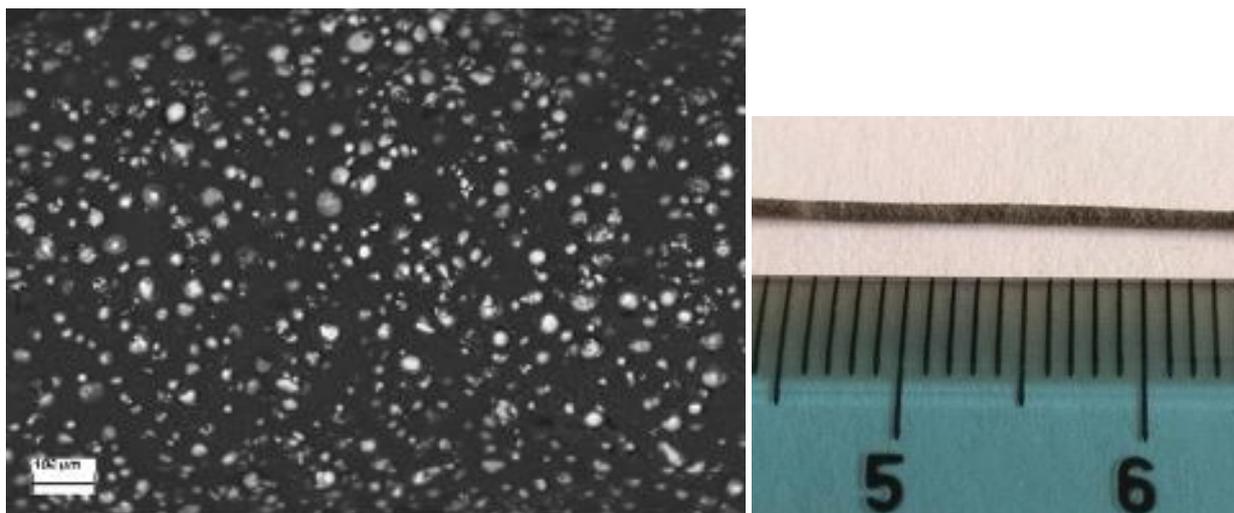


Figura 20. Immagine SEM del filamento estruso, composito ad alto carico di acciaio 17-4PH.

Preparazione dei provini consolidati

Utilizzando il filamento estruso e il materiale di riferimento (analogo commerciale a base di acciaio 17-4PH prodotto da Markforged), è stato preparato un set di provini consolidati in forma. Allo scopo è stata utilizzata la pressa meccanica riscaldata Carver CH 4386 in grado di consolidare in forma materiali e miscele in polvere previo inserimento in appositi stampi. La pressa è stata acquisita nella precedente annualità e descritta in [1].

La procedura eseguita per preparazione dei provini è descritta qui di seguito.

Preliminarmente al consolidamento il filamento composito viene ridotto in piccoli frammenti e inserito nella matrice di pressatura. In Figura 21 è mostrata la fase di riempimento dello stampo a “osso di cane” in ottone utilizzato.

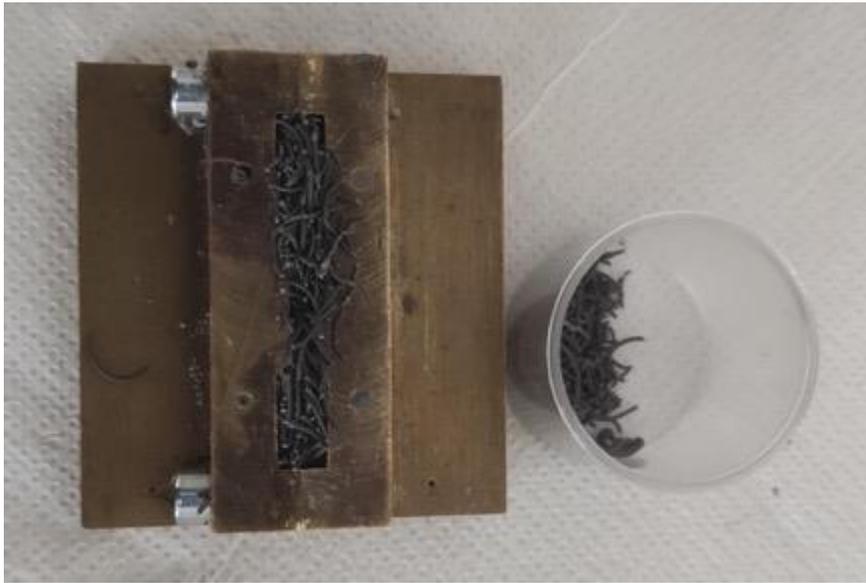


Figura 21. Fase di riempimento dello stampo utilizzato per il consolidamento in forma di provini del composito estruso e del materiale di riferimento

In seguito all'accensione della pressa vengono settati i valori di temperatura T_{set} desiderati per le piastre. Le piastre vengono lasciate a contatto tra loro fino al raggiungimento sul display della pressa del valore impostato. Quindi si procede allontanando le piastre e inserendo al centro della piastra inferiore la matrice precedentemente preparata con il materiale da consolidare.

Una termocoppia tipo K corazzata in acciaio inox dotata di lettore esterno indipendente dal sistema di pressatura è stata posizionata tramite un forellino e l'applicazione di pasta termica nella matrice a contatto con il materiale per rilevare la temperatura reale T_{mis} dell'esperimento.

In Figura 22 è mostrato il set up descritto.

Si procede accostando le piastre scaldanti alla matrice fino al contatto e imponendo un primo impulso di forza (500 kg- 1000 kg). Questa forza è teorica in quanto dopo pochi secondi, considerato che il materiale con la temperatura diviene fluido in uno stampo non a tenuta, tendeva ad annullarsi garantendo comunque il contatto ed un buon trasferimento del calore per il riscaldamento della matrice. Inoltre, il valore della temperatura impostata alle piastre T_{set} diminuiva, come aspettato, in seguito all'inserimento della matrice.

In Tabella 3 sono riportati i parametri degli esperimenti di compattazione effettuati sia su materiale prodotto da ENEA (esperimenti 1-3) sia sul materiale proprietario della Markforged (MF) (4-6_L). In tabella 3, oltre alle temperature sono riportati i seguenti parametri:

F= Forza applicata

P_{in} = peso iniziale del materiale utilizzato per caricare la matrice

P_{fin} = peso finale del campione estratto dalla matrice

Il test 6 è stato effettuato con filo MF preliminarmente sottoposto a lavaggio (L), ovvero al procedimento in soluzione di rimozione del legante (debinding). Tale processo viene svolto utilizzando il modulo denominato Wash-1 (mostrato nel seguito), in dotazione alla strumentazione di stampa metallica Markforged e in condizioni analoghe a quelle cui sono sottoposte le parti stampate.

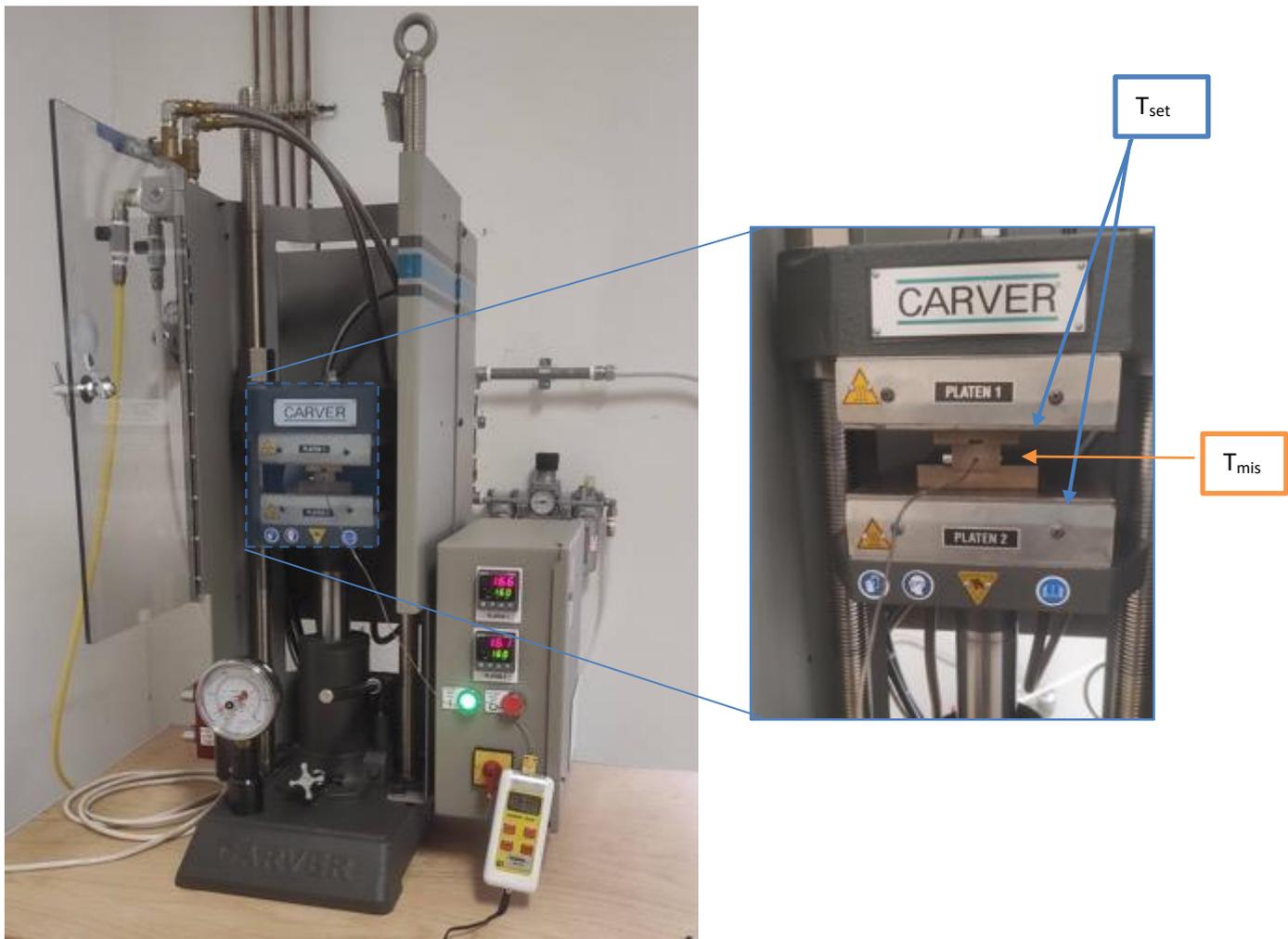


Figura 22. Set up sperimentale utilizzato per il consolidamento in forma dei provini mediante il sistema Carver

Tabella 3. Elenco dei provini preparati mediante pressatura a caldo in stampo. Condizioni operative di temperatura e pressione e peso dei provini.

PROVINO	MATERIALE	T_{set} (°C)	T_{mis} (°C)	F (ton)	P_{in} (g)	P_{fin} (g)
1	17-4PH ENEA	220	200	1	12.02	7.50
2		190	170	0.5	12.02	7.69
3		160	130	0.5	12.02	8.38
4	17-4PH MF	160	130	0.5	8.95	6.75
5		190	170	0.5	8.96	4.84
6 _L		220	200	0.5	8.95	9.01*

Da notare il valore anomalo (*) riguardo il test 6 che ha mostrato un valore $P_{fin} > P_{in}$. Tale anomalia, che comunque è di solo 6 centesimi di grammo, è spiegabile con l'inglobamento di un residuo proveniente dal precedente test per la preparazione del provino 5. Infatti, per quanto la matrice sia stata smontata, ripulita e montata a ogni esperimento successivo, è probabile che sia rimasto un residuo di materiale che è stato inglobato nel test 6.

Oltre alla termocoppia per seguire l'esperimento è stata utilizzata anche una termocamera FLIR E8 per verificare l'uniformità della temperatura sullo stampo. La Figura 23 riporta alcune fasi dell'acquisizione eseguita con la termocamera durante la preparazione del provino 2. Dalle acquisizioni effettuate durante il test si osserva come la matrice, con riscaldamento su entrambi i lati, raggiunga una buona uniformità della temperatura dopo 4-5 minuti a seconda della temperatura settata.



Figura 23. Verifica dell'andamento dei test di consolidamento mediante termo camera

I test termografici hanno permesso di identificare una condizione di uniformità della temperatura della matrice in ottone con un tempo di prova limitato e pertanto la temperatura reale di prova T_{mis} è stata per convenzione definita pari $T_{set} - 20 \div 30$ °C. Raggiunta la T_{mis} veniva imposto un altro impulso di forza pari a 500 kg. Subito dopo, venivano spenti i riscaldatori ed avviato il raffreddamento delle piastre con aria prima e in seguito con acqua. La procedura è stata ripetuta per la preparazione dei 6 provini elencati in Tabella 3 e mostrati nella seguente Figura 24.

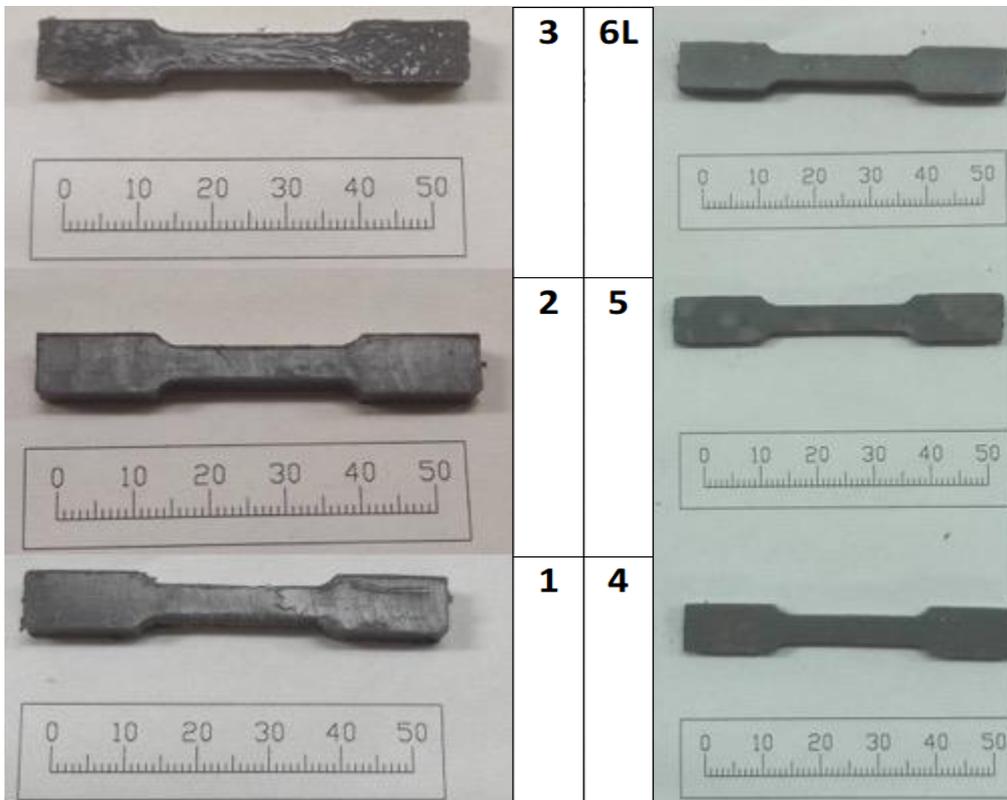


Figura 24. Provini preparati mediante pressatura a caldo utilizzando il composito estruso (1, 2, 3) e il materiale di riferimento (4, 5, 6L).

Trattamento di debinding dei provini

I campioni consolidati sono stati successivamente sottoposti a lavaggio (debinding) nell'apposito sistema Wash-1 Markforged mostrato in Figura 25. Il lavaggio è stato effettuato utilizzando la procedura automatizzata Markforged che consiste in una fase di immersione in solvente (Opteon™ SF-79) in temperatura per circa 24 ore, seguita da una fase di asciugatura della durata di 4 ore.

In seguito al trattamento, i campioni sono stati pesati per verificare la perdita di peso dopo il lavaggio. La Tabella 4 riassume i dati ottenuti per i provini sottoposti a debinding.

Nel processo standard proprietario di Markforged per il materiale 17-4PH la perdita di peso tale da garantire che la successiva fase di sinterizzazione sia ottimale, deve essere superiore al 4,1%. Dai dati in Tabella 4 si può notare che i campioni ENEA hanno subito una perdita in peso superiore a tale valore. Di fatto, durante le prove 1-3 di pressatura una certa quantità della cera contenuta nel composito (e utilizzata per promuovere il processo di estrusione), risultava trafilata con perdita dallo stampo. La perdita di cera è stata osservata di entità maggiore all'aumentare della temperatura della prova. Pertanto, contenendo i campioni 1-3 una quantità di cera in eccesso – anche osservabile dall'aspetto dei provini 1-3 pressati- rispetto all'analogo materiale di riferimento, una perdita di peso maggiore è stata conseguentemente ottenuta durante il debinding.

Contrariamente a quanto aspettato, i campioni 4-6L realizzati con materiale MF hanno mostrato una perdita di peso inferiore all'atteso. Per i test 4 e 5 la differenza è risultata minima. Ciò può essere spiegato dal fatto che, rispetto al processo reale di stampa in cui tutto il materiale (compresa la porzione di cere) rimane nel verde, con il processo di pressatura se pur in quantità molto più limitata una parte delle cere è stata probabilmente trafilata. Infatti, la durata del test di pressatura di 4- 5 minuti associata all'applicazione di pressione in uno stampo non a tenuta, ha probabilmente fatto perdere parte delle cere durante questo processo. Questo non può avvenire durante il processo di stampa in cui la fusione e successiva solidificazione quasi istantanea non permette perdita di materiali.

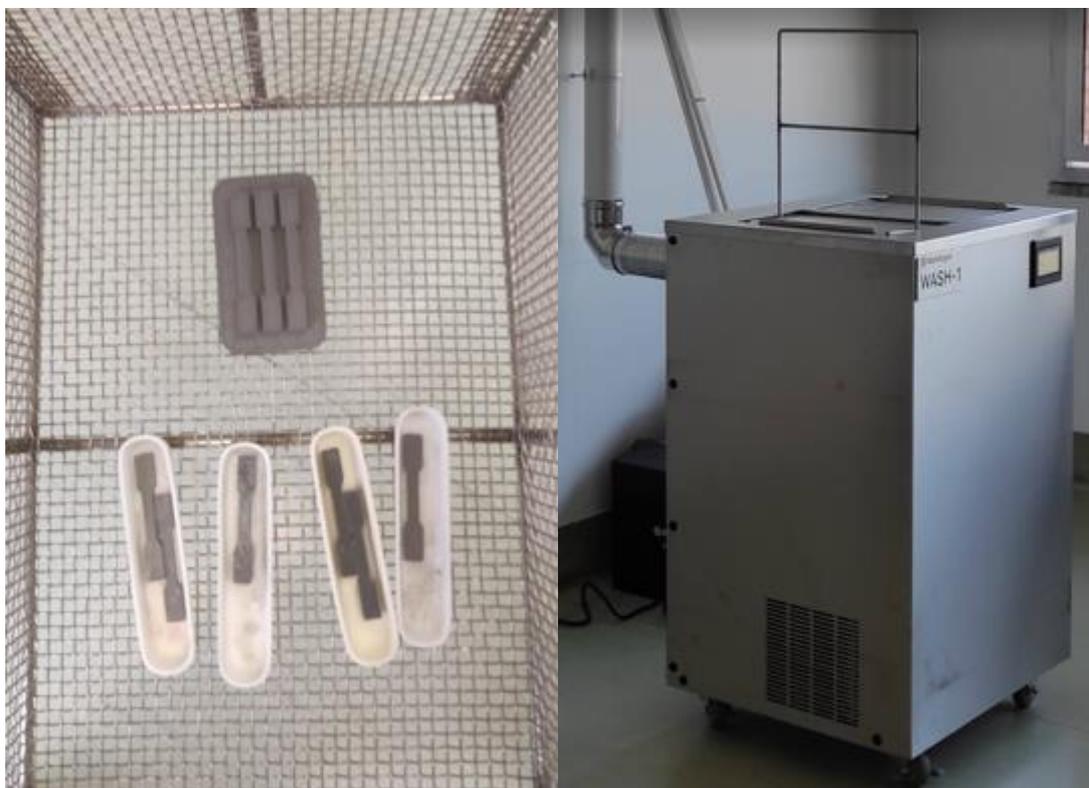


Figura 25. Sistema di debinding WASH-1 Markforged. I provini realizzati per pressatura sono stati inseriti nel cestello sistemati in vaschette portacampioni in allumina e sottoposti a un ciclo di lavaggio. Per confronto, alcuni campioni aventi analoga geometria e stampati con la stampante MARKFORGED Metal X e sottoposti contemporaneamente allo stesso ciclo di debinding.

Tabella 4. Valutazione della perdita in peso dei campioni dopo un ciclo di debinding nel sistema Wash-1.

Campione	Peso campione (g)	Peso dopo debinding (g)	perdita peso (%)	Sinterizzabile secondo standard Markforged
1	7.50	7.13	4.93	SI
2	7.69	7.29	5.20	SI
3	8.38	7.84	6.44	SI
4	6.75	6.52	3.41	NO
5	4.84	4.66	3.72	NO
6L	9.01	8.98	0.33	NO
METALX	71.60	68.57	4.23	SI

Il caso del campione 6_L per il quale si è osservata una minima perdita di peso è da considerarsi a sé stante. Infatti il provino 6 è stato realizzato con del filamento già preliminarmente sottoposto a debinding, e pertanto contenente una quantità di cera già depauperata in partenza.

Infine, il campione identificato con la sigla METALX è stato ottenuto stampando tre provini analoghi per forma e dimensioni ai provini preparati mediante pressatura. Il campione è stato stampato in tre copie seguendo il processo originale mediante stampante a partire dal disegno 3D STL mostrato nella Figura 26. Si noti che il processo di stampa prevede la realizzazione delle parti su una base di supporto.

In seguito a debinding, per il provino METALX è stata registrata la perdita di peso attesa, ovvero il 4,23%.

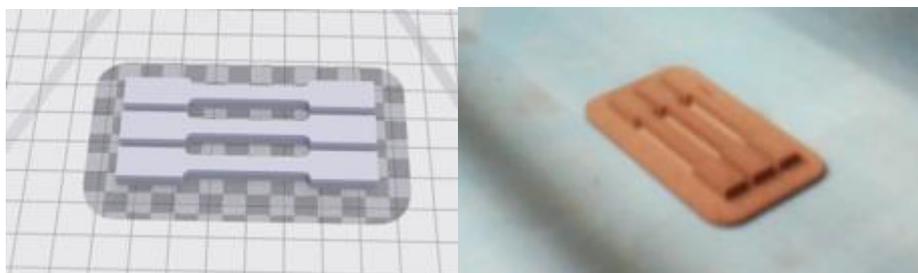


Figura 26. Immagini relative alla stampa del campione METAL X mediante la stampante Markforged. Sinistra: disegno 3D; destra: immagine (catturata dalla stampante a fine processo) del verde stampato

Trattamento di sintering dei provini

In seguito al lavaggio tutti i campioni sono stati sottoposti a un ciclo di sintering utilizzando la fornace in dotazione al sistema Metal X di Markforged. Il trattamento di sinterizzazione ha una durata di circa 24 ore in cui i materiali sono sottoposti a cicli di temperatura e pressione in atmosfera controllata di Argon e miscela Argon/H₂. Il trattamento prevede una prima fase di pre-sintering a temperatura più bassa con lo scopo di pirolizzare il legante polimerico e promuovere la coalescenza delle microparticelle di metallo nella forma stampata. In seguito, a più alta temperatura, avviene la sinterizzazione vera e propria.

I campioni realizzati per pressatura sono stati preparati per il trattamento in navette di allumina per facilitarne la disposizione sul supporto della fornace. Analogamente, alcuni spezzoni di filo (MF) del materiale di riferimento 17-4PH Markforged alloggiati in crogioli di allumina, sono pure stati inseriti per confronto.

In Figura 27 sono mostrati i campioni come ottenuti dopo il trattamento di sintering. Si nota che i campioni realizzati utilizzando il materiale commerciale Marforged (sia i provini stampati sia quelli pressati), hanno mantenuto la forma in seguito al trattamento. Al contrario, i campioni 1, 2 e 3 realizzati con materiale ENEA non hanno mantenuto la forma. A questo stadio della sperimentazione la perdita di forma osservata può essere dovuta a più fattori, probabilmente combinati. In primo luogo bisogna considerare che il materiale

metallico (acciaio 17-4PH EOS) utilizzato per la preparazione del composito estruso è costituito da una polvere con distribuzione dimensionale di un ordine di grandezza superiore a quella del materiale di riferimento Markforged. Quest'ultimo è caratterizzato da una morfologia sferica particolarmente fine e favorevole per una sinterizzazione ottimale. Il secondo fattore da considerare è la composizione utilizzata per la miscela preparata come legante del composito estruso. In particolare, è plausibile che il rapporto polipropilene/cera paraffinica sbilanciato verso un eccesso di cera per favorire il processo di estrusione ad alto carico di metallo, sia risultato invece penalizzante ai fini della sinterizzazione con problematiche di coalescenza tra le particelle fin dalla prima fase di pre-sintering.

In Tabella 5 sono riportati i risultati di una serie di misure effettuate per identificare alcune caratteristiche dei prodotti durante le varie fasi.

Il volume dei campioni sinterizzati è stato valutato mediante bilancia di Archimede mentre non è stato possibile valutarlo per i campioni 1-3.



Figura 27. Trattamento di sintering. In alto: fornace in dotazione al sistema di stampa metallica Metal X di Markforged e inserimento del supporto porta campioni. In basso: provini dopo sinterizzazione.

Tabella 5. Riepilogo di alcune delle caratteristiche fisiche dei campioni realizzati per pressatura.

ID	Spessore (mm)			Lunghezza (mm)	H med (mm)	Area teorica (mm ²)	Volume Teorico (mm ³)	Peso Pre Sinter (g)	Densità Pre Sinter (g/cm ³)	Volume (cm ³)	Peso SINTER (g)	Perdita peso (%)	Densità "reale" (g/cm ³)
1	6.15	6.25	6.35	57.75	6.25	345.5	2.16	7.50	3.47	NA	6.34	15.5	NA
2	6.15	6.25	6.35	57.7	6.25	345.5	2.16	7.69	3.56	NA	6.48	15.7	NA
3	6.75	6.85	6.9	57.30	6.83	345.5	2.36	8.38	3.55	NA	6.97	16.8	NA
4	3.5	3.95	3.85	58.00	3.77	345.5	1.30	6.75	5.19	0.92	6.3	6.70	6.85
5	2.62	2.58	2.73	58.10	2.64	345.5	0.91	4.84	5.30	0.64	4.52	6.60	7.06
6L	4.56	4.5	4.46	59.10	4.51	345.5	1.56	9.01	5.79	1.20	8.72	3.20	7.27

I campioni 1-3 hanno mostrato comunque, anche se informi, un certo grado di sinterizzazione, come mostrato nella Figura 28. I provini che hanno mantenuto la forma di "osso di cane" sono stati sezionati e inglobati, secondo lo schema della Figura 29 in modo da analizzare la microstruttura nelle varie direzioni X, Y, Z e compararle con un campione realizzato per processo originale di stampa.



Figura 28. Campioni sinterizzati



Figura 29. Immagini relative alla preparazione e all'inglobamento dei campioni per le analisi mediante SEM. A destra particolare relativo alla preparativa del campione 4

Caratterizzazione dei provini sinterizzati mediante analisi SEM

I campioni dopo essere stati inglobati a caldo sono stati preparati con procedura metallografica. I campioni sono stati prima rettificati con carte abrasive con grit crescente 400-600-1200 e successivamente sono stati lucidati su panno utilizzando come abrasivo il diamante con dimensioni sempre più piccole passando da 6 μm a 1 μm . Tra un passaggio e l'altro i campioni sono stati puliti immergendoli, per alcuni minuti, in un becher contenente etanolo posto all'interno di un bagno a ultrasuoni. I campioni sono stati supportati su stub in alluminio utilizzando un nastro adesivo conduttivo e successivamente osservati mediante un Microscopio Elettronico a Scansione EVO MA15.

Nel seguito sono riportate per ogni campione le immagini delle sezioni a 2 ingrandimenti differenti. Per i campioni pressati partendo da materiale della Markforged verranno utilizzate le notazioni *l* (longitudinale), *s* (sezione) e *t* (testa), facendo riferimento alle tre sezioni effettuate su questi campioni, come osservabile in Figura 29.

Sono stati inizialmente osservati i campioni realizzati a partire dal materiale della Markforged. Questi presentano tutti una porosità fine con dimensioni inferiori ai 20 μm . Sono state osservate delle inclusioni che sono risultate essere degli ossidi ricchi di Cromo (Cr) e, essendo presente nella composizione il Niobio (Nb) fino a un massimo di 0.45%, delle forme di precipitazioni ricche in Nb. Non sono apprezzabili delle sostanziali differenze né tra le diverse sezioni *l*, *s*, *t* dello stesso campione. In accordo con le misure di densità, è possibile apprezzare una maggiore porosità all'interno del campione 4 rispetto agli altri (Figure 30, 31, 32).

In Figura 33 sono riportate le immagini SEM del campione preparato seguendo la procedura standard di stampa mediante stampante Markforged, comprensiva delle fasi di lavaggio e sintering. Anche questo campione presenta delle porosità di forma sferica con dimensioni inferiori ai 20 μm e sono inoltre presenti gli stessi tipi di inclusioni e di precipitazioni riscontrate all'interno dei campioni preparati mediante pressatura a caldo in stampo. Nel campione preparato mediante la procedura standard consigliata da Markforged sono stati riscontrate ulteriori macro porosità derivanti dalla non perfetta adesione tra i vari strati depositati (Figura 34). Questi difetti sono ben distinguibili dalla micro porosità evidenziate in generale negli altri campioni. Sono infatti di maggiore dimensione e generati durante la stampa, ma i successivi passaggi di lavaggio e di sintering non hanno portato alla loro rimozione. Tali porosità presentano una geometria a

cuspidate con una ripetizione geometrica che li collega direttamente alla fase di deposizione del filamento estruso, diversa rispetto a quella delle porosità fini, e possono potenzialmente inficiare il comportamento meccanico in condizioni dinamiche e a creep. Un processo di pressatura isostatica a caldo consente di ridurre porosità con queste dimensioni, facendo coalescere le superfici dei pori, introducendo però ulteriori costi nella fase produttiva.

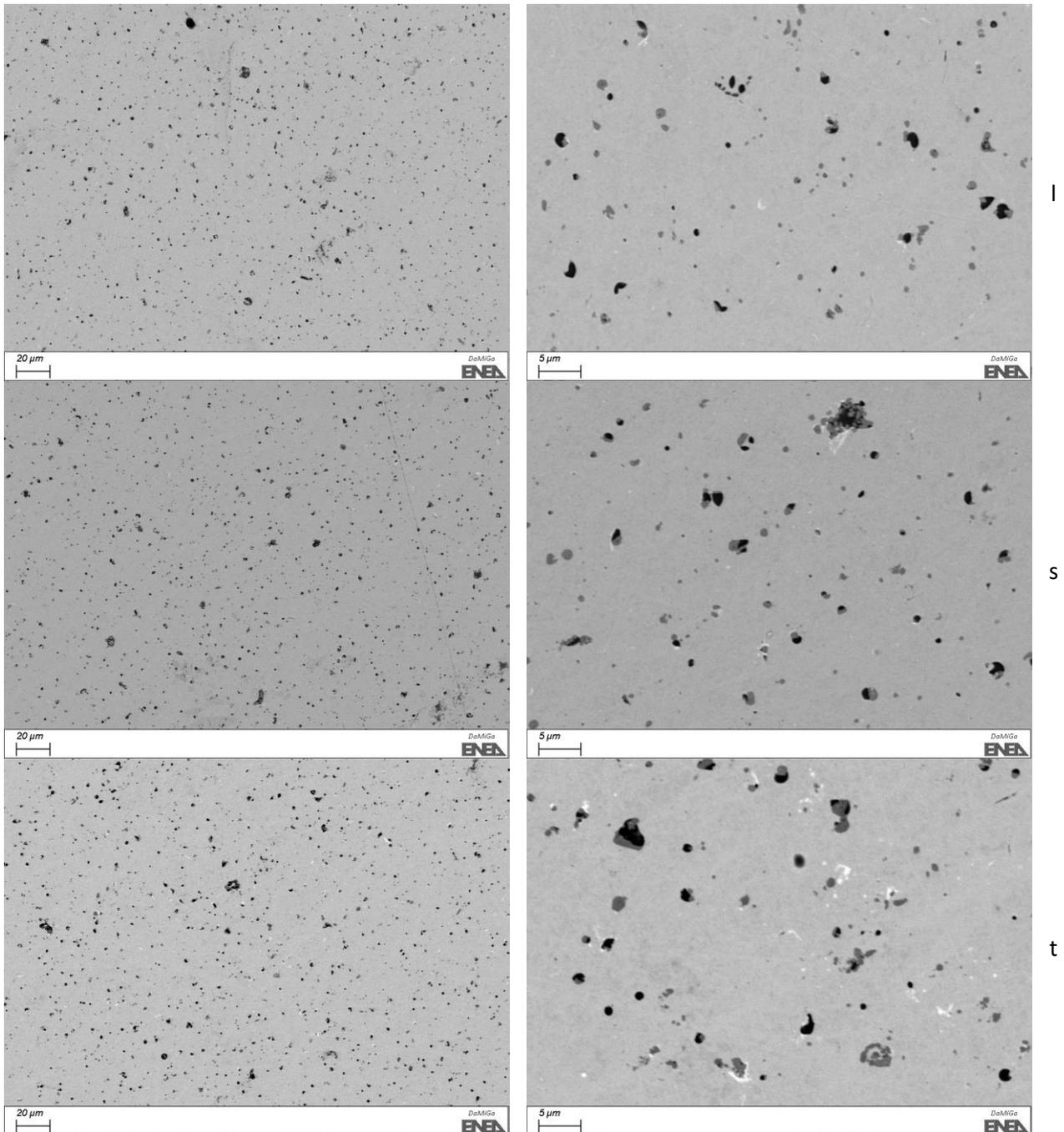


Figura 30. Immagini SEM delle sezioni I, s, t del campione 4

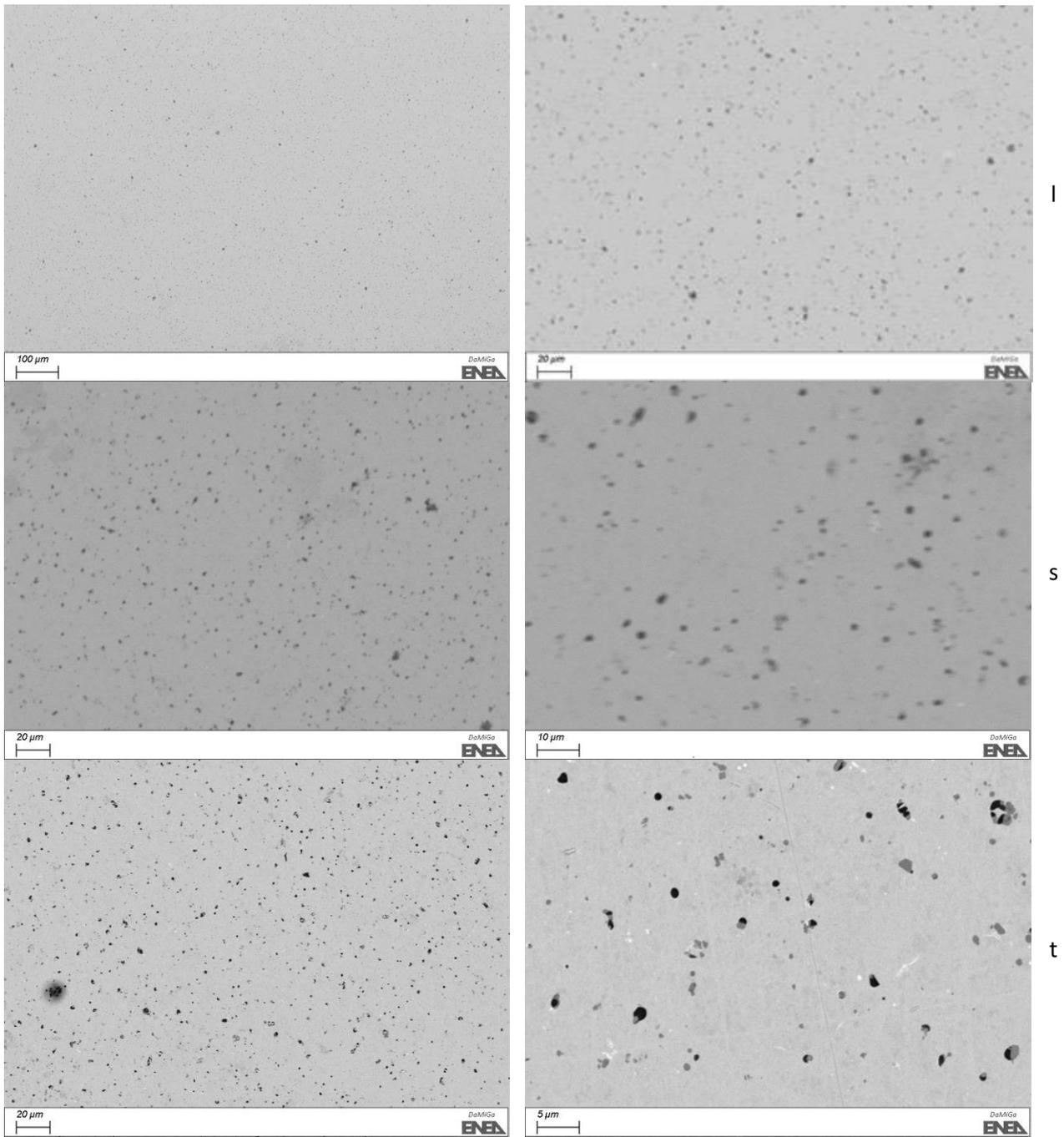


Figura 31. Immagini SEM delle sezioni l, s, t del campione 5

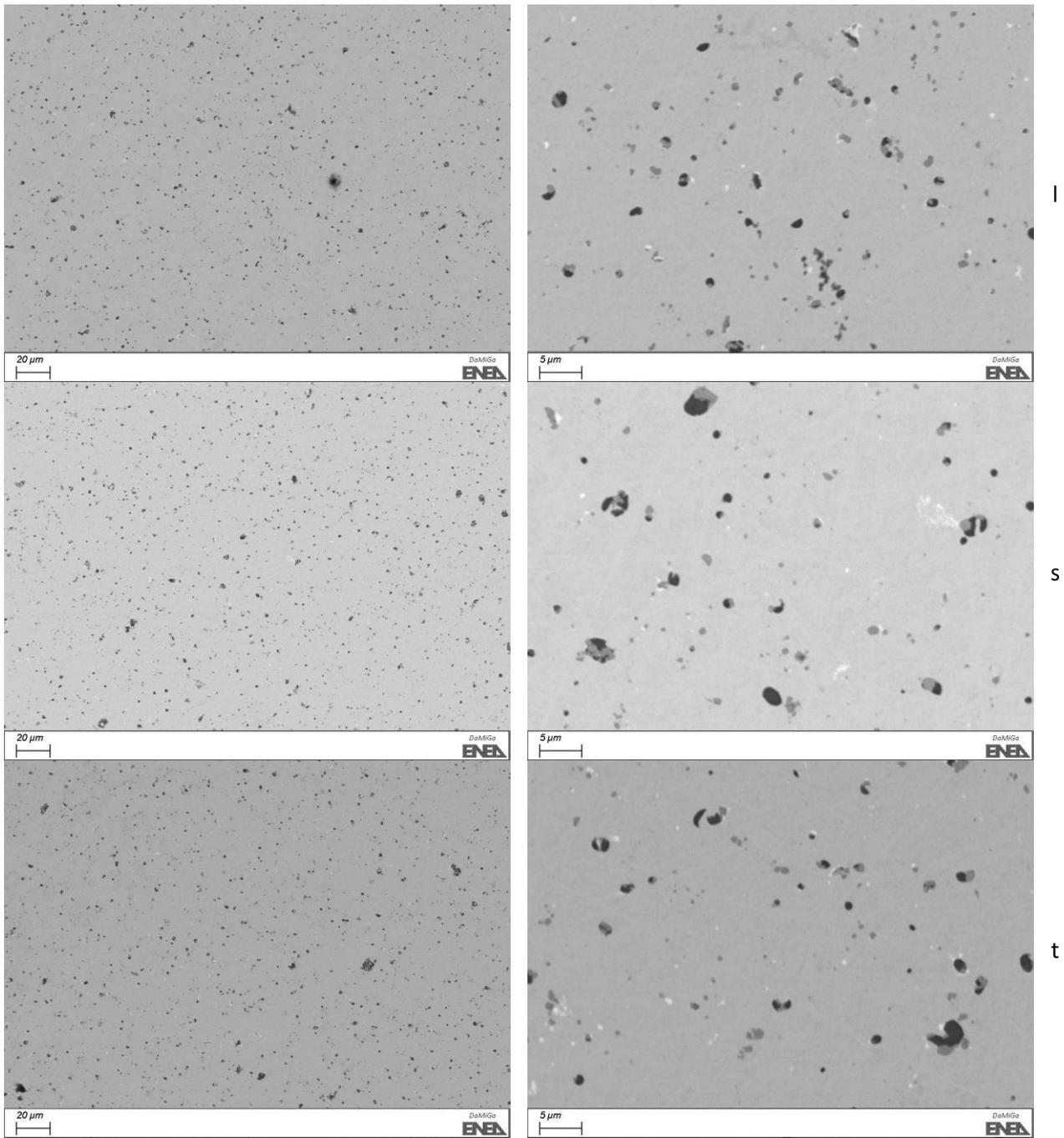


Figura 32. Immagini SEM delle sezioni l, s, t del campione 6L

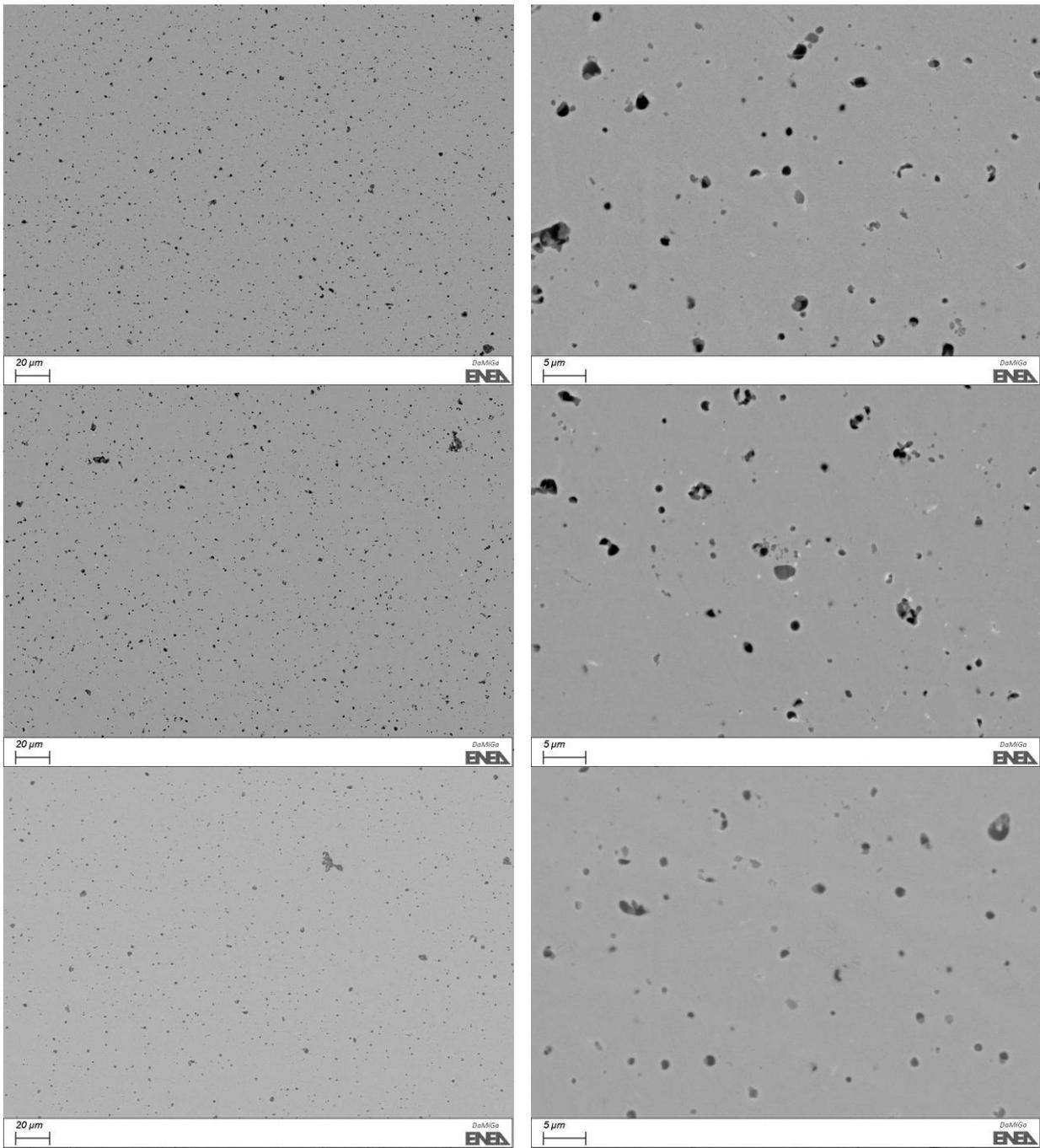


Figura 33. Immagini SEM del campione "B" preparato seguendo la procedura standard di stampa mediante stampante Markforged comprensiva delle fasi di debinding e sintering

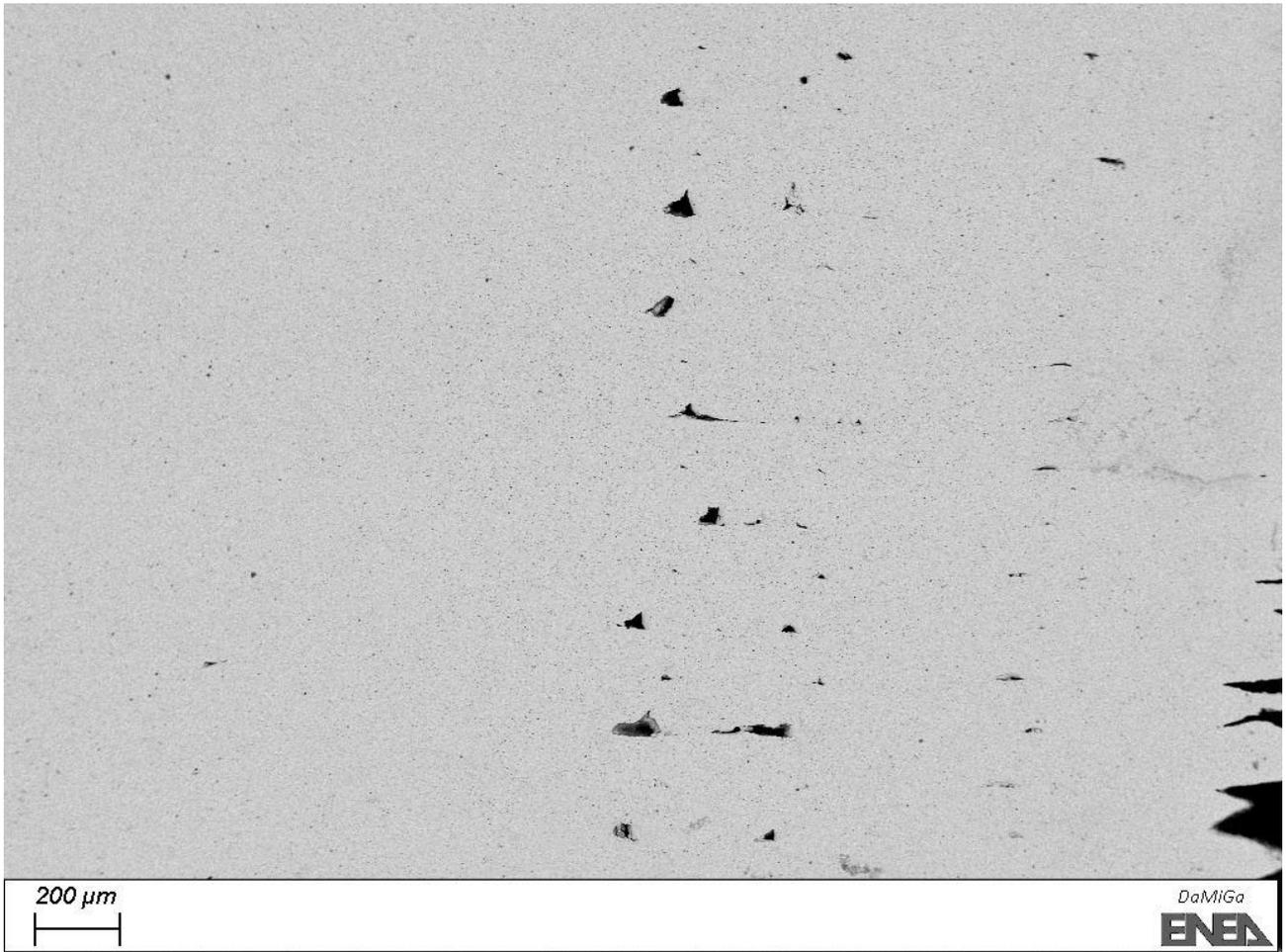


Figura 34. Immagini SEM di difetti presenti nel campione realizzato con la stampante Metal X della Markforged, seguendo la procedura standard.

In Figura 35 sono riportate le immagini dei campioni prodotti mediante pressatura a caldo in stampo partendo dal materiale prodotto in ENEA. I tre campioni hanno mostrato la presenza di porosità con una fusione delle particelle in alcuni casi disomogenea. I campioni presentano comunque ampie zone ad elevata densità con una minore porosità di tipo fine. I risultati ottenuti appaiono comunque promettenti sia per quanto riguarda la realizzazione dei filamenti sia per la preparazione di campioni consolidati di prova. E' ipotizzabile un miglioramento sostanziale utilizzando una granulometria più fine delle polveri metalliche per promuovere la sinterizzazione.

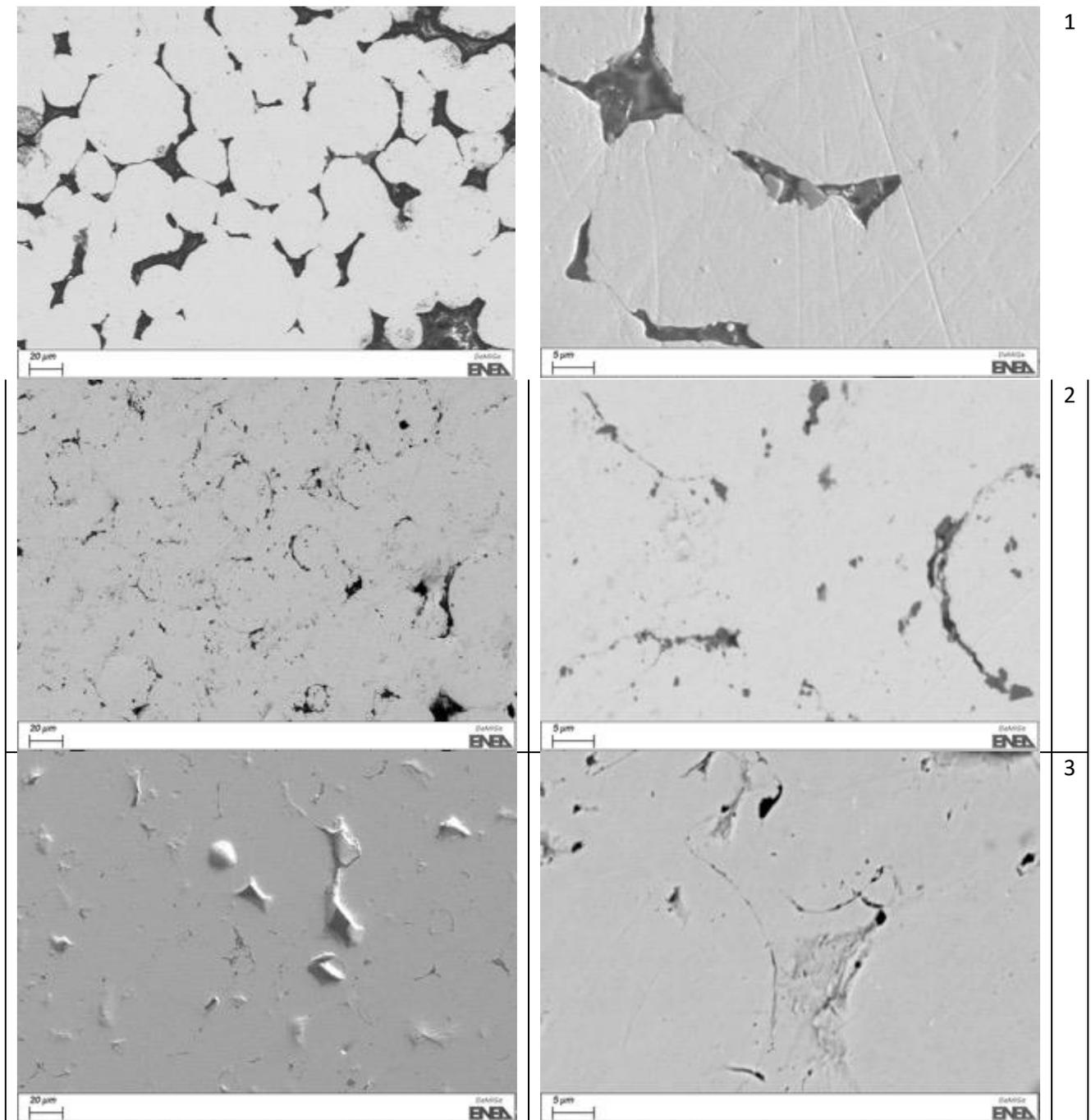


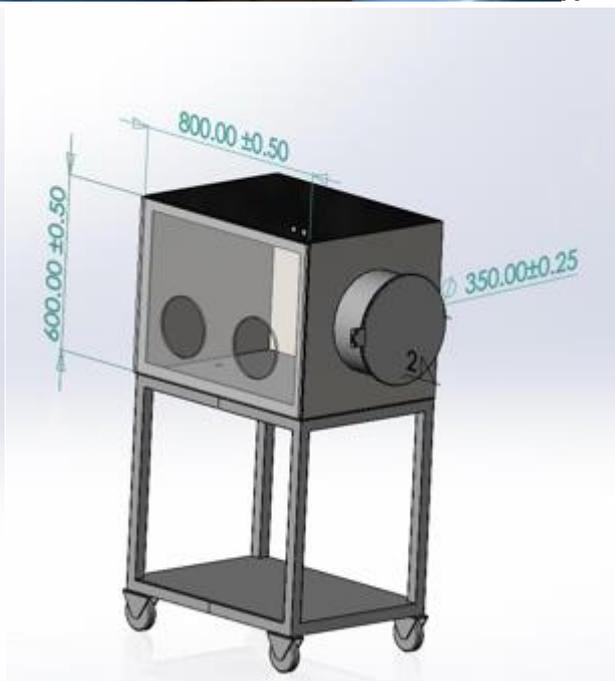
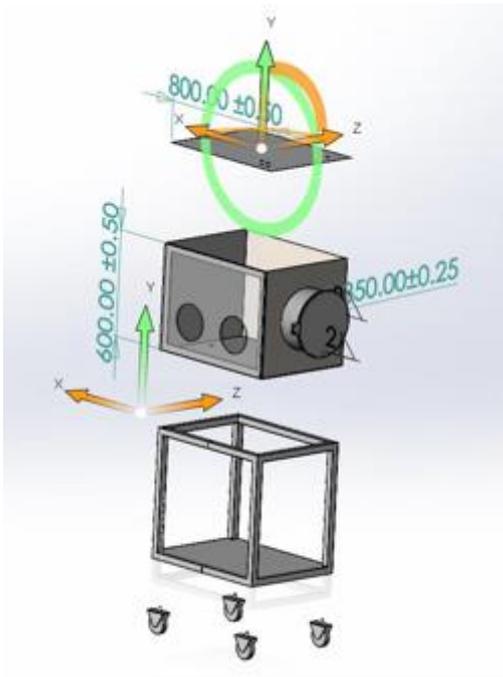
Figura 35. Immagini SEM delle sezioni dei campioni ottenuti mediante pressatura a caldo in stampo a partire dal filamento sviluppato per estrusione in ENEA

Acquisizioni

Durante la presente annualità è stata realizzata una camera a guanti (glove box) per la manipolazione di metalli reattivi. Infatti, i metalli in forma polvere fine sono soggetti a processi di ossidazione superficiale quando posti a contatto con l'ossigeno presente nell'aria. Per limitare la passivazione dei metalli durante le fasi di manipolazione, preparazione e stoccaggio dei campioni è stata implementata una piccola glove box dedicata (Figura 36 A). La box è stata progettata e disegnata opportunamente (Figura 36 B), 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. In particolare, il piccolo volume della box consente di effettuare almeno un paio di lavaggi in atmosfera inerte con tempistiche limitate e relativo basso consumo di gas e la sua geometria è tale da poter integrare la box presso il laboratorio per la preparativa già presente presso il Centro Ricerche ENEA Casaccia.



A



B

Figura 36. A) Particolare dell'interno della glove box dedicata alla manipolazione dei materiali metallici reattivi. B) Disegni relativi alla progettazione della box.

3 Conclusioni

L'attività svolta in questo terzo anno di lavoro ha permesso di ottimizzare ulteriormente la preparativa della pasta ceramica per la stampa 3D con tecnica ad estrusione LDM del materiale in verde precursore del ceramico tecnico tialite, materiale inizialmente individuato per la realizzazione del dimostratore ceramico previsto in LA 4.6.

In particolare, la sperimentazione di una ulteriore polvere ceramica a base di allumina e titania, denominata Zircomet, quale precursore della tialite, ha permesso di ottenere una pasta ceramica acquosa con caratteristiche reologiche coerenti agli obiettivi previsti da progetto e promettente per la realizzazione del dimostratore ceramico da stampap3D ad estrusione. I batch di pasta ceramica Zircomet preparati come output della LA 3.3 e destinati alla realizzazione del dimostratore ceramico previsto in LA 4.6 hanno mostrato un comportamento reologico viscoelastico ed i **principali parametri reologici di riferimento per la stampabilità della pasta con polvere commerciale Zircomet sono coerenti con gli obiettivi prefissati, rilevando un Modulo elastico dell'ordine dei 10^6 Pa e un limite di scorrimento, τ_0 compreso tra 10^2 e 10^3 Pa. Il contenuto solido ceramico della pasta raggiunto è del 51%**. Inoltre, le misure reologiche svolte in questo terzo anno di lavoro sulla pasta Zircomet indicano quindi anche la riproducibilità della metodologia a due step messa a punto per la preparativa della pasta ceramica stampabile LDM con la polvere commerciale Thermograde. Infine, **le prove di stampa 3D hanno evidenziato un raggiungimento della densità in verde superiore al 40% prefissato e pari al 46%** con una velocità di stampa media determinata su un parallelepipedo di geometria semplice di circa $200 \text{ cm}^3/\text{h}$ che riferita all'area stampata corrisponde a circa $7 \text{ cm}/\text{h}$ di velocità lineare, superiore ai $0,2 \text{ cm}/\text{h}$ che ci si era prefissati.

I risultati preliminari ottenuti sulla pasta con polvere Zircomet hanno inoltre evidenziato che a seguito della sinterizzazione condotta in LA 4.6 sono state ottenute proprietà di densità e termomeccaniche superiori rispetto alla polvere Thermograde studiata nel secondo anno di attività. La pasta stampabile a base di polvere Zircomet è stata quindi preparata in quantità sufficiente per la realizzazione del dimostratore ceramico sviluppato in LA 4.6.

Sulla base dell'approccio definito precedentemente per la preparazione di compositi metallo/legante per la stampa metallica, durante la presente annualità è stato sviluppato un composito a base acciaio 17-4PH mediante un processo di estrusione. Utilizzando una miscela legante a base di polipropilene e cera paraffinica è stato ottenuto un composito caricato con il 50 % in volume di metallo. La caratterizzazione del filamento estruso ha mostrato l'efficacia della metodologia di estrusione per la preparazione di compositi particellati con una distribuzione omogenea della componente metallica nella matrice legante, indicando anche la possibilità di aumentare il carico di metallo verso valori realisticamente raggiungibili del 55-60%, attrattivi per le applicazioni di additive manufacturing. Dal confronto con un materiale di riferimento analogo per tipo di composizione sono stati riscontrati margini di miglioramento delle proprietà del composito sviluppato sia in termini di ottimizzazione della composizione sia di ritenzione delle proprietà in seguito a trattamenti di debinding e sintering. Considerando che la morfologia particellare del composito di riferimento utilizzato per confronto è molto fine, con una distribuzione delle dimensioni delle particelle metalliche di circa un ordine di grandezza inferiore a quella della polvere metallica utilizzata per lo sviluppo mediante estrusione, si ritiene che un'ottimizzazione della metodologia non proprietaria possa portare allo sviluppo di compositi con caratteristiche idonee alla stampa metallica.

4 Riferimenti bibliografici

1. F. Bezzi et al. Materie prime composite basate su cariche metalliche e paste ceramiche per AM: ottimizzazione della preparazione dei materiali, Report ENEA RdS/PTR2021/277
2. F.Bezzi, P.Fabbri, G.Magnani, E.Salernitano, M.Scafè, A.Strafella, "Aqueous aluminium titanate paste for the liquid deposition modelling" Open Ceramics 9 (2022) 100224
3. F. Bezzi et al. Additive Manufacturing Ceramico: Sviluppo preliminare del dimostratore ceramico, Report ENEA RdS/PTR(2020)/284