



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Realizzazione di campioni di elettrodi per celle a combustibile a
carbonati fusi con il processo di estrusione

Stefania Baccaro, Cristina Amelio, Enrica Ghisolfi



Report RdS/2011/102

REALIZZAZIONE DI CAMPIONI DI ELETTRIDI PER CELLE A COMBUSTIBILE A CARBONATI FUSI
CON IL PROCESSO DI ESTRUSIONE

Stefania Baccaro, Cristina Amelio, Enrica Ghisolfi (FN)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico


Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA


Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse a scarti

Responsabile Progetto: Angelo Moreno, ENEA

Si ringraziano per la collaborazione il Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell'ambiente dell'Università di Modena e Reggio Emilia, nella persona del Dott. Ing. Paolo Veronesi, e la società Pro.Ba nella persona del sig. Baroncelli.

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	UNITÁ ORGANIZZATI VA		SOTTOCOMMESSA / CENTRO			TIPO	N° PROGRESSIVO						
	LAB		123			R	351						
CLASSE DI PROGETTAZIONE	CLASSE DI RISERVATEZZA	CAT. DI ARCHIVIAZIONE			UNITÁ DI PREPARAZIONE			PAG. :	1				
RC	II	CII			LAB			DI :	20				
Accordo di Programma MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico PAR 2008-09 Accordo di Collaborazione ENEA-FN per il Progetto 2.1.2 Attività C RAPPORTO FINALE OBIETTIVO C3 <i>“Realizzazione campioni finali”</i>													
LISTA DI DISTRIBUZIONE INTERNA AD Dr.ssa. S. Baccaro LAB Dr.ssa C. Amelio Dr.ssa E. Ghisolfi Archivio FN						LISTA DI DISTRIBUZIONE ESTERNA ENEAC.R. Casaccia Ing. A. Moreno							
	DESCRIZIONE				REDAZIONE			APPROVAZIONE			AUTORIZZAZIONE		
					07	09	11	12	09	11	12	09	11
0	EMISSIONE				E. Ghisolfi C. Amelio			C. Amelio			S. Baccaro		
Il presente documento è RISERVATO ed è proprietà di FN Esso non sarà mostrato a terzi né sarà utilizzato per scopi diversi da quelli per i quali è stato trasmesso.													


 <p>FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</p>	<p>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</p> <p>LAB 123 R 351</p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 2 di 20</p>
---	--	-----------------------------------

RAPPORTO FINALE ATTIVITA' C3

Realizzazione campioni finali

INDICE

1. INTRODUZIONE	Pag. 3
2. ATTIVITA' SVOLTE	Pag. 5
2.1 RIFORMULAZIONE DEL COMPOUND	Pag. 5
2.2 TRATTAMENTI TERMICI E CARATTERIZZAZIONE	Pag. 9
3. CONCLUSIONI	Pag. 19

 <p>FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</p>	<p>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</p> <p>LAB 123 R 351</p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 3 di 20</p>
---	--	-----------------------------------

1. INTRODUZIONE

Il presente rendiconto è relativo alla Linea di attività C dell'Accordo di collaborazione con ENEA per attività di ricerca sul Progetto 2.1.1 "Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse e scarti", nell'ambito dell'Accordo di Programma MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico (PAR 2008-09), finalizzate alla realizzazione di campionature di elettrodi di celle a combustibile a carbonati fusi (anodi e catodi MCFC) per caratterizzazione. Più in particolare la linea C3 oggetto del presente rapporto ha la finalità di realizzare in laboratorio una campionatura prototipale di elettrodi di cella (catodo e anodo) da sottoporre a caratterizzazione interna FN ed esterna da parte di ENEA. Tali elettrodi sono fabbricati tramite la tecnologia delle materie plastiche applicata, in maniera assolutamente innovativa, in alternativa alla colatura su nastro.

Le attività sono state sviluppate sulla base delle conoscenze acquisite da FN durante lo svolgimento sia delle attività della precedente annualità PAR, relativamente all'allestimento della linea di compoundazione ed estrusione, sia delle attività afferenti alle linee C1 e C2, concluse al 30 giugno 2011, che riguardano lo studio della possibilità di sinterizzare tramite microonde e fabbricazione in plastica, prototipi di piccole dimensioni per celle MCFC. Tali piccoli prototipi successivamente, con l'attività C3, dovevano essere implementati nella dimensione e, possibilmente, nella qualità, migliorando le condizioni di fabbricazione al verde e di trattamento termico.


Nel corso dell'annualità ADP precedente, FN ha potuto collaudare le attrezzature per la formatura in plastica di componenti porosi di celle MCFC, con particolare riferimento alle matrici in gamma alluminato di litio, e ha potuto predisporre le stesse macchine (turbomiscelatore, compoundatore/estrusore, presse) alla realizzazione su scala di laboratorio di manufatti estrusi/stampati con caratteristiche il più possibile vicine a quelle degli elettrodi tradizionali di celle MCFC, in modo da trattare polveri metalliche (nichel per i catodi, miscela nichel-cromo per gli anodi) anzichè ceramiche. Gli elettrodi "verdi" (colati su nastro o, come in questo caso, estrusi e stampati), una volta formati devono essere decerati e sinterizzati al grado di porosità voluto che, tipicamente, per i catodi si assesta attorno al 70-75 % di porosità aperta e per gli anodi attorno al 50%. Tali valori di porosità, che nella cella determinano la condizione di funzionamento ritenuta ottimale allo stato dell'arte (anche per la specifica distribuzione dei pori), devono essere raggiunti individuando le condizioni di processo che costituiscono il miglior compromesso possibile con gli altri parametri chimico-fisici da rispettare (densità, resistenza meccanica, morfologia microstrutturale e dispersione del cromo negli anodi).



Con questa premessa, che ha lo scopo di mettere in evidenza la complessità del processo di fabbricazione degli elettrodi MCFC in tutte le sue componenti, si precisa che a nostro giudizio è opportuno tener conto del fatto che la tecnologia di fabbricazione degli elettrodi consolidata (colatura su nastro e sinterizzazione in forni tradizionali) ha richiesto molti anni di lavoro intenso ed elevati costi di investimento da parte delle diverse realtà coinvolte a livello nazionale (vedasi il caso dei laboratori FN e, in tempi più recenti, quello della fabbrica Ansaldo Fuel Cells), quindi è facile comprendere come sia stato impegnativo e tortuoso il cammino che la FN ha intrapreso partendo da zero e proponendo ad ENEA un nuovo processo di formatura “al verde” che offre una valida alternativa a quello tradizionale che è contrassegnato da un massiccio impiego di solventi anche pericolosi, da un conseguente elevato impatto ambientale ed è anche particolarmente dispendioso. Inoltre il nuovo processo in plastica è caratterizzato da un elevato contenuto di innovazione tecnologica e di sviluppo sui materiali plasto-ceramici e plasto-metallici fortemente caricati ed è anche particolarmente allettante per via della flessibilità intrinseca che permette di realizzare manufatti con diverse forme e dimensioni sostituendo lo stampo o la testa d’estrusione.

Per l’applicazione alla fabbricazione di elettrodi MCFC, poiché il prodotto finale è un lamierino metallico microporoso dello spessore di circa 0,5 mm e il “verde” ottenuto per estrusione/stampaggio costituisce il semilavorato intermedio che deve essere ancora sottoposto ai trattamenti termici, il debinding con cui si elimina la plastica (detto anche “deceratura”) e la successiva sinterizzazione a 800 °C per i catodi e a 1100 °C per gli anodi costituiscono la fase di lavorazione determinante ai fini dell’ottenimento di un prodotto finale di buona qualità. Riguardo a tale fase, FN ha potuto sperimentarla in parte poiché, anche a seguito del trasferimento della sede operativa da Bosco Marengo presso Sogin a Saluggia presso il C.R. ENEA, ad oggi non è stato possibile decerare e sinterizzare gli elettrodi “verdi” utilizzando i forni industriali Pro.Ba di proprietà. In alternativa sono state eseguite prove di deceratura e sinterizzazione sia con tecniche di attivazione termica con microonde sia con trattamenti in forni tradizionali, questi ultimi eseguiti presso ditta esterna. A questo proposito si sottolinea come sia stato difficoltoso individuare un trattamentista adeguatamente attrezzato con piccoli forni per la ricerca, allo stesso tempo disponibile ad inserire nei propri programmi di lavoro alcune lavorazioni per FN su prototipi di piccole dimensioni da decerare e sinterizzare in uno svariato numero di prove.

Delle due fasi di trattamento termico quella di deceratura si è confermata essere la più critica, come già era emerso dai dati sperimentali raccolti svolgendo le attività della precedente annualità PAR ancora condotte nei laboratori a Bosco Marengo presso lo stabilimento Sogin. Di conseguenza la messa a punto dei trattamenti termici era già stata individuata come la maggior criticità da superare, ragion per cui le attività sono state orientate nel corso della presente annualità anche alla verifica di fattibilità del trattamento alternativo a microonde.

 <p>FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</p>	<p>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</p> <p>LAB 123 R 351</p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 5 di 20</p>
---	--	-----------------------------------

Qui di seguito si presentano le attività sperimentali svolte che si sono articolate nelle seguenti fasi:

- prove per ottenere diversi tipi di compound e stamparli;
- conclusioni sulla sperimentazione della deceratura a microonde e prove di trattamento termico in forni tradizionali;
- formatura in plastico dei prototipi finali e trattamenti di deceratura e sinterizzazione presso ditta esterna specializzata.

I risultati di ogni attività sono stati valutati tramite controlli e analisi di caratterizzazione dimensionale e chimico-fisica microstrutturale.

2. ATTIVITA' SVOLTE

2.1 RIFORMULAZIONE DEL COMPOUND

Sulla base dei risultati delle prove effettuate nel periodo precedente, in particolare per cercare di migliorare il comportamento in deceratura e sinterizzazione, sono state messe in campo due ricette nuove per il compound di catodo.

La principale problematica incontrata è rappresentata dalla diversa densità delle componenti della miscela; l'elevata densità del Ni rispetto alla parte polimerica tende a creare fenomeni di sedimentazione durante il trattamento di deceratura che possono portare a difettologie estese. Si è visto come fosse necessario cercare di legare il più possibile la parte metallica a quella polimerica in modo da evitare queste pericolose stratificazioni. Al fine di avere quindi una migliore omogeneizzazione e distribuzione del polimero all'interno della miscela si sono valutate due possibili mescole, alternative alle precedenti, sia per catodo che per anodo.

Catodo

La prima, denominata Ni6, è costituita da Ni al 50% in peso e la componente polimerica principale è data da polipropilene in polvere anziché granulo che risulta maggiormente disperdibile con la polvere di Ni. Gli additivi leganti e aggraffanti della carica minerale sulla parte polimerica sono stati lasciati invariati.

Come per le precedenti mescole, la polvere di Ni Inco è stata pre-trattata in muffola al fine di eliminare eventuale umidità residua. Ritornando al PP come polimero si è tornati ad una percentuale in peso del 50% di carica minerale. Questa miscela ha presentato una buona omogeneità in miscelazione grazie al fatto che le due componenti principali, polvere metallica e polvere plastica, erano più compatibili dal punto di vista della



dimensione e quindi più facilmente omogeneizzabili fra loro. La polvere di PP è stata additivata così come acquistata (di difficile reperimento in quanto poco utilizzata nel settore plastico e quindi non prodotta in larga scala). Lo "spaghetto" si è presentato molto uniforme e consistente.



Fig. 1 – Estrusione compound Ni6


Con il compound ottenuto sono state effettuate prove di stampaggio con pressa Negri Bossi (di seguito NB) per ottenere i semilavorati da sottoporre a successivo stampaggio a caldo con pressa Komage a formare i campioni verdi di catodo.

Alcuni campioni sono stati sottoposti a deceratura. Poiché il PP non era stato precedentemente additivato per romperne la catena, così come si era proceduto per le mescole precedenti, si è visto che, malgrado l'ottimo grado di miscelazione, si avevano ancora difficoltà nell'evacuazione del polimero.

Si è quindi deciso di sperimentare una variante a tale mescola (Ni6bis), impiegando sempre la polvere di PP, ma inserendo all'interno l'additivo necessario per rompere la catena e rendere il polimero più vicino ad una cera. Sono state quindi ripetute le fasi di miscelazione, estrusione, stampaggio e realizzazione dei verdi.

Le prove di deceratura effettuate hanno mostrato un comportamento migliore, dovuto, appunto alla catena più ridotta.

In alternativa alle mescole descritte, al fine di cercare di disperdere al meglio il polimero all'interno della mescola, è stata anche presa in considerazione la possibilità di variare il tipo di aggraffante. In questo caso, trattandosi di un aggraffante in granuli, si è impiegato il PP in granuli, precedentemente trattato per romperne

 <p>FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</p>	<p>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</p> <p>LAB 123 R 351</p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 7 di 20</p>
---	--	-----------------------------------

la catena (non era possibile, infatti, effettuare tale operazione in concomitanza della mescola per incompatibilità dei due prodotti).

La polvere di Ni è stata pre-trattata in muffola per eliminarne l'umidità e, prima di inserire l'aggraffante ed il polimero, è stata bagnata con alcool isopropilico e olio di vaselina al fine di consentire l'accoppiamento fisico con i granuli. Si è ottenuta una buona dispersione (vedi Fig. 2).




Fig. 2 – Immagine della mescola prima dello scarico dal turbomiscelatore

La mescola Ni7 è stata quindi estrusa a parametri diversi rispetto alla Ni6 e Ni6 bis. Anche in questo caso lo spaghetti è risultato molto liscio (indice di buona miscelazione). Con il compound realizzato sono stati ottenuti per stampaggio ad iniezione i semilavorati (“scatolini”) da sottoporre a successiva compressione a caldo in pressa Komage.

I campioni verdi ottenuti sono stati sottoposti a deceratura, sia con il ciclo ultimo sperimentato, sia modificando alcune rampe. Sicuramente questa mescola risulta più semplice a livello di fase di miscelazione; occorre, però, una certa attenzione nella manipolazione e conservazione dell'aggraffante (facilmente degradabile se non conservato in modo opportuno). Inoltre, questo aggraffante mostra una migliore capacità di copertura della polvere nei confronti dell'acqua impiegata per raffreddare lo spaghetti.

Anodo

In parallelo alla sperimentazione condotta per il catodo, si è deciso di sperimentare le stesse tipologie di mescole anche per l'anodo. Per quanto riguarda la mescola a base di PP in polvere, visto l'esito della Ni6, si è

 <p>FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</p>	<p>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</p> <p>LAB 123 R 351</p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 8 di 20</p>
---	--	-----------------------------------

passati direttamente ad inserire anche l'additivo che rendeva la catena polimerica più corta, per ovviare alle problematiche di deceratura precedentemente incontrate.

La prima miscela realizzata, denominata NiCr P, è stata realizzata pre-miscelando in turbomiscelatore il Ni con il 3% di Cr, previa essiccazione in muffola delle due componenti al fine di eliminare l'eventuale umidità presente. Si è lasciato invariato il valore di carica minerale rispetto alle mescole precedenti.

Anche in questo caso, si è ottenuta una buona miscelazione e la miscela è stata successivamente sottoposta alla fase di estrusione a formare il compound. Con quest'ultimo sono state effettuate prove di stampaggio ad iniezione con la pressa NB, variando i parametri di formatura in modo da ottenere compatti della densità nel range 1.47 – 1.68 g/cm³.

I semilavorati ottenuti sono stati impiegati per realizzare dei tondi mediante pressatura a caldo con la pressa Komage.


Alcuni campioni sono stati sottoposti a deceratura presso ProBa Forni.

Anche per l'anodo si è deciso di testare la possibilità di impiegare un aggraffante diverso. Lasciando invariata la fase di pre-miscelazione del Ni con il Cr, previa loro essiccazione in muffola, si è bagnata la polvere con alcol isopropilico e olio di vaselina; successivamente è stato aggiunto il granulo di aggraffante ed il PP trattato a catena corta. Anche in questo caso si è ottenuta una buona dispersione. Non è stato necessario modificare le temperature di estrusione, rispetto alla miscela Ni7, in quanto i rapporti polvere/polimero e tipologia di polimero erano gli stessi.

Lo spaghetti è risultato molto compatto e liscio e di facile taglio con la taglierina in linea. Come per le altre prove si è passati alla pressatura dei semilavorati ad iniezione ed alla successiva realizzazione dei tondi verdi con la pressa Komage. Questi sono poi stati tagliati a formare dei quadrati da inserire nei cicli di deceratura (vedi paragrafo successivo).



Fig. 3 – Taglio dei tondi a formare i campioni quadrati da sottoporre a trattamenti termici

 <p>FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</p>	<p>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</p> <p>LAB 123 R 351</p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 9 di 20</p>
---	--	-----------------------------------

2.2 TRATTAMENTI TERMICI E CARATTERIZZAZIONE

Gli elettrodi ottenuti dal compound estruso, una volta stampati e pressati (di seguito denominati “verdi”), sono stati ritagliati in forma rettangolare o quadrata, in campionature di dimensioni variabili nel range di area 10-150 cm² e spessori 0,70 – 0,75 mm. I campioni sono stati consegnati sia all’università di Modena per la deceratura a microonde, sia alla ditta Pro.Ba con cui FN ha uno storico rapporto di fiducia e da cui furono acquistati i forni industriali di proprietà. Tali forni, attualmente in fase di installazione nella hall tecnologica destinata a FN presso il Centro di Saluggia, non sono al momento disponibili nella loro piena funzionalità e per questa ragione le prove di trattamento termico sono state commissionate altrove.

Riguardo all’esito delle prove in forni microonde, FN si è appoggiata per la sperimentazione al Dip. di Ingegneria dei Materiali dell’Università di Modena che è dotato di diverse tipologie di forni per il trattamento termico a microonde (vedasi relazione dell’attività C1 “Studio sullo stato dell’arte delle tecniche di trattamento termico alternative alle tradizionali”). Poiché le prove di debinding dei campioni sottoposti ai trattamenti a microonde (catodi e anodi al verde), utilizzando anche forni e applicatori diversi, hanno messo in evidenza alcune criticità ancora da superare e poiché non si può escludere che questa tipologia di materiali (plasto-metallici sottili) non sia trattabile per via delle proprie intrinseche caratteristiche (alta superficie e basso volume, eccesso di polimero, sezione sottile), si è deciso di interrompere le prove che non hanno dato buon esito.

In alternativa si è provveduto a far decerare e sinterizzare presso la ditta Pro.Ba di Cambiano (TO), con cui FN ha un rapporto di fiducia e collaborazione oramai consolidato, un lotto di catodi in plastico, delle stesse dimensioni di quelli trattati a microonde, seguendo inizialmente il ciclo utilizzato per le prove durante l’attività C2. In tabella 1 si riassumono le caratteristiche dell’ultimo ciclo termico provato, dopo una serie di ri-parametrazioni per adeguare il trattamento alla tipologia di forno disponibile. I campioni però si sono presentati fragili e di difficile movimentazione, oltre che deformati.

Si è quindi deciso di sottoporre ad un nuovo ciclo di deceratura, opportunamente modificato (tabella 2), alcuni campioni di catodi ottenuti con l’ultima modifica alla formulazione del compound (cap. 1) e, poiché il risultato finale del debinding è stato soddisfacente, sono stati sinterizzati 3 catodi e 3 anodi di dimensioni al verde 13x13 cm² (ciclo in tabella 3).


	FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE LAB 123 R 351	Rev. 0 Pag. 10 di 20
---	--	---	-----------------------------

Tabella 1 – Ciclo di deceratura in flusso di N₂

Passi	Temperatura (°C)	Gradiente (°C/h)	Tempo (h)
1	TA - 200	10 °C/h	20
2	200	-	0,5
3	200-300	5 °C/h	20
4	300-350	10 °C/h	5
5	350	-	2
6	350-450	5 °C/h	20
7	450	-	2
8	450-650	25 °C/h	8
9	650 - TA	Raffreddamento controllato	

Tabella 2 – Variante ciclo di deceratura (flusso di N₂ con 5% Idrogeno)

Passi	Temperatura (°C)	Gradiente (°C/h)	Tempo (h)
1	TA - 300	10 °C/h	25
2	300	-	24
3	300-450	5 °C/h	30
4	450	-	8
5	450-550	25 °C/h	4
6	550-700	50 °C/h	3
7	700	-	0,5
8	700 - TA	Raffreddamento controllato	

Il ciclo termico nella versione finale (tabella 2) è stato progettato da FN che ha dato indicazioni a Pro.Ba su come decerare (in via precauzionale molto gradualmente in modo da limitare il più possibile l'innesco di cricche o di deformazioni) e come trasferire il decerato, che è molto fragile, al forno di sinterizzazione.

Di sei campioni (tre anodi e tre catodi) decerati, due si sono deformati in maniera eccessiva e quindi non sono stati sinterizzati, mentre i restanti quattro hanno sinterizzato in maniera soddisfacente (tabelle 3 e 4), permettendoci di ricavare due anodi e due catodi accettabili all'esame visivo (figura 4).


	FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE LAB 123 R 351	Rev. 0 Pag. 11 di 20
---	--	---	-----------------------------

Tabella 3 – Ciclo di sinterizzazione Catodi (flusso di N₂ con 10% Idrogeno)

Passi	Temperatura (°C)	Gradiente (°C/h)	Tempo (h)
1	TA - 700	100 °C/h	7
2	700-850	50 °C/h	3
3	850	-	2
4	850 - TA	Raffreddamento controllato	

Tabella 4 – Ciclo di sinterizzazione Anodi (flusso di N₂ con 10% Idrogeno)

Passi	Temperatura (°C)	Gradiente (°C/h)	Tempo (h)
1	TA - 700	100 °C/h	6,7
2	700-850	50 °C/h	3
3	850 - 1100	25 °C/h	10
4	1100	-	2
5	1100 - TA	Raffreddamento controllato	

Nonostante i campioni presentassero difetti di planarità, più accentuati negli anodi che vengono trattati a temperatura più elevata, essi sono stati calibrati allo spessore di 0,5 - 0,6 mm presso l'officina meccanica Studio Forme di Novi Ligure (AL) cui FN si appoggia temporaneamente in attesa del ripristino della propria presso il Centro di Saluggia.

Il ritiro in trattamento termico è stato del 9% per i catodi e del 13% per gli anodi.

Poiché gli anodi presentavano spessore medio intorno a 0,7 mm, i campioni sono stati laminati il più possibile fino allo spessore desiderato (possibilmente intorno a 0,5 mm) ma per il rischio di fratture dovute a stress meccanico è stato possibile calibrare lo spessore attorno al valore di 0,55-0,60 mm.

Al contrario per i catodi, che sinterizzati presentano spessore medio di 0,55 mm, è stata sufficiente una laminazione blanda per portare lo spessore a specifica.



Figura 4 - Elettrodi nella sequenza: verde stampato, anodo, catodo

Dallo sfrido di rifilatura sono stati ricavati i provini per la caratterizzazione chimico fisica e microstrutturale che consiste nei seguenti controlli:

- spessore e planarità
- rapporto peso/area
- porosità a mercurio
- morfologia al microscopio elettronico e microanalisi con particolare riferimento alla distribuzione del cromo negli anodi

➤ Misure dimensionali e fisiche

Per i catodi lo spessore medio dopo laminazione è risultato di 0,50 mm e per gli anodi di 0,57 mm

Il rapporto peso/area è di:

- 0,13 g/cm² per i catodi
- 0,25 g/cm² per gli anodi

Nelle figure seguenti si riporta il diagramma relativo alla distribuzione dei pori aperti nel catodo, lievemente laminato, e nell'anodo sinterizzato e laminato.

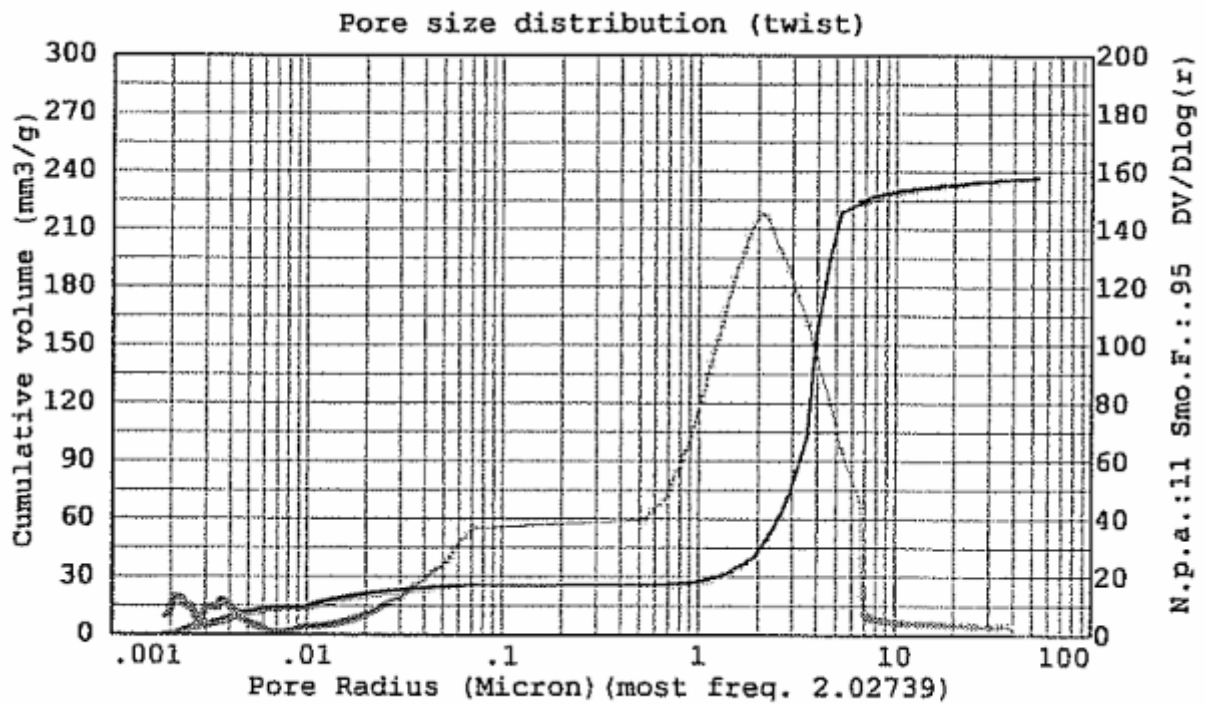


Figura 5 - Porogramma con distribuzione delle porosità nel catodo

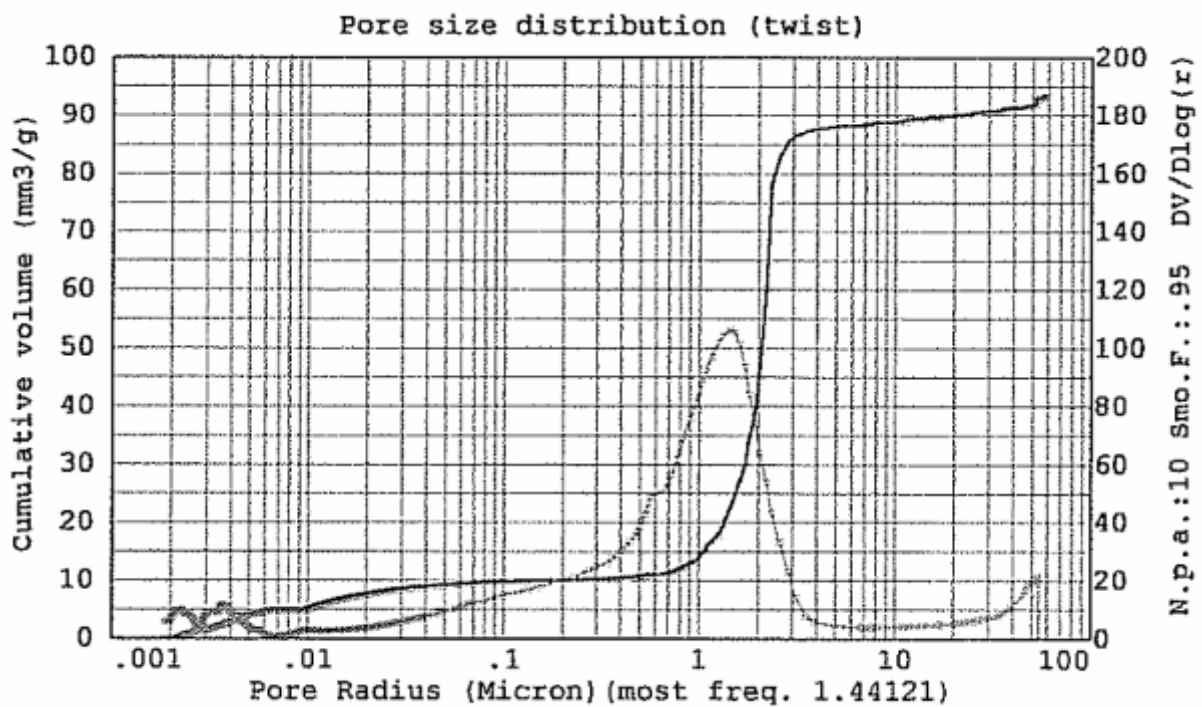


Figura 6 - Porogramma con distribuzione delle porosità nell'anodo



Dalle analisi col porosimetro a mercurio si è potuto concludere che le caratteristiche porosimetriche del catodo (porosità 65-70%, diametro medio dei pori circa 7 micron) e quelle dell'anodo (porosità 50%, diametro medio dei pori circa 4 micron) si avvicinano a quelle che si possono prendere a riferimento: per il catodo porosità 75% e diametro medio dei pori circa 9 micron, per l'anodo porosità 50% e diametro medio dei pori circa 4 micron.

➤ Microscopia elettronica e microanalisi

Nelle figure seguenti si presentano i risultati della caratterizzazione morfologica microstrutturale, finalizzata alla valutazione del grado di sinterizzazione e di eventuali difettologie, e dell'analisi di composizione chimica semiquantitativa.

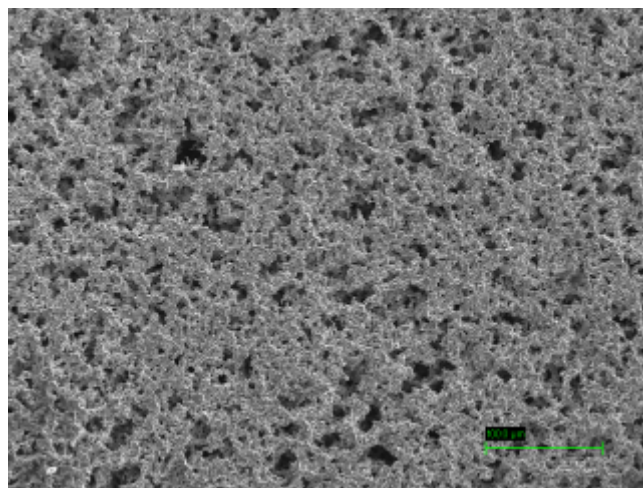


Figura 7 – Morfologia SEM superficie catodo

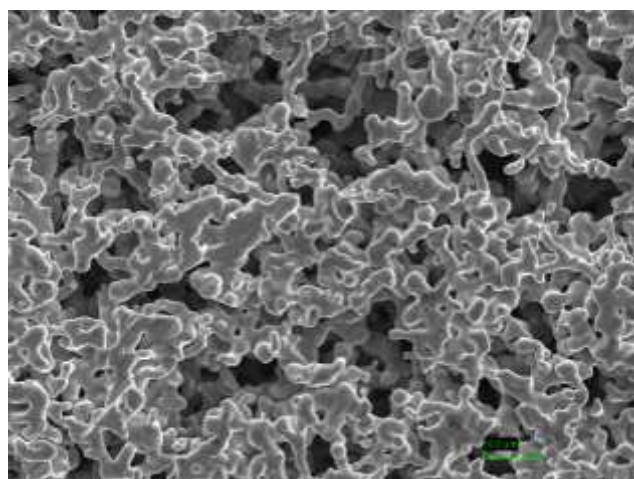


Figura 8 - Morfologia SEM superficie catodo

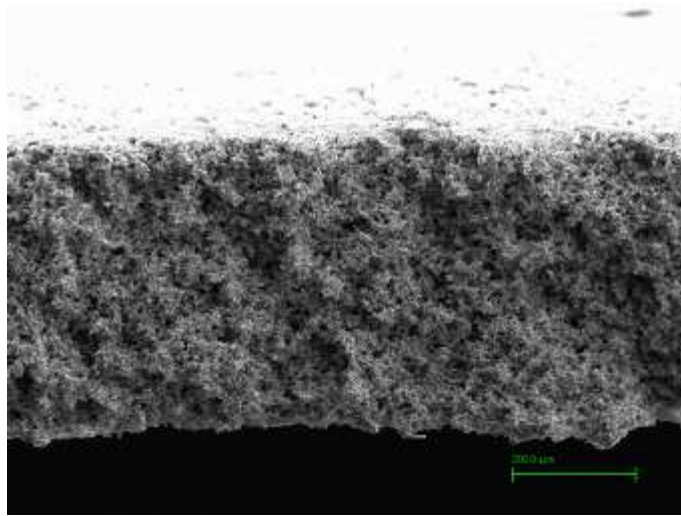


Figura 9 - Morfologia SEM sezione catodo

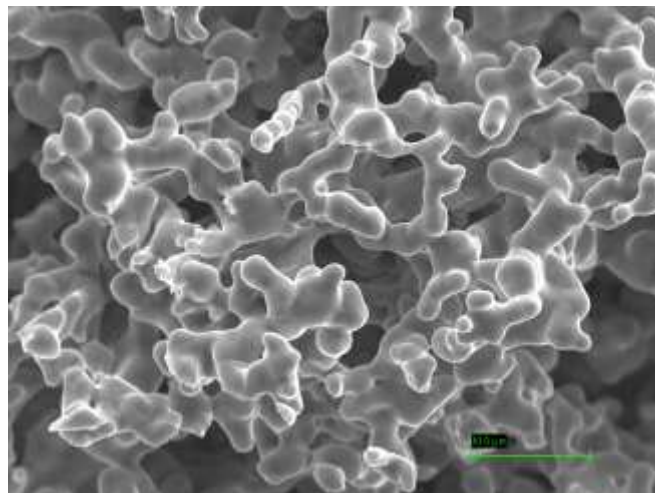


Figura 10 - Morfologia SEM sezione catodo

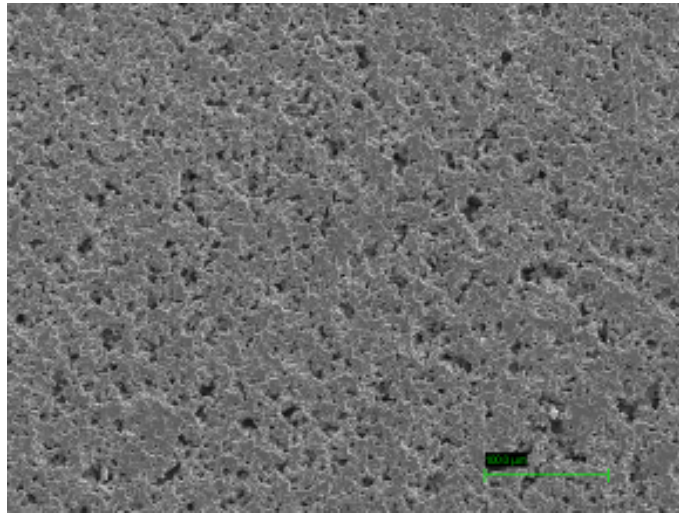


Figura 11 - Morfologia SEM superficie anodo

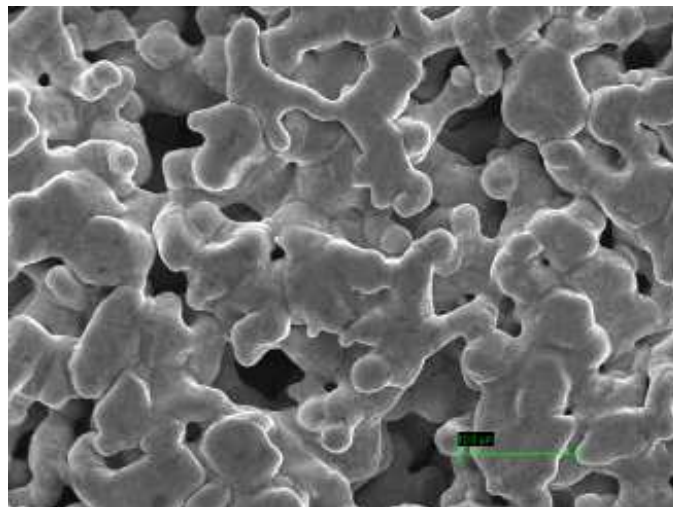


Figura 12 - Morfologia SEM superficie anodo

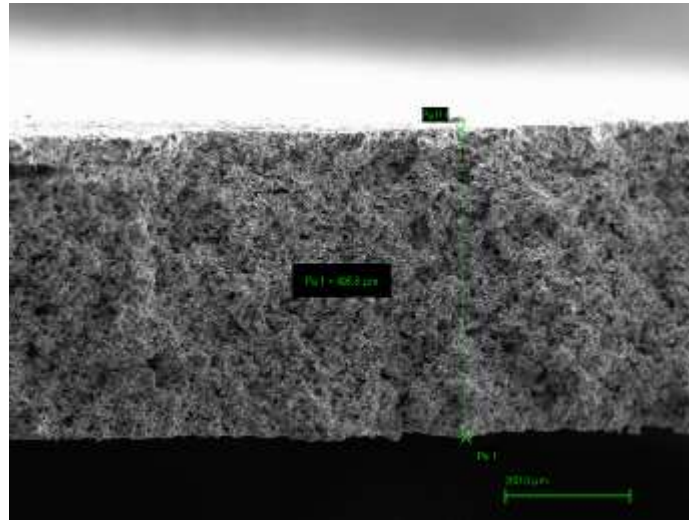


Figura 13 - Morfologia SEM sezione anodo

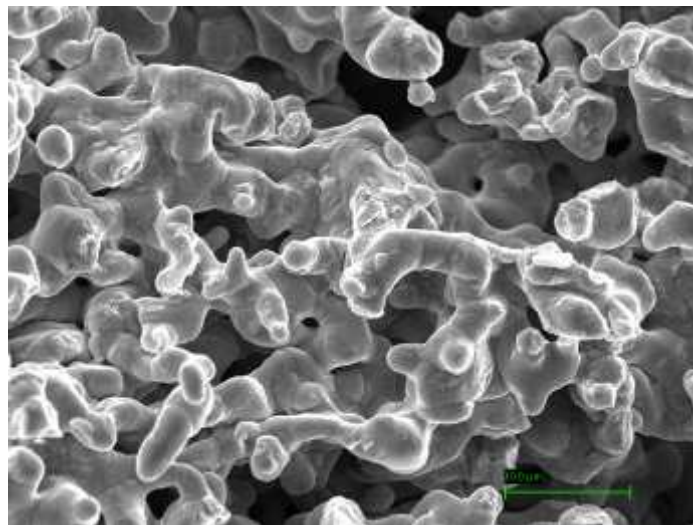
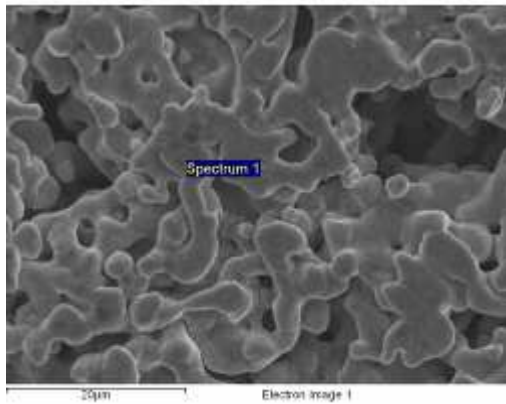
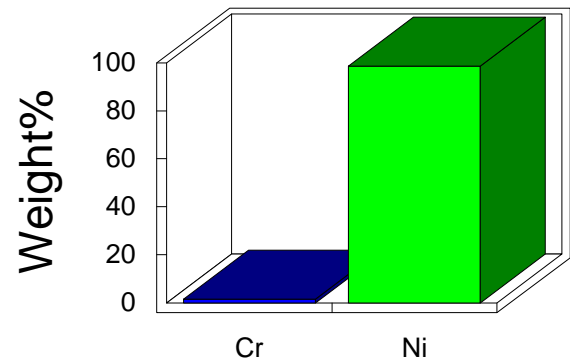


Figura 14 - Morfologia SEM sezione anodo



Quantitative results




Element	Weight%	Atomic%
Cr K	1.51	1.70
Ni K	98.49	98.30
Totals	100.00	

Figura 15 - Microanalisi SEM-EDS anodo

A conclusione delle analisi si è potuto verificare che:

- per l'anodo e il catodo la struttura è simile dal punto di vista della corretta e omogenea sinterizzazione;
- il catodo appare più poroso, anche se senza grosse differenze rispetto all'anodo e quindi, coerentemente con i risultati della porosimetria, risulta più denso di quello atteso da specifica;
- nell'anodo non appaiono evidenti particelle di cromo isolato (non entrato in lega col nichel) e le microanalisi a tutto campo e puntuali confermano che il cromo è omogeneamente disperso in percentuale attorno all' 1,5 % p/p;
- in entrambi gli elettrodi non sono rilevati elementi estranei al nichel o nichel-cromo.

 <p>FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</p>	<p>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</p> <p>LAB 123 R 351</p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 19 di 20</p>
---	--	------------------------------------

3. CONCLUSIONI

Sulla base dei risultati ottenuti a conclusione dell'obiettivo C2 "Realizzazione di campionature di elettrodi per caratterizzazione interna FN", le attività della linea C3 sono state orientate all'ottimizzazione della tecnica di compoundazione e stampaggio-pressatura a caldo con cui è possibile, in alternativa al tradizionale tape casting, ottenere catodi e anodi di celle MCFC partendo dalle polveri metalliche di base (nichel per i catodi, nichel e cromo per gli anodi).

Nel corso dell'annualità ADP precedente era già stata individuata la fase nel processo di fabbricazione in plastico maggiormente critica, che consiste nell'esecuzione dei trattamenti termici con cui si elimina la componente plastica dai "verdi" estrusi e stampati. Lo scopo finale delle attività consiste nell'ottenimento di buoni risultati di deceratura e sinterizzazione che permettano di fabbricare gli elettrodi in plastico sinterizzati con caratteristiche equivalenti a quelli tradizionalmente ottenuti utilizzando la tecnologia del tape casting associata al trattamento termico nei forni industriali FN.

Si è quindi scelto di agire sui due fronti critici della sperimentazione: la formulazione del compound e la riparametrizzazione del debinding. In parallelo si è anche valutata in via definitiva la fattibilità dei trattamenti termici a microonde.

Sono stati estrusi diversi lotti di compound plasto metallico a base di polipropilene opportunamente additivato, al fine di raggiungere il miglior compromesso tra tipologia e quantità di additivi organici e carica in metallo, in funzione della microporosità finale attesa in termini di volumi totali e distribuzione dei pori aperti.

Parallelamente, sulla base dei risultati dello studio propedeutico (attività C1 "Studio sullo stato dell'arte delle tecniche di trattamento termico alternative alle tradizionali") e in collaborazione con l'Università di Modena, si sono effettuate alcune prove finali per tentare di eliminare la componente organica residua negli elettrodi verdi tramite attivazione termica a microonde. Seppur in linea teorica risulti fattibile tale trattamento, a seguito delle ultime verifiche sperimentali le prove sono state interrotte visti gli scarsi risultati.

Immediatamente ci si è indirizzati verso l'impiego dei forni tradizionali e, non avendo FN al momento la possibilità di condurre la sperimentazione nei propri forni, che attualmente non sono ancora funzionanti presso il Centro di Saluggia, sono stati consegnati al trattamentista esterno Pro.Ba diversi lotti di campioni "verdi" di catodi e anodi richiedendo l'esecuzione ed eventuale messa a punto del debinding e, nel caso il trattamento riuscisse, della sinterizzazione.

Le prime prove sui catodi non hanno dato esito positivo poiché i decerati non erano manipolabili o addirittura polverosi, segno che i granelli di polvere non si erano sufficientemente avvicinati e predisposti alla



deceratura/presinterizzazione a 850 °C. Controllando al microscopio elettronico tramite la microanalisi, in nessun caso è stato rilevato carbonio residuo quindi se ne è dedotto che, sebbene il polimero sia completamente eliminato, gli additivi (per tipologia e/o quantità) potevano con ogni probabilità inibire l'attivazione termica della polvere.

Modificando la composizione del compound è stato possibile realizzare una campionatura di catodi e anodi verdi da sottoporre ad un nuovo ciclo di deceratura, ri-parametrizzato con il contributo di Pro.Ba (che peraltro si è reso disponibile ad effettuare le prove gratuitamente), in modo da rendere il trattamento termico il più possibile graduale e lento per favorire l'aggregazione delle particelle di nichel all'interno della matrice polimerica durante il debinding.

Con questo ciclo finalmente sono stati decerati in maniera soddisfacente 3 catodi e 3 anodi verdi di dimensioni utili per la caratterizzazione finale (quadrati di lato 130 mm e spessore 0,7 mm).

Gli elettrodi hanno presentato ritiri in sinterizzazione nettamente inferiori a quelli che si verificano con il trattamento termico dei tape colati su nastro, coerentemente con le attese, visto che l'estrusione e la pressatura inevitabilmente conferiscono alle polveri un maggior grado di compattezza.

Gli elettrodi sinterizzati, che presentavano difetti di planarità e dovevano essere portati allo spessore di specifica (circa 0,5 mm), sono stati sottoposti ad una leggera laminazione sui catodi e ad una laminazione più consistente sugli anodi che comunque, al contrario dei catodi, per il rischio di fessurazioni da eccessivo stress meccanico non è stato possibile ridurre ad uno spessore finale inferiore a 0,55 mm.

Infine si sono fabbricati 2 catodi e 2 anodi, di dimensione 100 x 100 mm² e spessore medio 0,5-0,6 mm, che sono stati campionati per le analisi di caratterizzazione dimensionale e chimico fisica microstrutturale.

I risultati hanno permesso di valutare che la sinterizzazione dei verdi in plastico è possibile, in condizioni termiche molto differenti da quelle (più veloci) dei cicli tradizionali su catodi e anodi prodotti col tape casting. Sebbene vi sia tendenza alla densificazione, con particolare riferimento ai catodi, e quindi alla riduzione del volume totale di porosità aperta, gli elettrodi sinterizzati e laminati sono da noi valutati positivamente e, nel caso si verifichi in futuro la possibilità per la stessa FN di continuare l'attività, il processo di fabbricazione in plastico e sinterizzazione potrà essere migliorato nella direzione che ENEA stabilirà per poter utilizzare tali elettrodi in cella MCFC. In ogni caso le conoscenze acquisite e le attrezzature collaudate ci mettono FN in condizione di proporre anche altre diverse applicazioni della tecnica in plastico a nuovi materiali compositi plasto-inorganici (sia ceramici che metallici), da realizzare in diverse forme e dimensioni.