



Ente per le Nuove tecnologie,  
l'Energia e l'Ambiente



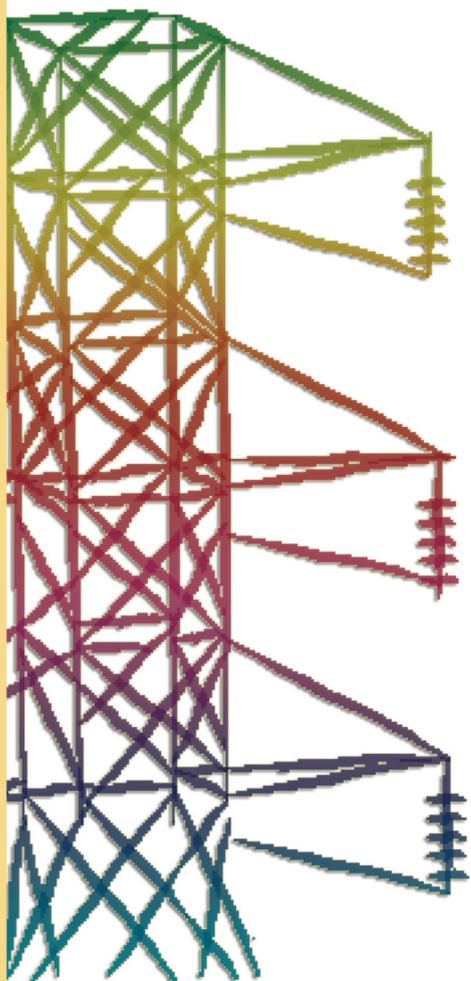
*Ministero dello Sviluppo Economico*

## **RICERCA SISTEMA ELETTRICO**

---

# **Rapporto tecnico-scientifico relativo alle attività svolte per la realizzazione di matrici in plastica (Linee C e D)**

**Enrica Ghisolfi**





Ente per le Nuove tecnologie,  
l'Energia e l'Ambiente



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Rapporto tecnico-scientifico relativo alle attività svolte per la  
realizzazione di matrici in plastico (Linee C e D)

*Enrica Ghisolfi*



FN S.p.A.

NUOVE TECNOLOGIE  
E SERVIZI AVANZATI

RAPPORTO TECNICO-SCIENTIFICO RELATIVO ALLE ATTIVITÀ SVOLTE PER LA REALIZZAZIONE  
DI MATRICI IN PLASTICO (LINEE C E D)

Enrica Ghisolfi (FN S.p.A. – Nuove Tecnologie e Servizi Avanzati)

Luglio 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Celle a combustibile per applicazioni stazionarie cogenerative

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>		Rev.	1	
	<b>LAM 120420 R 278</b>		Pag.	2	di 26

## Accordo di Programma MSE-ENEA-FN – I annualità

**Rapporto tecnico-scientifico relativo alle attività svolte per la realizzazione di matrici in plastico (Linea C, Linea D): rendicontazione finale: periodo 01.10.08-31.03.09**

### INDICE

1.	INTRODUZIONE	pag. 3
2.	DOCUMENTI APPLICABILI	pag. 3
3.	DESCRIZIONE ATTIVITA' SVOLTE	pag. 4
	3.1 Linea C – Realizzazione di matrici di taglia industriale con la tecnologia di formatura in plastico	pag. 4
	3.1.1 Attività di caratterizzazione per completamento raccolta parametri di processo e realizzazione campioni di matrice per prove funzionali in stack	pag. 4
	3.1.2 Attività di progettazione, individuazione, acquisizione/modifica/realizzazione attrezzature e impianti	pag. 11
	3.2 Linea D - Studio, sviluppo e realizzazione di un dispositivo innovativo, da utilizzare per prove di condizionamento dei componenti prodotti mediante la tecnologia delle matrici plastiche	pag. 20
	3.2.1 Approfondimento analisi termogravimetriche per definizione ciclo di condizionamento	pag. 20
4.	CONCLUSIONI	pag. 24
5.	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	pag. 26

### ALLEGATI

- All. 1 – Curve reometriche
- All. 2 – Schema costruttivo manicotto (tronchetto) per collegamento estrusore – testa piana
- All. 3 – Schema costruttivo supporto per testa piana
- All. 4 – Schema costruttivo calandra
- All. 5 – Schema costruttivo traino
- All. 6 – Linea lastra: disposizione impianto



## **1. INTRODUZIONE**

FN è coinvolta nel progetto “Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle a combustibile”, finanziato dal Ministero per lo Sviluppo Economico, secondo un accordo di programma triennale (D.M. 23.03.06 e s.m.i.) con ENEA, per l’attribuzione di risorse a valere sul Fondo per la Ricerca sul Sistema Elettrico di cui al D.M. 26.01.00. In particolare il 04.03.08 è stato sottoscritto con ENEA un Accordo di Collaborazione per un’attività di ricerca dal titolo: “Sviluppo di un processo a basso costo per la produzione di matrici di taglia industriale per celle a combustibile a carbonati fusi”. Tale progetto prevede per il primo anno di attività lo sviluppo in FN dei seguenti processi:

- sintesi di polveri ceramiche a base  $\gamma$  alluminato di Litio da impiegare per la realizzazione di matrici per celle a carbonati fusi;
- formatura in plastico di matrici attraverso “powder extrusion” in alternativa alla colatura su nastro.

Il documento FN LAM 120420R258, redatto a supporto della rendicontazione intermedia, riportava la descrizione delle attività svolte, sino a settembre 2008, relativamente alle Linee A, B e C dell’Allegato tecnico a tale Accordo di Collaborazione. Il presente documento, invece, descrive le attività svolte in FN nel periodo 1 ottobre 2008 - 31 marzo 2009, con particolare riferimento a quanto sviluppato circa la tematica della formatura in plastico di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) principalmente nella Linea C del suddetto Allegato tecnico, presentando alcuni cenni circa le apparecchiature acquisite per le attività sia propedeutiche sia effettive di pertinenza della Linea D.

I risultati delle varie prove di processo sono raccolti in schede e tutta la documentazione prodotta che, per motivi di brevità, non viene qui riportata, sono conservati presso l’archivio tecnico di progetto in FN. Tale documentazione è a disposizione del committente.

## **2. DOCUMENTI APPLICABILI**

- Accordo di Programma (D.M. 23.03.06 e s.m.i.)
- Piano annuale di realizzazione (revisione del 27 luglio 2007)
- Allegato tecnico all’Accordo di Collaborazione con ENEA, sottoscritto il 04.03.08
- Documenti del Sistema di Gestione per la Qualità FN
- Procedure interne FN
- Normative applicabili



### **3. DESCRIZIONE ATTIVITA' SVOLTE**

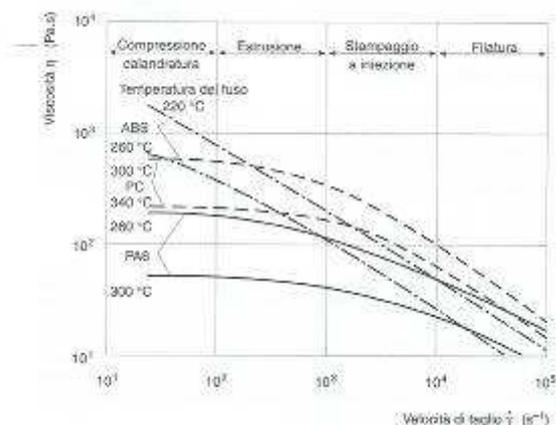
#### **3.1 Linea C – Realizzazione di matrici di taglia industriale con la tecnologia di formatura in plastico**

##### **3.1.1 Attività di caratterizzazione per completamento raccolta parametri di processo e realizzazione campioni di matrice per prove funzionali in stack**

Sulla base della sperimentazione svolta nell'ambito delle Linee A e B, che ha permesso di giungere alla definizione della miscela migliore per la realizzazione di matrici in plastico (lotto  $\gamma$  13) (vedi dettagli nella relazione LAM 120420 R258), nel periodo oggetto della presente relazione, sono state condotte le seguenti attività:

- miglioramenti alla linea di fabbricazione prototipale di matrici di diametro 170 mm;
- realizzazione di ulteriori lotti di compound tipo  $\gamma$  13;
- verifica ripetibilità del processo di compoundazione;
- caratterizzazione del compound, anche attraverso analisi reologiche e termogravimetriche;
- realizzazione di un lotto significativo di matrici di diametro 170 mm e spessore 0.25 mm da sottoporre a prove funzionali in stack impiegando il dispositivo da 10 celle sviluppato alla Linea D;
- verifica del comportamento in deceratura delle matrici con cicli di debinding diversi;
- caratterizzazione delle matrici impiegate nelle prove in cella.

Per ottenere maggiori informazioni circa il compound sperimentale realizzato, si è proceduto anche alla caratterizzazione reologica, appoggiandosi alla struttura del CESAL, nell'ambito del contratto fra lo stesso CESAL ed ENEA. La scorrevolezza di un fuso di materiale plastico è di importanza decisiva riguardo alla temperatura di lavorazione, ancor di più nel caso di un termoplastico altamente caricato. La natura macromolecolare dei polimeri di sintesi e il tipo di legame in essi dominante (covalente intramolecolare, di Van der Waals intermolecolare), nonché i concatenamenti fisici statistici fra le macromolecole, sono responsabili del comportamento viscoelastico dei polimeri, che li differenzia nettamente dai metalli e dai ceramici.



**Fig. 1 - Viscosità di fusione di alcuni termoplasti per temperatura normale ammissibile superiore e inferiore del fuso**

Nei materiali termoplastici il comportamento reologico viene fissato dalle curve di scorrimento (DIN 54811: determinazione del comportamento allo scorrimento con un reometro capillare). Esso fornisce l'interdipendenza fra la viscosità al taglio (il rapporto fra la sollecitazione tangenziale e la velocità al taglio in una sostanza scorrevole) in  $\text{Pa} \cdot \text{s}$  e la velocità di taglio in  $1/\text{s}$  (vedi Fig. 1). Nella Fig. 1 sono tracciati gli intervalli di velocità al taglio risultanti secondo le diverse tecnologie di lavorazione. La viscosità al taglio viene per lo più determinata con viscosimetri capillari in base alla quantità di materiale che fuoriesce sotto una determinata pressione da un capillare. La Fig. 2 ovviamente riporta dati relativi a polimeri puri. In letteratura non si trovano riferimenti o dati relativi al tipo di compound, estremamente caricato, sviluppato nell'ambito del progetto. E' stato, quindi, necessario effettuare una caratterizzazione apposita, non senza incontrare delle difficoltà, data, appunto, la natura stessa del materiale da studiare.

Le prove effettuate sono consistite nella determinazione dell'indice di fluidità del polimero di base e del compound sviluppato, nonché in prove esplorative mediante reometro a piatti e reometro capillare, direttamente sul compound finale.

Per quanto riguarda la determinazione dell'indice di fluidità (Melt Flow Index, MFI), le analisi sono state condotte secondo le norme ASTM D 1238-01 e UNI EN ISO 1133, impiegando lo strumento CEAST Plastometer model T.Q.; si sono riscontrati i seguenti valori:

- indice di fluidità del polimero di partenza: 40.38 g/600s
- indice di fluidità del compound: 17.94 g/600 s.

La diminuzione della fluidità è ovviamente dovuta all'elevata carica ceramica presente all'interno del compound.



Per quanto concerne le curve reologiche, queste sono state determinate, in primis, per una valutazione del comportamento incognito del materiale, con reometro a piatti ARES-2KFRT TA Instruments secondo ASTM D4440-01 e, successivamente, per un approfondimento, con un reometro capillare CEAST SmartRheo 2000 Twin, secondo ASTM D3835.

Si ritiene che le prove più significative siano quelle effettuate con reometro capillare, in quanto, in questo caso si ha una vera e propria estrusione del materiale. Le curve danno un'indicazione di massima del comportamento del compound in funzione della velocità di taglio applicata: aumentando lo shear rate, infatti, la viscosità diminuisce, mentre aumenta il modulo di shear. In Allegato 1 si riportano i grafici ottenuti.

Al fine di migliorare le prestazioni in termini di tempistica di realizzazione e di qualità del prodotto finito (matrice prototipale da 170 mm), si è visto come fosse necessario operare alcune modifiche al circuito di riscaldamento/raffreddamento dello stampo per la pressa, resa a piani caldi, Komage K50. Per ottenere una migliore efficienza in scambio termico, sono stati quindi sostituiti i tubi che trasportano il fluido di raffreddamento (Fig. 2), mentre per avere una maggiore ripetibilità nelle caratteristiche di densità del prodotto sono state effettuate delle verifiche a livello della parte idraulica della pressa.



**Fig. 2 – Modifiche al circuito di raffreddamento dello stampo per la pressa Komage K50 (a destra nuovo circuito)**

In corso d'opera, sono stati altresì perfezionati gli anelli impiegati come stampo per ottenere le matrici di diametro 170 mm. E' stata, inoltre, completata la certificazione del quadro elettrico realizzato ad hoc per il controllo del riscaldamento dello stampo.

Dal punto di vista della formatura, mediante stampaggio ad iniezione di pre-forme e la loro successiva trasformazione in tondi da 170 mm di diametro attraverso la compressione a caldo, prima di giungere ai parametri definitivi, sono state effettuate diverse prove, variando sia le temperature sia le pressioni

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>	Rev.	1		
	<b>LAM 120420 R 278</b>	Pag.	7	di	26

specifiche in gioco; inoltre, sono state verificate diverse modalità di ottenimento dei tondi a partire da tondini più piccoli (diametro 41 mm) o rettangoli ottenuti direttamente dalla pressa ad iniezione.

Accanto alla individuazione dei parametri di processo di formatura, sono stati approfonditi gli studi relativi alla messa a punto dei cicli di deceratura (burn-out) per ottenere campioni da sottoporre ad analisi porosimetrica. Si è verificata l'influenza della temperatura, del gradiente e dell'atmosfera (flusso di gas inerte, aria, o aria statica) sull'integrità del materiale post-test e sulle caratteristiche porosimetriche. Nella tabella 1 si riassumono le principali prove effettuate a 650 °C (per brevità non si espongono anche tutti i gradienti impostati nei vari cicli). Sono state eseguite anche alcune prove a temperatura più elevata (800 °C) che hanno confermato gli stessi risultati e quindi non sono state riportate in tabella.

Sulla base dei test di cui sopra, sono stati definiti i parametri ottimali per la realizzazione della campionatura di matrici da 0.25 mm di spessore da sottoporre a prove funzionali in stack, utilizzando il dispositivo da 10 celle sviluppato alla Linea D. In ciascuna cella sono state inserite tre matrici, riproducendo la stessa impostazione seguita con le matrici ottenute via tape casting. Sono state realizzate anche matrici da impiegare come guarnizioni e per la caratterizzazione fisico-strutturale.

Prima di essere poste in cella, le matrici sono state visionate alla lavagna luminosa per verificarne l'integrità e l'assenza di difettologie macroscopiche, dimensionalmente in laboratorio metrologico, determinandone lo spessore e la densità geometrica al verde, riscontrando i seguenti valori medi:

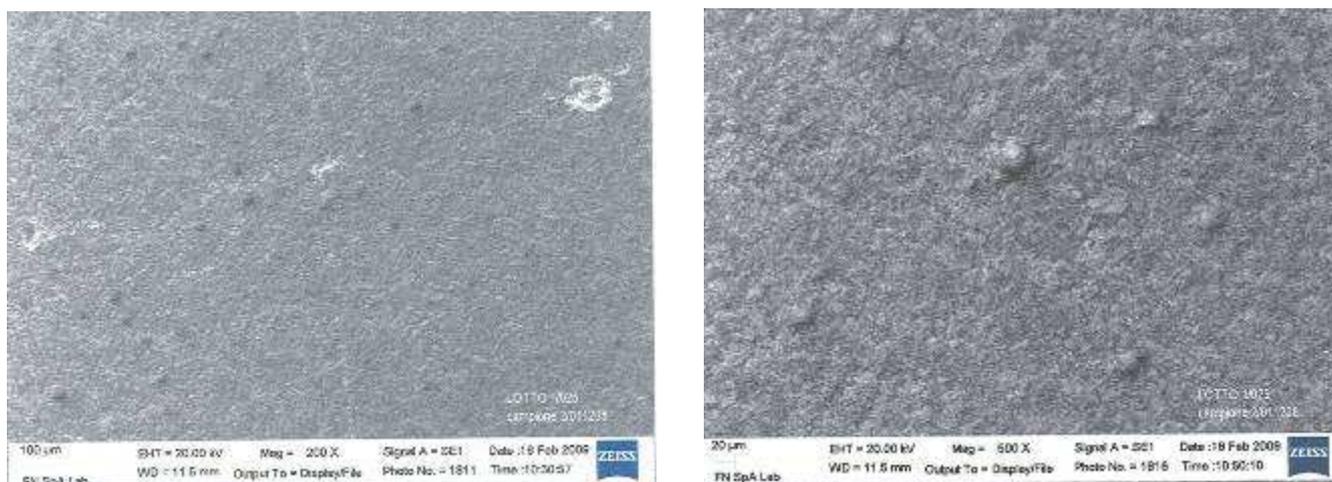
- spessore medio:  $0.25 \pm 0.01$  mm (ottenuto su 9 punti di misura effettuati impiegando un comparatore centesimale avente tastatore puppitast)
- densità geometrica: 1.53- 1.58 g/cm<sup>3</sup>.

Alcune matrici sono state anche analizzate al microscopio elettronico a scansione Zeiss per verificare l'eventuale presenza di microcricche: dall'esame si è visto come queste siano pressoché assenti. Nella Fig. 3 si riportano, a titolo esemplificativo, due immagini SEM ricavate a 200 X e 500 X sulla superficie di matrici verdi, dopo misura al tastatore per la determinazione dello spessore (eventuali segni sono quindi imputabili al trascinarsi di quest'ultimo sulla superficie di misura).



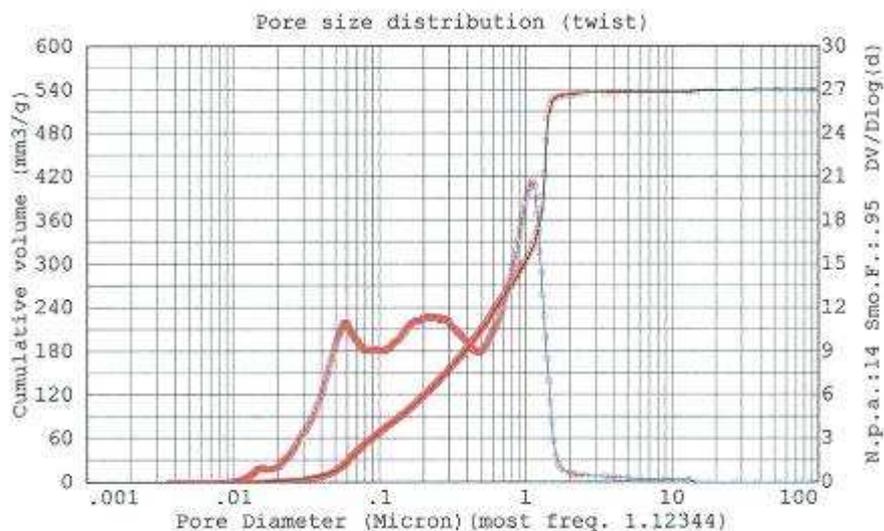
**Tab. 1 – Riepilogo principali prove effettuate con compound  $\gamma$  13**

Prova	Parametri formatura				Parametri ciclo deceratura		Risultati analisi porosimetriche	
	T piastra sup. [°C]	T piastra inf. [°C]	P [bar]	Pre-forme pressate	T max [°C]	Atmosfera	Porosità geometrica [%]	Diametro medio pori [µm]
A	200	205	1.5	granulo	650	Aria statica	55	0.48
	200	205	4	3 rettangoli			59	0.92
	210	215	4	3 rettangoli			56	0.52
	170	170	3	granulo			54	0.42
B	200	200	3.5	2 rettangoli	650	Aria statica	58	0.82
C	200	200	4.5	2 rettangoli incrociati	650	Aria statica	57	0.73
D	190	190	6	6 tondi	650	Aria statica	60	0.81
E	190	190	6	6 tondi	650	Flusso di aria	51	0.59
F	200	200	2.5	6 tondi	650	Flusso di aria	56	0.53
	200	200	6	6 tondi	650	Flusso di aria	54	0.44
G	210	210	4.5	6 tondi	650	Flusso di azoto	54	0.47
	200	200	6	6 tondi			57	0.53
	210	210	2.5	6 tondi			56	0.50
H	210	210	4.5	6 tondi	650	Aria statica	56	0.79
	200	200	6	6 tondi			56	0.63
	210	210	2.5	6 tondi			58	0.70
I	200	200	4.5	6 tondi	650	Flusso di azoto	55	0.44
	220	220	4.5	6 tondi			55	0.48
L	220	220	4.5	6 tondi	650	Flusso di azoto	57	0.43
	220	220	4.5	6 tondi			55	0.42
M	250	250	4.5	6 tondi	650	Flusso di azoto	53	0.38
	220	220	4.5	6 tondi			56	0.49
N	220	220	4.5	6 tondi	650	Flusso di azoto	53	0.49
	220	220	4.5	6 tondi			56	0.49

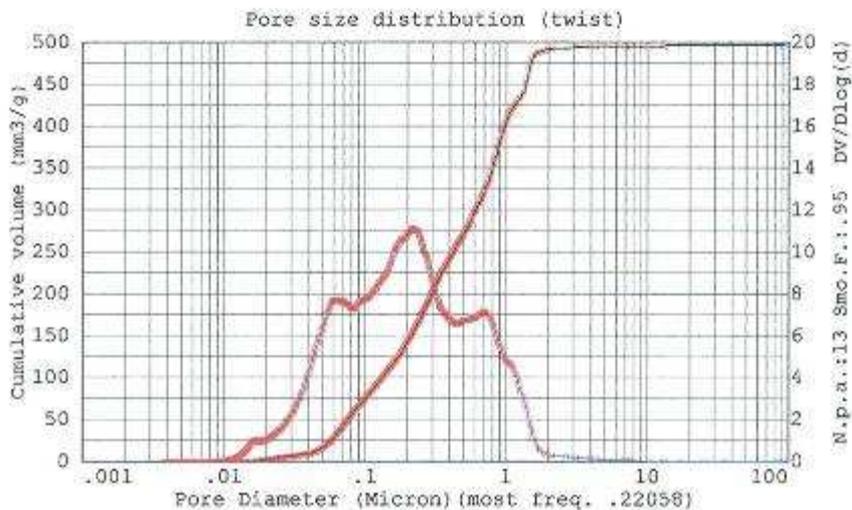


**Fig. 3 – Analisi al Microscopio elettronico a scansione delle superfici (a sinistra: superficie a 200X; a destra: superficie a 500X)**

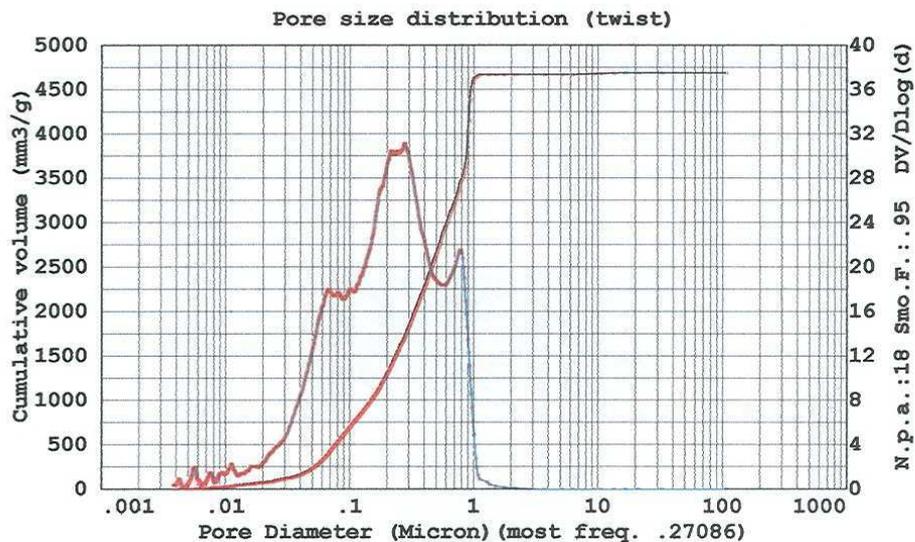
Per quanto riguarda le analisi porosimetriche, nelle Figg. 4a, 4b e 4c si riportano alcuni porogrammi rappresentativi delle caratteristiche finali ottenute. Le analisi sono state eseguite con porosimetro ThermoElectron Pascal 440.



**Fig. 4a - Porogramma relativo a campione formato a 220 °C e 4.5 bar, decerato in ciclo con aria statica (diam. medio: 0.79 µm)**



**Fig. 4b -Porogramma relativo a campione formato a 220 °C e 4.5 bar, decerato in ciclo con azoto flussato (diam. medio: 0.42  $\mu\text{m}$ )**



**Fig. 4c - Porogramma relativo a campione formato a 220 °C e 4.5 bar, decerato in ciclo flussato con azoto (diametro medio: 0.41  $\mu\text{m}$ )**

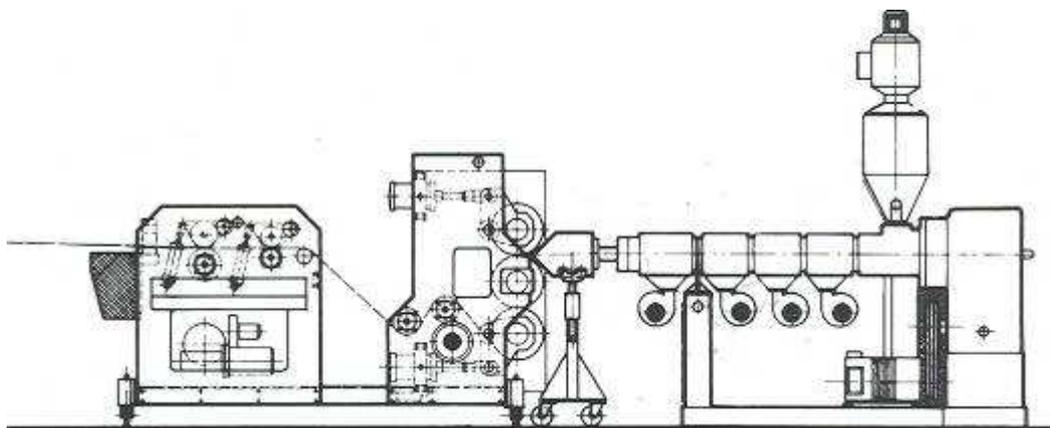


### **3.1.2 Attività di progettazione, individuazione, acquisizione/modifica/realizzazione attrezzature e impianti**

Sulla base delle strettissime specifiche finali di lastra, con particolare riferimento alla dimensione del metro quadrato, e dei risultati della sperimentazione condotta entro settembre 2008, si è continuato un processo di progettazione e valutazione delle attrezzature necessarie alla realizzazione della linea di fabbricazione di matrici di taglia dell'ordine del metro quadrato. Come già indicato nelle precedenti relazioni (LAM 120420 R258), data l'elevata originalità del prodotto da ottenere (estremamente caricato e dalle specifiche molto restrittive in termini di spessore e porosità), è risultato molto difficoltoso avere delle offerte su attrezzature commerciali che rispondessero tout court alle caratteristiche richieste. Si è, quindi, proceduto, una volta definita la miscela più adatta ad essere formata attraverso l'estrusione (vedi relazione LAM120420R258) e conosciute le principali caratteristiche reologiche, ad una valutazione delle attrezzature da realizzare ad hoc e/o delle modifiche da apportare ad altre di tipo commerciale, individuate dopo un'attenta verifica, per renderle conformi all'impiego specifico.

Le principali componenti della linea di estrusione su lastra individuate sono le seguenti:

- estrusore monovite Toscana con vite da 80 mm di diametro, con lunghezza pari a 26 diametri
- testa piana di estrusione LP 1200/1500 con labbro flessibile regolabile da 0.3 a 3 mm con resistenze elettriche di riscaldamento suddivise in 5 + 2 zone;
- calandra a tre cilindri verticale Reifenhauser con cilindri di diametro 200 mm – tav. 1200 cromati;
- traino a due cilindri gommati (diametro 250 mm – tav. 1200)
- taglierina manuale.



**Fig. 5 - Schema della linea di estrusione su lastra**

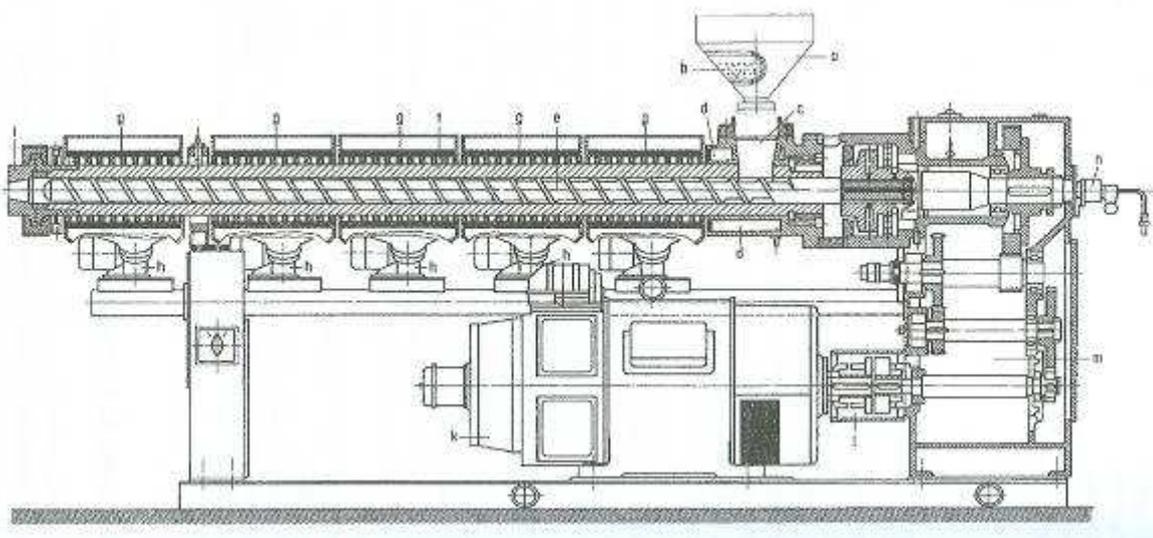


Per il completamento della linea sono state progettate e realizzate attrezzature accessorie, di seguito descritte insieme alle principali; inoltre, sono stati effettuati interventi di adeguamento degli impianti elettrico, idraulico e dell'aria compressa.

In dettaglio:

a) l'estrusore Toscana (Fig. 7): si tratta di un estrusore monovite, senza degasaggio, in grado di lavorare almeno 40 kg/ora di miscela caricata; tale estrusore, già disponibile in FN è stato scelto in quanto in grado di esercitare la pressione necessaria al riempimento della testa piana di estrusione al fine di ottenere la lastra desiderata; possiede 6 zone di temperatura, regolabili indipendentemente.

In un estrusore monovite (Fig. 7), la massa di materiale da estrudere viene addotta, mediante una tramoggia, ad una vite che ruota in un cilindro con zone riscaldate. Qui il compound viene fuso principalmente per frizione, meno per conduzione termica, omogeneizzato mediante azione di taglio e compresso. L'effetto di trasporto deriva dalle forze di attrito che le superfici della vite e del cilindro esercitano sulla massa da estrudere. La vite possiede, di base, tre zone principali: alimentazione, transizione o compressione e scarico. La geometria della vite dipende, ovviamente, dal tipo di materiale da processare.

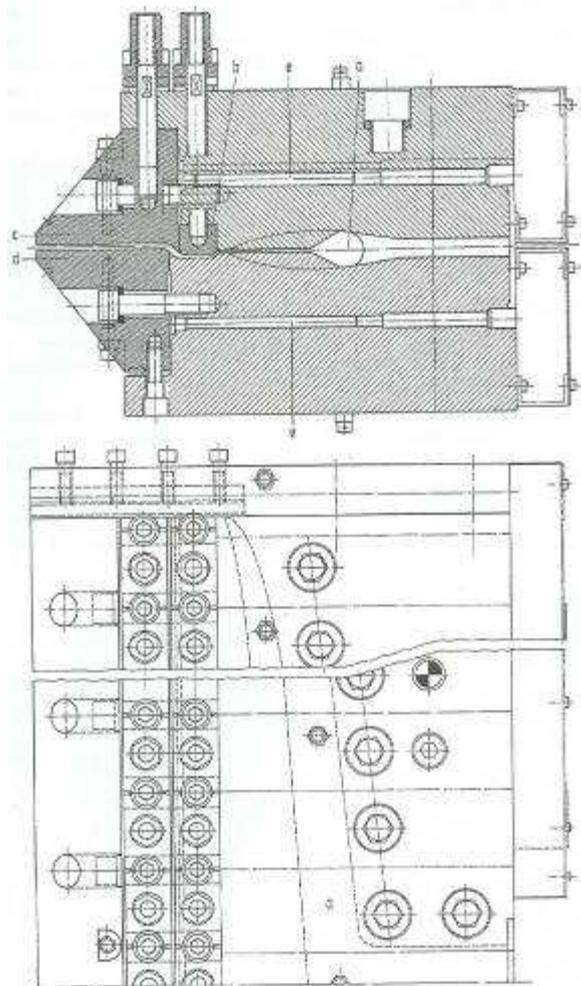


**Fig. 6 - Schema estrusore monovite: a) tramoggia di caricamento; b) mass di estrusione, c) apertura alimentazione, d) canali di raffreddamento, e) vite, f) cilindro, g) elementi di riscaldamento a nastro e canali id raffreddamento ad aria, h) soffiante di raffreddamento, i) adattatore per filiera d'estrusione, k) motore elettrico, l) giunto, m) riduttore per comando vite, n) collegamenti per il condizionamento termico della vite**

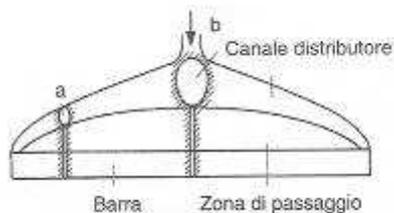


**Fig. 7 – Estrusore Toscana monovite**

b) testa piana (Fig. 9): si tratta di una testa del tipo a singolo canale o monostrato. Il fuso addotto centralmente viene distribuito da un canale di distribuzione sul piano di uscita in modo tale che la velocità media risulti uguale in ogni punto della fessura. Questo si ottiene con filiere a “gruccia per abiti” (vedi Fig. 8b). Le lastre di spessore inferiore agli 0.5 mm solitamente vengono estruse orizzontalmente e trafilate con una calandra.



**Fig. 8 a - Filiera a testa piana per l'estrusione di lastre, in sezione (sopra) , in vista dall'alto (sotto), secondo Warburg e Hempler. a) canale distributore, b) barra, c) e d) labbra, e) cartucce di riscaldamento**



**Fig. 8b - Distributore a gruccia o a coda di rondine; a,b: sezioni del canale di scorrimento**



**Fig. 9 - Testa piana di estrusione (a destra particolare della zona di ingresso del fuso nella testa)**

c) manicotto (tronchetto) di collegamento fra l'uscita dell'estrusore e l'ingresso della testa piana di estrusione (Figg. 10a - 10 b): tale componente è stato progettato e realizzato interamente in FN (vedi schema costruttivo in Allegato 2).



**Fig. 10a - Componenti manicotto di collegamento**



**Fig. 10b - Parte del manicotto accoppiata ad entrata testa piana**

d) sistema di supporto per testa piana di estrusione (Fig. 11): al fine di poter sostenere l'elevato peso della testa piana di estrusione (circa 8 quintali) è stato studiato il sistema più semplice e funzionale per sorreggerla, regolarne l'altezza e poterla spostare per le operazioni di pulizia dell'estrusore che devono essere effettuate senza la testa collegata. Sono stati individuati dei supporti ad elevata portata, opportunamente modificati in FN (vedi schema costruttivo in Allegato 3). La testa piana, collegata all'estrusore mediante il tronchetto di cui al punto precedente, è in grado di spostarsi mantenendosi collegata all'estrusore grazie ad una flangia incernierata da un lato (vedi schema in Allegato 2). In questo modo si evita di aprire il collegamento, estremamente preciso e delicato, fra tronchetto e testa (zona di accoppiamento con entrata rettangolare della testa).



**Fig. 11- Sistema di supporto testa (durante la fase di verifica dei livelli per il montaggio)**

e) calandra a tre rulli (Fig. 12 e disegno in Allegato 4) :

negli impianti di estrusione lastra la calandra ricopre un ruolo fondamentale. Anche se a prima vista possono sembrare simili, le calandre si differenziano per diversi parametri:

- dimensioni (riferite alla dimensione della larghezza della tavola e diametro dei cilindri)
- tipologia e potenza di raffreddamento dei cilindri
- inclinazione dei cilindri
- motorizzazione del macchinario
- trasmissioni e controllo elettronico generale della macchina.



Questa parte della linea ha richiesto la maggior parte del tempo di progettazione in quanto sono state prese in considerazione diverse soluzioni, in funzione delle caratteristiche reologiche e di consistenza del materiale fuso da estrudere su lastra. A differenza, infatti, di un polimero puro o poco caricato, nel caso del compound individuato per la matrice, il problema principale consiste nella scarsa autoconsistenza del fuso durante il passaggio dalla testa al sistema di calandratura.



**Fig. 12 - Calandra a tre rulli**

Sono state prese in considerazione alcune configurazioni di modalità di uscita del fuso dalla testa di estrusione con diverse disposizioni dei rulli di raffreddamento e calibratura della lastra, date le caratteristiche reologiche del materiale ricavate sia dalla sperimentazione effettuata sia dalle prove di laboratorio eseguite sul compound, nonché dalla scarsa “melt strenght” (o autoconsistenza del fuso).

f) traino (Fig. 13): è stato individuato, acquisito e modificato un traino a due rulli (vedi disegno tecnico in Allegato 5); i rulli sono stati modificati con una gommatura speciale adatta al materiale da processare; la funzione del traino è importante in quanto occorre avere una forza di tiro costante per mantenere una lastra omogenea, cercando comunque, date le caratteristiche intrinseche del materiale fortemente caricato e sensibile alla deformazione in fase di formatura, di non conferire un tensionamento che può creare delle memorie in fase di trattamento termico della matrice e quindi problematiche durante l'impiego.



**Fig. 13 - Traino**

g) Guide a pavimento: per mantenere correttamente allineate le componenti della linea di estrusione, anche durante i loro spostamenti (ad esempio in occasione di operazioni di manutenzione o di pulizia dell'estrusore con compound di spurgo) e per poterle spostare agevolmente (dato l'elevato peso), si è deciso di adottare un sistema di guide a pavimento, dotando calandra e traino di ruote dimensionate in modo da sopportare il peso delle due attrezzature in questione (vedi schema generale in Allegato 6).

h) Taglierina in linea: al fine di avere un taglio a misura dei componenti, in questa prima fase di messa a punto della linea di fabbricazione, si è deciso di impiegare una taglierina manuale già disponibile in azienda.

In aggiunta alle attrezzature di linea proprie per l'ottenimento di una lastra, si è ritenuto opportuno dotarsi anche di un sistema di essiccazione del granulo (compound) prima dell'immissione in tramoggia per la successiva estrusione. Il compound a base di Litio alluminato, pur essendo ben rivestito dalla parte polimerica, risulta, comunque, molto sensibile all'umidità. Inoltre, durante la fase di compounding, si ha un raffreddamento con acqua corrente. Poiché l'estrusore Toscana non è dotato di degasaggio, è utile, per un'alimentazione costante e per evitare la formazione di bolle e difetti dovuti ad umidità intrappolata, essiccare preventivamente il compound. Allo scopo, quindi, è stato acquisito un



forno essiccatore sottovuoto, in fusione d'alluminio, il cui sistema di riscaldamento è dato da lampade a raggi infrarossi (Fig. 14).



**Fig. 14 - Forno essiccatore per compound**



### **3.2 - Linea D - Studio, sviluppo e realizzazione di un dispositivo innovativo, da utilizzare per prove di condizionamento dei componenti prodotti mediante la tecnologia delle matrici plastiche**

#### **3.2.1 – Approfondimento analisi termogravimetriche per definizione ciclo di condizionamento**

Al fine di ricavare più informazioni possibili per il corretto trattamento termico di debinding (volto all'ottenimento di campioni da sottoporre ad analisi porosimetrica e di ritiro) e per l'impostazione del ciclo di condizionamento delle matrici sperimentali, da testare nel dispositivo di prova realizzato, sono state effettuate analisi termogravimetriche e di calorimetria differenziale, sia presso il CESAL (nell'ambito del Contratto con ENEA), sia presso i laboratori di ENEA Casaccia (Dip. TER) sia presso FN, grazie all'acquisizione di un'attrezzatura apposita (Fig. 15).



**Fig. 15 - Apparecchiatura per analisi TGA-DSC Mettler Toledo installata presso FN**

Si tratta di una apparecchiatura per analisi termogravimetriche e calorimetria differenziale: TGA/DSC 1 Mettler Toledo, dotata di software Star System SW 9.20.

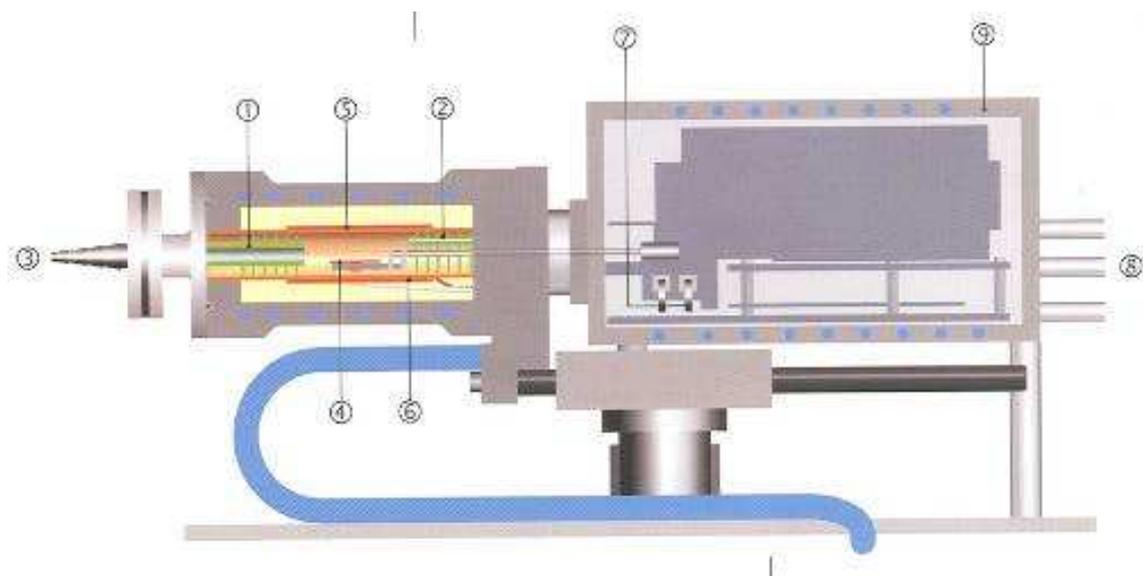
Le caratteristiche tecniche dello strumento acquisito, che è del tipo Large Furnace (LF), sono le seguenti:

- range di temperatura: temperatura ambiente – 1100 °C con accuratezza termometrica pari a  $\pm 0.25$  K e precisione termometrica  $\pm 0.15$  K
- volume del campione:  $\leq 900$   $\mu$ l



- range di misura della microbilancia tipo MX5-TGA, orizzontale a movimento parallelo (in questo modo non si ha nessuna variazione di peso dovuta alla variazione di posizione del campione): 0 – 5000 mg con risoluzione 1.0 µg;
- bilancia a compensazione elettromagnetica e calibrazione con 2 masse interne
- tipo di sensore: DTA in platino, dotato di due termocoppie, con risoluzione in temperatura pari a 0.0001 K e sensibilità 0.2 mW; grazie a questo sensore è possibile rilevare simultaneamente la variazione di peso (TGA) ed il segnale calorimetrico (DSC).

La configurazione del forno è orizzontale; questo permette di minimizzare possibili effetti negativi dovuti a turbolenze causate dal flusso del gas di copertura e lavaggio ed evitare fenomeni di buoyancy (vedi schema nella Fig.16).



**Fig. 16 - Schema costruttivo del modello TGA/DSC1 (1) deflettori, 2) capillare per il gas di reazione, 3) uscita del gas, 4) sensori di temperatura, 5) riscaldatore del forno, 6) sensore di temperatura del forno, 7) anelli di aggiustaggio del peso, 8) connettori del gas di protezione e lavaggio, 9) camera di misura termostata (schema da catalogo Mettler)**



**Fig. 17 – Particolare della camera della TGA/DSC 1 con sensore DTA**



**Fig. 18 – Sensore DTA**

Lo strumento è stato posizionato all'interno di un'area del laboratorio, appositamente allestita allo scopo, dotata di cappa di aspirazione.

Sono state effettuate alcune analisi sia sul compound  $\gamma$  13 sia sui campioni di matrice ottenuti e testati nel dispositivo a celle MCFC a partire dallo stesso compound.

I risultati di queste caratterizzazioni sono stati utilizzati, insieme ai dati forniti da ENEA e dal CESAL, per la valutazione del ciclo di condizionamento delle matrici in stack. A corredo del dispositivo di prova (stack MCFC), di cui si dà ampia descrizione nel rapporto tecnico LAB 120420 R279 rev.1, è stato



**FN S.p.A.**

**NUOVE TECNOLOGIE  
E SERVIZI AVANZATI**

**SIGLA DI IDENTIFICAZIONE**

**LAM 120420 R 278**

Rev. 1

Pag. 23 di 26

inoltre acquisito e impiegato un micro-gascromatografo della Varian, controllato dal software Galaxie, dotato di due colonne di separazione: colonna Poraplot (PPU) per gli idrocarburi leggeri (C1 – C3), anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) e composti dello S (H<sub>2</sub>S) e colonna Molsieve a setacci molecolari (MS5) per il riconoscimento dei gas inerti, dell'H<sub>2</sub> e del monossido di C (CO).



#### **4. CONCLUSIONI**

A conclusione del presente rapporto si può affermare che:

**1.** Sono state approfondite le ricerche condotte nel primo periodo, che avevano portato all'individuazione della miscela ottimale, denominata  $\gamma$  13. Sono stati realizzati alcuni lotti di compound di questa tipologia al fine di:

- verificare la ripetibilità del processo,
- completare la caratterizzazione fisico-reologica,
- completare la definizione dei parametri di processo per la realizzazione di una campionatura di matrici prototipali (diametro  $170 \pm 2$  mm, spessore  $0.25 \pm 0.01$  mm) da impiegare nel dispositivo di prova (stack da 10 celle), di cui alla Linea D.

Nello stack sono state testate n. 30 matrici (3 matrici per cella per 10 celle) per verificarne il ciclo di condizionamento e le performance in funzionamento.. Sono stati effettuati approfondimenti per quanto riguarda il ciclo di trattamento termico di burn-out e sono state eseguite le caratterizzazioni fisico-strutturali e porosimetriche relative.

**2.** Per quanto riguarda le attività previste dalla Linea C, sono stati acquisiti ulteriori parametri di processo, derivanti sia dalla caratterizzazione sia dalle prove sperimentali condotte con l'impianto simulante la linea di estrusione, necessari per il completamento della progettazione delle attrezzature della linea di estrusione su lastra. Sulla base della progettazione effettuata, sono state individuate, acquisite/modificate le principali componenti della linea di estrusione; si tratta di:

- estrusore monovite Toscana con vite da 80 mm di diametro, con lunghezza pari a 26 diametri
- testa piana di estrusione LP 1200/1500 con labbro flessibile regolabile da 0.3 a 3 mm con resistenze elettriche di riscaldamento suddivise in 5 + 2 zone;
- calandra a tre cilindri verticale con cilindri di diametro 200 mm – tav. 1200 cromati;
- traino a due cilindri gommati (diametro 250 mm – tav. 1200)
- taglierina manuale.

Per il completamento della linea sono state progettate e realizzate, direttamente in officina FN, attrezzature accessorie (manicotto di collegamento estrusore/testa piana, sistema di supporto della testa,

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>  <b>LAM 120420 R 278</b>	Rev.            1  Pag.            25    di    26
--	--	---

guide a pavimento); inoltre, sono stati effettuati interventi di adeguamento degli impianti elettrico, idraulico e dell'aria compressa. Le attrezzature sono state collaudate.

La maggiore criticità emersa durante gli studi effettuati per la progettazione della linea e che si pensa di dover affrontare nel prosieguo dell'attività nel secondo anno dell'Accordo di Programma, è dovuta alla stessa natura reologica del compound plasto-ceramico sviluppato. Quest'ultimo rappresenta da un lato il miglior compromesso per avere un'elevata carica ceramica, un buon comportamento in condizionamento, caratteristiche conformi in termini di porosità e dimensionali, ma dall'altro possiede una scarsa "melt strenght", che potrebbe comportare ulteriori modifiche e ottimizzazioni in corso d'opera alla linea di estrusione su lastra attualmente realizzata.

**3.** Nell'ambito della Linea D, sono state acquisite ed impiegate due apparecchiature di laboratorio:

- un microgascromatografo della Varian, controllato dal software Galaxie, dotato di due colonne di separazione: colonna Paraplot (PPU) per gli idrocarburi leggeri (C1 – C3), anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) e composti dello S (H<sub>2</sub>S) e colonna Molsieve a setacci molecolari (MS5) per il riconoscimento dei gas inerti, dell'H<sub>2</sub> e del monossido di C (CO). Tale strumento è stato interfacciato con il ministack installato presso FN e di cui si dà ampia descrizione nel rapporto tecnico LAB120420R279 rev.0.;
- uno strumento della Mettler Toledo, il TGA/DSC 1 con software Star System SW 9.20, dotato di sensore DTA. Si tratta di uno strumento versatile, in grado di effettuare analisi termogravimetriche e di calorimetria differenziale sino a 1100 °C, sia in aria sia in gas inerte.

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>  <b>LAM 120420 R 278</b>	Rev. 1 Pag. 26 di 26
--	--	-------------------------

## 5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] “Manuale delle materie plastiche” (8<sup>a</sup> ed.), H. Saechtling, Tecniche Nuove, 1999
- [2] “Fuel Cell Handbook” (7<sup>th</sup> Edition), EG&G Technical Services, Inc., 2004.
- [3] Rapporto di prova Proplast doc. N. 50ST Caratterizzazione materiale polimerico.



**FN S.p.A.**

**NUOVE TECNOLOGIE  
E SERVIZI AVANZATI**

**SIGLA DI IDENTIFICAZIONE**

**LAM 120420 R 278**

Rev. 1

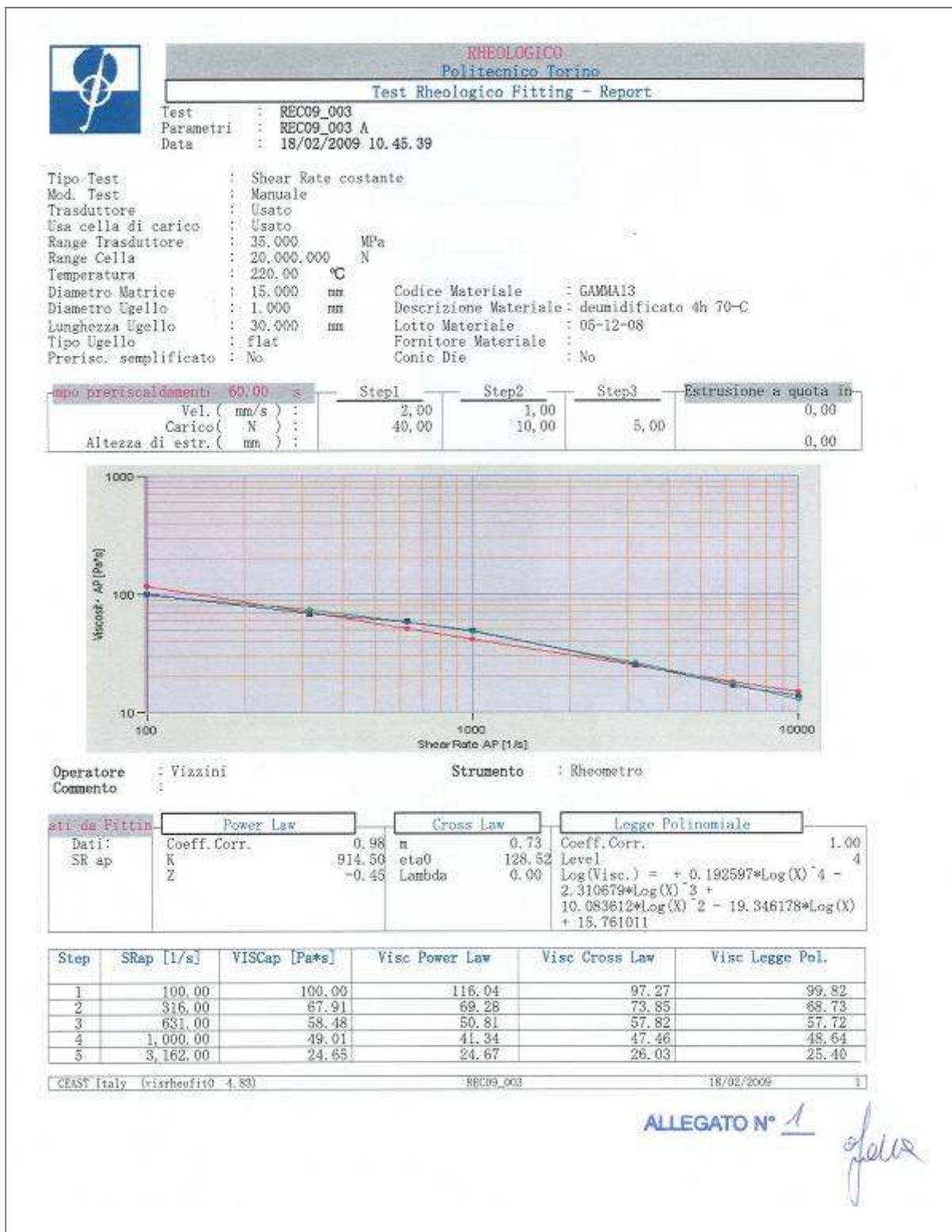
Allegati

**ALLEGATI**



**ALLEGATO 1**

**Curve reometriche su compound  $\gamma$  13**





Step	SRap [1/s]	VISCap [Pa*s]	Visc Power Law	Visc Cross Law	Visc Legge Pol.
6	6.310.00	17.16	18.10	17.14	16.61
7	10.000.00	13.49	14.72	12.75	13.66



**RHEOLOGICO**

Politecnico Torino

Test Rheologico - Report

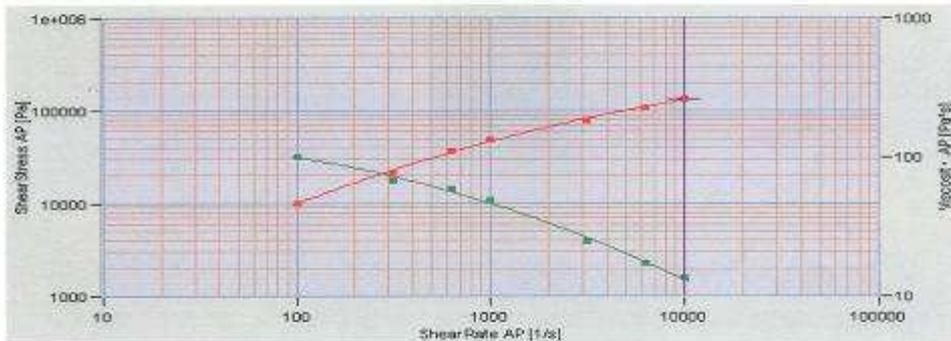
Test : REC09\_003  
 Parametri : REC09\_003 A  
 Data : 18/02/2009 10.45.39

Tipo Test : Shear Rate costante  
 Mod. Test : Manuale  
 Trasduttore : Usato  
 Range Trasduttore : 35.000 MPa  
 Range Cella : 20.000.000 N

Temperatura : 220.000 °C  
 Diametro Matrice : 15.000 mm  
 Diametro Ugello : 1.000 mm  
 Lunghezza Ugello : 30.000 mm  
 Tipo Ugello : flat  
 Altezza di estr. : 0.00 mm  
 Vel. di estr. : 0.00 mm/s

Codice Materiale : GAMMA13  
 Descrizione Materiale : deumidificato 4h 70°C  
 Lotto Materiale : 06-12-08  
 Fornitore Materiale :

Tempo preriscaldamento	Step1	Step2	Step3	Estrusione a quota
60.00 s				
Vel. ( mm/s ) :	2.000000	1.000000	5.000	
Carico ( N ) :	48.000	10.000		
Altezza di estr. ( mm ) :				



Comento :  
 Operatore : Vizzini  
 Strumento : Rheometro

Step	Pressione MPa	Vel. mm/s	Shear Rate (app) 1/s (re)	Shear Stress (app) Pa (re)	Visc. (app) Pa*s (re)
1	1.200	0.055556	100.00	107.12	10,000
2	2.575	0.175556	316.00	355.08	67
3	4.428	0.350556	631.00	734.66	58
4	5.881	0.555556	1.000.00	1.196.59	49
5	9.353	1.756667	3.162.00	4.125.75	24
6	12.990	3.505556	6.310.00	8.828.87	17

CEAST Italy (rrhetd) 4.83 REC09\_003 18/02/2009 1

ALLEGATO N° 2 *flaw*



Step	Pressione MPa	Vel. mm/s	Shear Rate (app)	1/s (re)	Shear Stress (app)	Pa (re)	Yisc. (app)	Pa*s (re)	
7	16.192	5.555555	10,000.00	14,822.11	134,933		13		







**ALLEGATO 4**

**Calandra**

The technical drawings illustrate the Calandra machine components. The top drawing shows a side view of the roller assembly with dimensions 1943 and 1393. The bottom left drawing shows a top view of three rollers with a width dimension of 2400. The bottom right drawing shows a detailed view of a roller's mounting and adjustment mechanism.

POS.	DESCRIZIONE	N. PEZZI	MATERIALE	NOTE	REVISIONI
7					
6					
5					
4					
3					
2					
1	EMESSO				12-02-09

Disegnato: \_\_\_\_\_  
 Verificato: \_\_\_\_\_  
 Approvato: \_\_\_\_\_  
 Data: \_\_\_\_\_  
 Conoscenza/Carica di ruolo: \_\_\_\_\_  
 Data: \_\_\_\_\_  
 Firma: \_\_\_\_\_

**BoscchiMarengo Alessandria Italy**  
**FN S.p.A.**  
**FORMA**  
 A/  
 SCALA  
 PART.  
 N° **L 90 0048**  
 PART.  
 SOSTITUITO DA  
 SCHEDE

Titolo: **- Estrusore TOSCANA**  
**- CALANDRA linea lastra**  
**- Assegni**

A TIRARE IN LINEA C. ASSISTENTE ALTO ASSISTENTE B  
 COMPARE + FORI E CONTRI IN LINEA BASSO





**ALLEGATO 6**

**Disposizione impianto di estrusione su lastra**

