



Ricerca di Sistema elettrico

Processi di produzione di polveri metalliche per Additive Manufacturing: upgrading impianto plasma e set-up sperimentale

S.Galvagno, C. Borriello, S. Portofino, L. Tammaro, G. Pandolfi, G. Rametta, P. Iovane

PROCESSI DI PRODUZIONE POLVERI METALLICHE PER ADDITIVE MANUFACTURING: UPGRADING
IMPIANTO PLASMA E SET-UP SPERIMENTALE

S. Galvagno, C. Borriello, S. Portofino, L. Tammaro, G. Pandolfi, G. Rametta, P. Iovane

Dicembre 2020

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: Tecnologie: presidiare e sviluppare tecnologie di prodotto e di processo essenziali per la transizione energetica

Progetto: 1.3 Materiali di frontiera per usi energetici

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

Linea di attività: WP3-LA 3.5 Processi di produzione di polveri metalliche per AM: upgrading impianto plasma e set-up sperimentale

Responsabile del Progetto: Ing. Daniele Mirabile Gattia ENEA

Responsabile del Work package: Ing. Daniele Mirabile Gattia ENEA

Indice

Sommario	4
1 Introduzione	5
2 Approvvigionamento materiali e attrezzature	5
3 Predisposizione piani sperimentali e test preliminari	8
3.1 Risultati e discussioni	14
4 Upgrading impianto prototipo	23
4.1 Progettazione esecutiva e realizzazione	23
4.2 Collaudo e Test di funzionamento a seguito di upgrading	30
4.3 Primi test su metallo dopo upgrading	32
5 Conclusioni	37
6 Bibliografia	38
7 Abbreviazioni ed acronimi	39

Sommario

Nell'ambito dell'Accordo di programma 2019-2021 WP3 intitolato "Sviluppo dei materiali per Additive Manufacturing, per la produzione di componenti metallici in sostituzione dei prodotti di fonderia" e più precisamente nella linea di attività LA 3.5, si è proceduto a realizzare la progettazione di dettaglio e la modifica dell'impianto prototipo installato presso le strutture ENEA del Centro Ricerche Portici. Il lavoro è stato effettuato partendo dai risultati conseguiti nella LA 3.4, partendo dalla specifica tecnica redatta. L'upgrading dell'impianto basato sulla tecnologia del plasma termico a corrente continua (DC), è risultato essere necessario al fine di raggiungere lo scopo finale ovvero l'ottimizzazione dei parametri di processo per la produzione di polveri metalliche e ceramiche che possano trovare un utilizzo in AM.

A tal fine, sulla base dell'esame della letteratura specializzata disponibile, sono stati predisposti dei piani sperimentali per i due materiali selezionati, allumina e acciaio SS316L, e sono stati effettuati i primi test orientativi, essenzialmente impiegando il materiale di tipo ceramico, sull'impianto in scala pre-pilota, già esistente ed installato presso il Centro Ricerche Portici. Contemporaneamente, in seguito allo studio ed alle valutazioni effettuate nella LA 3.4, sono stati approvvigionati i precursori ed i reattivi individuati per realizzare la sperimentazione mediante plasma; è stato affidato ad una ditta specializzata l'appalto per l'upgrading dell'impianto esistente, secondo specifica tecnica prodotta dal personale ENEA. A valle dell'esecuzione dei lavori, sono stati condotti i test di funzionamento e prime prove di produzione dei materiali in particolar modo trattando l'acciaio SS316 L.

Il presente report mostra quindi da una parte il lavoro fatto a monte della modifica dell'impianto (affidamento a ditta specializzata, il reperimento dei materiali, le stesure dei piani sperimentali indicanti finestre di processo preliminari, i test preliminari su polveri ceramiche, le caratterizzazioni dei materiali in ingresso e delle polveri ceramiche prodotte,) e dall'altra quello fatto a valle (i test di collaudo/funzionamento e le prove preliminari di produzione di polveri metalliche con successiva caratterizzazione) dopo la realizzazione della stessa. All'interno di tale documento è anche riportata la fase di approvvigionamento delle polveri e dei precursori selezionati per condurre i test sperimentali, nonché delle nuove apparecchiature e dei materiali necessari alle attività relative alla LA in esame ed alla successiva, LA 3.6.

1 Introduzione

La seconda annualità dell'Accordo di programma 2019-2021 WP3 intitolato "Sviluppo dei materiali per Additive Manufacturing, per la produzione di componenti metallici in sostituzione dei prodotti di fonderia" ha purtroppo visto in Italia la comparsa di un Nuovo Coronavirus che, dal febbraio 2020, ha portato ad un periodo di Emergenza Sanitaria Nazionale COVID-19 con annesso l'avvicinarsi di diversi provvedimenti restrittivi atti a limitare la diffusione dei contagi. Questi eventi hanno limitato fortemente la vita sociale e lavorativa degli Italiani ed anche lo svolgimento delle attività sperimentali. Già dal primo Lockdown nazionale, l'ENEA infatti, in accordo con i DPCM emanati, ha imposto ai dipendenti lo smart working come modalità di lavoro ordinaria dell'Agenzia; successivamente, con l'evolversi dello stato di emergenza e l'adozione del "sistema delle zone", l'ENEA ha regolarizzato l'accesso ai Centri di Ricerca in ragione dei "colori" delle Regioni, in dipendenza quindi del livello dell'emergenza sanitaria; questo ha determinato un accesso fortemente limitato ai laboratori soprattutto con la Regione Campania, sede delle attività su impianto, in zona Rossa o Arancione. I rigorosi protocolli di sicurezza nei laboratori, inoltre, hanno obbligato comunque a contingentare l'ingresso nei Centri applicando una turnazione per gli accessi. Col protrarsi dell'emergenza, le norme che limitavano le attività in presenza nei centri ENEA e che imponevano il rispetto dei protocolli di sicurezza e la turnazione del personale, sono rimaste ad oggi in vigore.

Tale situazione, sentita a livello Nazionale e Mondiale, ha naturalmente comportato dei ritardi nello svolgimento delle attività e problemi per le ditte approvvigionatrici relativi sia alla fornitura di materiali ed apparecchiature che agli interventi di installazione e collaudo. Questi ritardi sono perdurati oltre la proroga concessa di Aprile 2021. Per tale motivo si è resa necessaria una ulteriore proroga della durata della LA 3.5 per ultimare le spese previste e la sperimentazione in corso.

Tutte le attività sperimentali previste, nonostante le enormi difficoltà, sono comunque state utilmente portate a termine.

Nello specifico, saranno descritti nel documento:

- l'approvvigionamento delle polveri e dei precursori selezionati per i test sperimentali, della componentistica e dei materiali per l'upgrading dell'impianto, delle nuove attrezzature e strumentazioni necessarie;
- i piani sperimentali indicanti finestre di processo ed i test preliminari su polveri ceramiche su impianto già esistente;
- le caratterizzazioni dei materiali in ingresso e delle polveri prodotte al fine di identificare i migliori parametri di processo da replicare su impianto a seguito dell'upgrading;
- la progettazione esecutiva e la realizzazione dell'upgrading del sistema (impianto DC plasma esistente in scala pre-pilota installato presso il Centro Ricerche ENEA Portici) comprensiva delle prove di funzionamento;
- i primi risultati ottenuti sul processamento di materiale metallico (SS316L) a seguito della modifica.

2 Approvvigionamento materiali e attrezzature

Le attività relative al plasma termico della linea LA 3.5 sono iniziate in logica successione con quanto sviluppato nella linea LA 3.4.

Sulla base degli studi fatti nella precedente linea, erano stati selezionati dei possibili materiali per la sperimentazione: l'acciaio 316L, largamente impiegato per applicazioni di tipo strutturale, ma anche per la realizzazione di scambiatori e diffusori; polvere di silicio, semiconduttore utilizzato in campo elettronico e nei processi di sintesi; un materiale ceramico, come l'allumina utilizzata per la realizzazione di isolanti termici ed elettrici. A questi si era poi aggiunto l'ossido di zinco per le sue proprietà di semiconduttore. Per l'impiego dell'allumina sono state in un primo momento considerate delle scorte di magazzino già presenti.

È stato quindi condotto già durante la prima annualità un primo acquisto di materiali, quali SS316L, polvere di silicio ed ossido di zinco. Tuttavia, un primo screening dei materiali ha evidenziato che il silicio metallico e

l'ossido di zinco trattati al plasma nelle condizioni adottate risultavano piroforici (generazione di nanopolveri altamente reattive e decomposizione termica a metallo nativo, rispettivamente) [1-2]. Questo rendeva problematico il loro trattamento sulla base delle conoscenze disponibili e delle apparecchiature previste.

Anche l'acciaio acquistato ha determinato notevoli problemi di trattamento. Il primo lotto acquisito (ALFA AESAR STAINLESS STEEL POWDER -20+35 mesh, TYPE 316-L) consisteva in scaglie di diametro nell'intervallo 841-500 micron che dovevano essere macinate per poter essere trattate al plasma. I primi test di preparazione dei materiali precursori su un SS316L hanno purtroppo evidenziato la difficoltà di selezionare idonei lotti di materiale con apparecchiature disponibili. Le problematiche maggiori si sono avute con i test di macinazione che hanno evidenziato una inadeguatezza della strumentazione in dotazione e la necessità di acquistare giare e biglie di macinazione in materiale più duro (es. WC) rispetto a quanto disponibile (acciaio temperato); dato l'alto costo di questa strumentazione ed il reale focus dell'attività (trattamento al plasma di polveri, non macinazione) si è scelto di perseguire un'altra strada, ovvero quella di acquistare altri lotti di polvere già selezionati per eseguire test preliminari (es. SS316L 75 micron $<d_{50}<25$ micron) [3,4]. Il reperimento del SS316L ha creato però diversi problemi, in quanto nell'intervallo selezionato, la maggior parte del materiale sul mercato delle dimensioni richieste era già sferoidale. Solo la ditta Thermofisher è stata in grado di fornire l'idoneo materiale "angolare" negli intervalli richiesti: nello specifico sono state reperite ed acquistate polveri di dimensioni -100 mesh (<149 micron) e -325 mesh (<44 micron) (ALFA AESAR STAINLESS STEEL POWDER, TYPE 316-L).

Inoltre, poiché l'utilizzo in filamenti caricati potrebbe essere una potenziale strada di impiego delle polveri prodotte (LA 3.6), oltre al possibile impiego diretto nelle tecnologie di potenza, sono stati anche acquistati dei filamenti per FDM ad elevato contenuto metallico (nella fattispecie filler $>80\%$ di rame e SS316L) per verificare le caratteristiche di questi prodotti commerciali (Virtual Foundry).

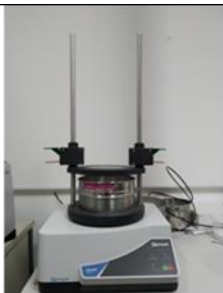
Per quanto riguarda l'allumina in un primo momento è stato impiegato del materiale già disponibile in magazzino (allumina tabulare 0,5-1 mm). Anche in questo caso le dimensioni delle polveri angolari suggerite dalla letteratura erano 60 micron $<d_{50}<25$ micron [5,6]. Il materiale è stato quindi macinato e poi setacciato alle idonee pezzature. Tuttavia, la separazione delle varie frazioni ha richiesto più passaggi di macinazione e setacciatura, risultando uno step *time consuming* troppo oneroso nell'economia delle attività, suggerendo di procurare direttamente dei lotti di materiale selezionati. A tal proposito sono state contattate come potenziali fornitori diverse aziende, tra cui la ditta 2B Minerals che ha fornito gratuitamente un campione di allumina calcinata M45 con granulometria <45 micron dichiarandosi inoltre interessata ai risultati della sperimentazione.

Durante il periodo di smart-working imposto dall'emergenza, è stata condotta, partendo dai risultati conseguiti nell'attività precedente e dai disegni preliminari dell'upgrading di impianto sviluppati, la progettazione di dettaglio della modifica dell'impianto prototipo basato sulla tecnologia del plasma termico DC installato presso le strutture ENEA del Centro Ricerche Portici. L'attività ha compreso una ricognizione presso i fornitori della componentistica e dei materiali esistenti in termini di convergenza delle proprietà e dimensioni idonee a quelle richieste dalla specifica preliminare. La progettazione ed i disegni costruttivi sono stati adeguati secondo quanto commercialmente disponibile in modo da ridurre le possibili difficoltà in fase di assemblaggio. È stata inoltre condotta un'indagine tra le potenziali ditte candidate all'esecuzione dei lavori per verificare le potenzialità operative durante l'emergenza prima dell'affidamento del lavoro.

Lo stesso tipo di approccio è stato adottato per l'acquisto delle apparecchiature previste, forni e setacciatrice, con definizione delle specifiche tecniche e preselezione delle ditte, scelta della procedura di gara e redazione della documentazione interna per la richiesta di offerta.

Sono stati acquistati ed installati le seguenti apparecchiature:

- Forni: Debinding furnace_Nabertherm e High Temp furnace_Nabertherm (Fig.1), impiegati per la preparazione dei campioni e per testare le polveri prodotte ed i filamenti commerciali mediante processo di sinterizzazione;
- Vibro-setacciatore RETSCH AS200 BASIC (Fig.1) per selezionare le polveri in modo da ottenere il range di granulometria desiderato.

		
Setacciatrice Retsch AS200 BASIC	Debinding furnace_Nabertherm	High-Temp furnace_Nabertherm
Figura 1. Apparecchiature acquistate		

È stato espletato l'acquisto e l'installazione delle apparecchiature previste, mediante procedura di gara; come sottolineato precedentemente, causa dell'emergenza sanitaria vi sono stati dei problemi di fornitura dovuti a ritardi di produzione ed intervento di installazione da parte delle Ditte. La stessa situazione si è verificata per la fornitura di materiali di consumo; in particolare l'approvvigionamento delle parti prodotte all'estero, ad esempio ugelli per il plasma ed elementi riscaldanti, hanno risentito molto nella fornitura dei ritardi provocati dall'emergenza pandemica.

Anche se con ritardi dovuti all'imperversare dell'emergenza sanitaria ed alle conseguenti limitazioni imposte tutte le procedure di acquisto sono state utilmente concluse.

			
(a) Plasma torch F4VD_Praxair	(b) Customized Laval plasma nozzle_GTV	(c) Standard internal injection nozzle_Oerlikon	(d) Standard external injection nozzle_Oerlikon
Figura 2. componentistica per torcia plasma acquistata			

La figura 2 mostra alcuni dei componenti acquistati per il plasma selezionati durante l'attività LA 3.4

La figura 3 infine mostra il disegno costruttivo 3D dell'impianto upgradato e dell'apparecchiatura realizzata.

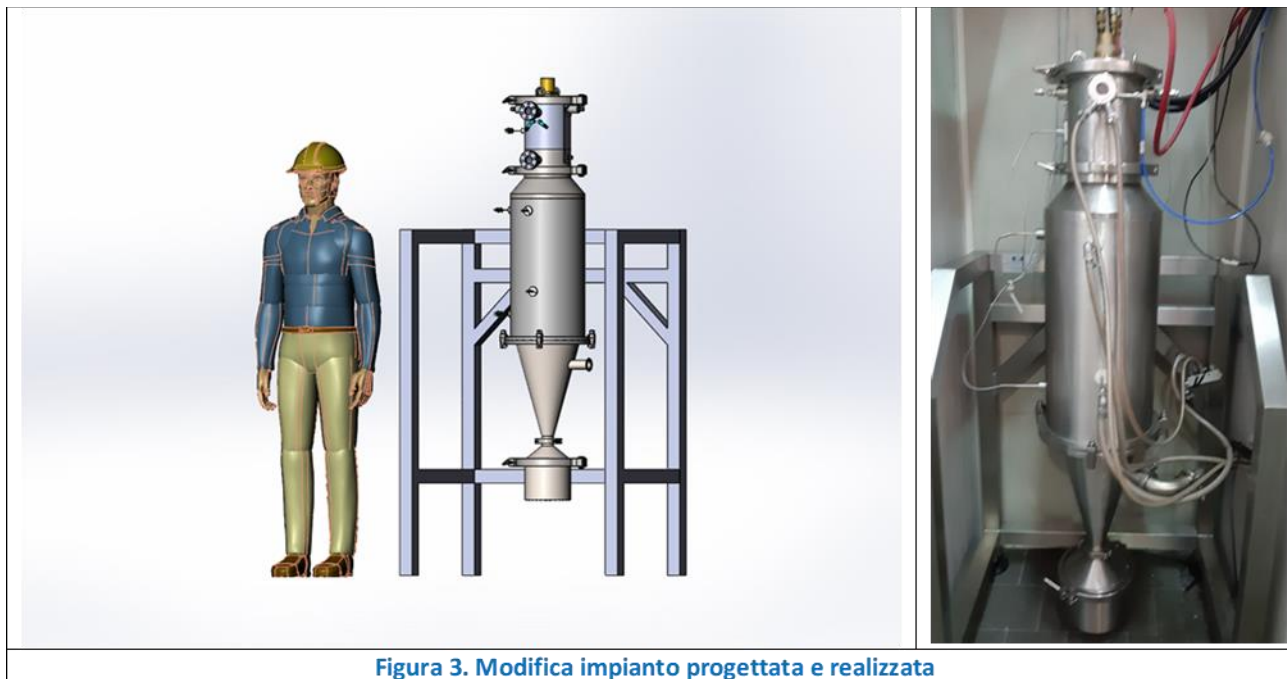


Figura 3. Modifica impianto progettata e realizzata

Una descrizione dettagliata ed altri disegni costruttivi della modifica realizzata sono disponibili nell'apposita sezione.

3 Predisposizione piani sperimentali e test preliminari

Il plasma termico DC può generare polveri sferoidali partendo da diversi materiali, ceramici e metallici. Ipoteticamente, l'alta temperatura (alta entalpia concentrata) potrebbe fondere e/o vaporizzare qualsiasi materiale refrattario [7].

Come descritto nel precedente paragrafo la scelta dei materiali da trattare è ricaduta sull'allumina e sull'acciaio 316L; la selezione è stata fatta anche in base all'analisi della letteratura specializzata che, in particolar modo negli ultimi anni, ha mostrato un accresciuto interesse verso la sferoidizzazione tramite tecnologia plasmatica DC. In generale la potenza applicata (kW) è il parametro principale, in quanto determina l'energia disponibile per il processo. Tale parametro, oltre che dal voltaggio imposto, è determinato dalla portata e dalla composizione del plasma gas. Un aumento del gas principale comporta, entro certi valori, un aumento del gas ionizzabile; oltre però una certa soglia, tale aumento provoca un raffreddamento della fiamma. Il gas secondario migliora il trasferimento energetico all'interno della fiamma, e quindi un suo aumento, a parità di voltaggio, ed entro una certa soglia, incrementa l'energia del plasma. Al di sopra della soglia, come per il gas principale, raffredda la fiamma o tende a spegnere il plasma. In generale un maggiore plasma gas determina fiamme più veloci e più grandi, fino a quando risulta ionizzabile dal voltaggio impostato.

Come sottolineato precedentemente la tecnologia più diffusa è quella ICP. Relativamente all'allumina, *Dai Zhen et al.* [5] hanno trattato polvere di dimensione 7, 30 e 75 micron in un sistema basato su torcia Tekna PL-35 con una potenza fissata a 28 kW notando che sia le diverse posizioni di iniezione che la distribuzione granulometrica influenzano fortemente l'efficacia del trattamento di sferoidizzazione. La distribuzione granulometrica influenza molto il processo, infatti, per uno stesso materiale una particella più grande richiede maggiore energia per scaldarsi in modo omogeneo (trasferimento di calore nella particella) e quindi fondere. D'altra parte, particelle più grosse richiedono meno spinta per penetrare la viscosità del plasma (flusso di carrier). Per uno stesso materiale ed a parità di dimensioni della polvere, il tasso di sferoidizzazione

diminuisce rapidamente all'aumentare della velocità di alimentazione (massa per unità di tempo); questo perché la quantità di energia disponibile per unità di massa diminuisce quando la velocità di alimentazione della polvere aumenta. La pressione della camera di reazione condiziona il trattamento di sferoidizzazione influenzando le dimensioni della fiamma del plasma (soprattutto la lunghezza) e quindi variando il tempo di permanenza delle particelle all'interno della fiamma. La pressione condiziona anche la densità energetica di fiamma: più basse pressioni determinano fiamme più lunghe ma anche meno dense. È necessario quindi trovare la combinazione giusta tra la portata di carrier e la pressione della camera che nel lavoro di Zhen per l'allumina [5] è risultato essere 0,026-0,079 MPa con 5-3 l/min.

Relativamente alla tecnologia DC, quella in nostro possesso, uno dei pochi lavori di ricerca sulla sferoidizzazione dell'allumina [6] prevede un trattamento in plasma DC da 40 kW. Il materiale è selezionato nel range granulometrico tra 25-40 micron e trattato al plasma a valori di potenza di 8, 12 e 18kW. Gran parte della frazione iniettata resta non fusa con presenza di poche particelle sferiche di α -allumina per i test a 8 e 12kW, mentre l'entità della sferoidizzazione avviene in modo quasi completo a 18kW. Le polveri ottenute sono considerate dagli autori idonee per applicazioni di plasma spray.

Ji et al. [3] hanno testato acciaio commerciale SS316L (fornito da Haining Feida Metallurgy Powder Co., Ltd (China)) setacciato tra 20-45 micron con lo scopo di ottenere un materiale sferico da utilizzare nella stampa 3D; il materiale è trattato mediante un impianto plasma ICP TEKNA 40kW. In tale lavoro viene variata la portata massica della polvere (30-40-50-60 g/min) valutando la sua influenza sul grado e la velocità di sferoidizzazione. Al variare della portata si hanno differenti morfologie della polvere; una portata alta, a parità di altre condizioni, comporta un basso grado di sferoidizzazione poiché non tutta la polvere riesce a fondersi e sferoidizzarsi durante il raffreddamento. I migliori risultati si sono ottenuti con una portata di 30 g/min ma con una potenza di 40 kW, una portata di gas plasma pari a 70 l/min ed un carrier di 5 l/min.

Razumov et al. [4] riportano la sferoidizzazione di polveri di lega di acciaio ad alto contenuto di azoto mediante trattamento al plasma ICP TekSphero 15 della Tekna plasma system inc. . Il materiale Fe-23Cr-11Mn-1N era preparato per Mechanical Alloying (MA) miscelando ferro carbonile ($d_{90} < 20 \mu\text{m}$, 99.6% purezza), cromo ($d_{90} < 200 \mu\text{m}$, 99% purezza) e nitrato di manganese (Mn_2N) ($d_{90} < 40 \mu\text{m}$, 99.1% purezza) e setacciando la frazione 45-71 μm e 71-100 μm . I test sono stati condotti a 15 kW con un mix di gas Ar/H₂ pari a 2,4 m³/h e portata polvere tra 10-70 g/min. Secondo i risultati ottenuti, il grado di sferoidizzazione delle polveri dipende essenzialmente dalla distribuzione granulometrica. I migliori risultati per la frazione 45-71 μm si sono ottenuti con una portata di 45 g/min, mentre per la frazione 71-100 μm a 20 g/min con presenza di nano polveri derivate dall'evaporazione e condensazione delle particelle più piccole. E' riportato dagli autori che la presenza di un coating di nanoparticelle influenza negativamente la flowability; per tale motivo le polveri prodotte sono state lavate in un bagno di ad ultrasuoni con alcol etilico.

H. Itagaki et al. [8], invece utilizzano un sistema basato sul plasma DC, ottenendo un buon grado di sferoidizzazione dell'acciaio SUS316L (polvere commerciale in forma irregolare, diametro medio 38 micron, ottenuto da water atomization); i test sono stati condotti nell'intervallo di potenze investigate comprese tra 9 e 17 kW, secondo il processo mostrato in Fig.4. I parametri di processo utilizzati erano 15 l/min di Argon per il plasma e 5 l/min sempre di Argon come carrier per le polveri; nei test veniva inoltre indicata la pressione della camera di reazione pari a 80-90 kPa mentre non veniva indicata la portata delle polveri.

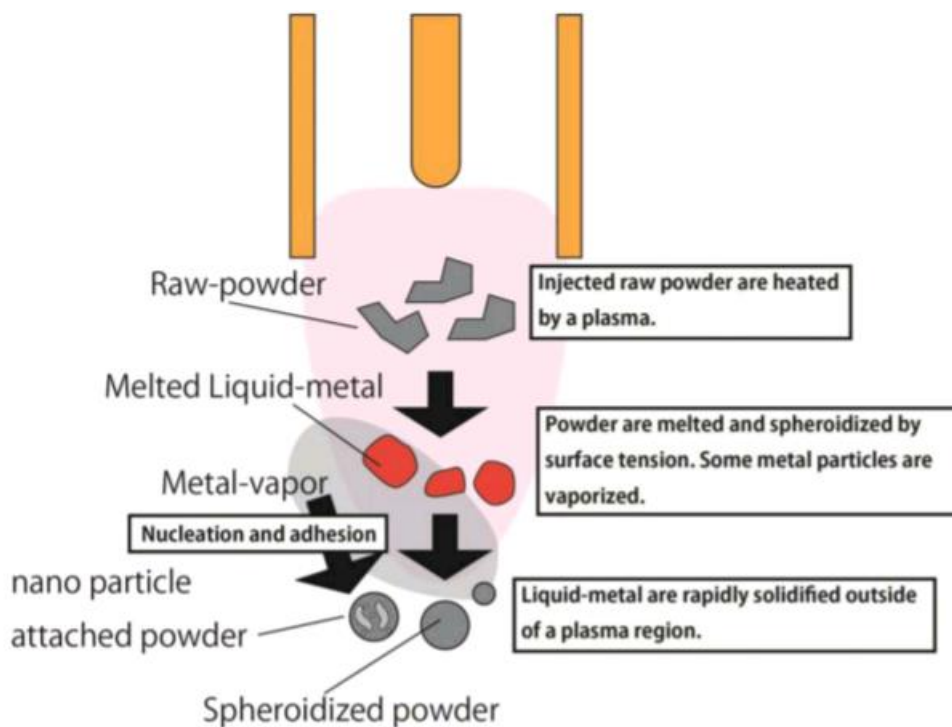


Figura 4. Processo di sferoidizzazione utilizzando un DC plasma [8]

La potenza di 9kW è risultata essere già sufficiente per sferoidizzare in modo apprezzabile la polvere, anche se sono state necessarie potenze più elevate per trattare la frazione di polvere con un diametro maggiore di 50 μm . Alla maggiore potenza (17 kW) veniva però registrata la maggiore presenza di nano particelle. Nello stesso lavoro gli autori affrontano l'influenza di polveri modificate con nanoparticelle sui processi di produzione per saldatura e AM. Per i rapporti studiati è rilevato che l'applicazione di polvere modificata con nanoparticelle migliora l'efficienza del riscaldamento, allargando così la zona fusa e restringendo la zona interessata dal calore sulla superficie di saldatura [9]. Inoltre, gli stessi riportano che la presenza di nano particelle nella polvere altera le proprietà di fase metallica del metallo saldato, migliorando anche le proprietà meccaniche [10-12].

Per queste applicazioni la polvere modificata con nanoparticelle è generalmente prodotta da un processo ad umido di elettrodeposizione, ed è necessario asciugare la polvere lavorata per utilizzarla per AM.

Come è possibile dedurre dai vari lavori presenti in letteratura, il grado di sferoidizzazione dipende da diversi parametri:

- velocità di raffreddamento, che per alti valori favorisce la nucleazione omogenea in particelle sferiche;
- iniezione delle particelle nel getto di plasma, influenzata dal flusso del carrier per il suo effetto sulla traiettoria delle particelle; il carrier deve essere scelto in modo che le particelle vengano trasportate dalla fiamma entrando nella linea centrale del getto;
- potenza del plasma disponibile, legata alla pressione della camera di reazione, alla portata del plasma e alla velocità di alimentazione della polvere; questi parametri influenzano la fusione delle particelle [13-16]. Ad esempio, man mano che la potenza di ingresso aumenta, l'entità della fusione aumenta e con esso anche la sferoidizzazione [6];
- distribuzione granulometrica della polvere; quanto più è grande la polvere tanto più alta deve essere la densità energetica.

La velocità di raffreddamento è difficilmente controllabile oltre un certo valore perché incide anche sulla salvaguardia delle apparecchiature; pertanto, nei nostri test verrà imposta al massimo strumentale e non verrà esplorata durante la sperimentazione. Comunque come si vedrà dai risultati raggiunti la velocità di raffreddamento impostata è sicuramente sufficiente a favorire il rapido quenching delle particelle e la loro condensazione.

Sulla base di quanto detto sono stati quindi elaborate le condizioni di processo preliminari (piani sperimentali) da impiegare durante i test. La tabella 1 riporta gli intervalli dei parametri di prova che saranno applicati ed affinati nelle varie prove.:

Tabella 1. Piani sperimentali per allumina ed acciaio

	Potenza (kW)	Carrier (slm)	Portata polvere (g/min)	Pressione camera (kPa)	Distribuzione granulometrica polveri (μm)
ALLUMINA	12-28	0,5-5	1-10	80-101	25-60
ACCIAIO	9-23	0,5-2	1-10	80-101	25-75

Sono stati quindi utilmente effettuati test preliminari orientativi di sferoidizzazione sull'allumina utilizzando l'impianto prototipo non modificato installato nel Centro Ricerche ENEA Portici presso il laboratorio SSPT-PROMAS-NANO. L'impianto è basato sulla tecnologia del plasma termico DC equipaggiato con elettrodi e iniettori standard; esso utilizza Argon come gas principale di processo ed Elio come gas secondario, che viene impiegato per migliorare il contenuto energetico del plasma. La Figura aa mostra l'intero impianto installato nella configurazione pre-modifica. La figura 5 riporta il flow sheet di impianto, mentre la figura 6 mostra la foto dell'impianto già in dotazione presso il Centro Ricerche ENEA di Portici.

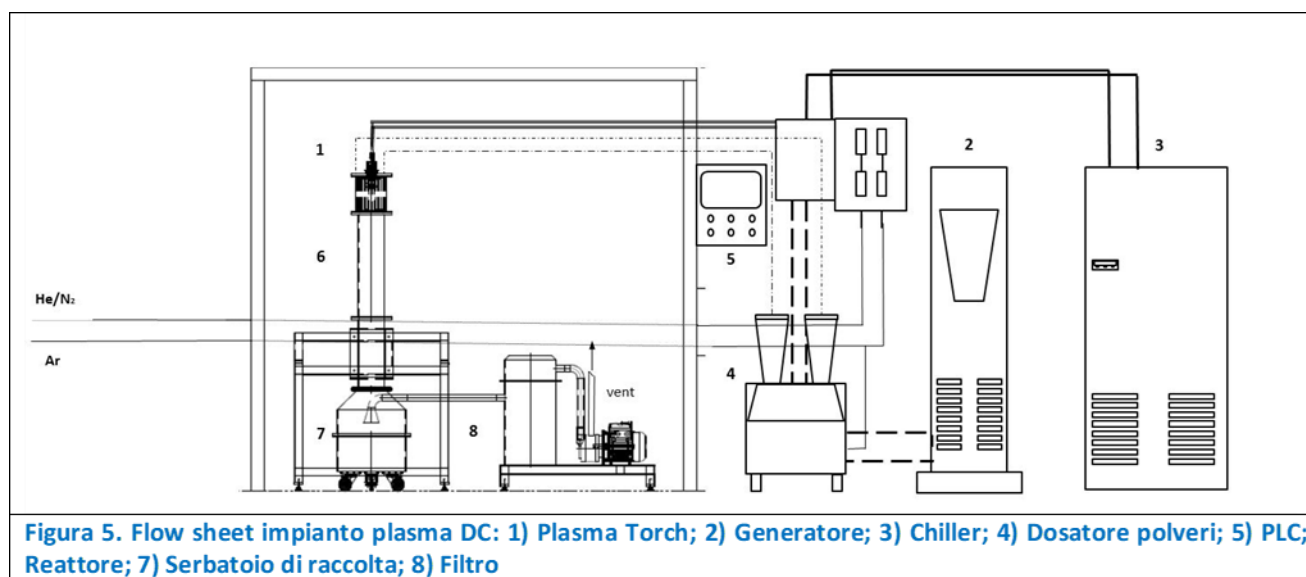




Figura 6. Impianto prototipo DC plasma installato presso CR ENEA Portici

Qui di seguito si riportano brevemente le principali parti costituenti l'impianto:

- a) torcia al plasma di potenza teorica max, pari a 40 kW dotata di alimentazione orizzontale rispetto alla fiamma del plasma, flangiata sulla testa del reattore. Il generatore del plasma per la torcia ha una potenza pari ad 80 kW.
- b) chiller di raffreddamento ad acqua per torcia con circolazione forzata d'acqua demineralizzata pari a 17 l/min a 15°C di temperatura
- c) sistema di alimentazione pneumatico per polveri per l'alimentazione continua in torcia;
- d) sistema di alimentazione gas, in grado di alimentare Ar, N₂ ed He, da soli o in miscela, per l'accensione del plasma (plasma gas) e come carrier per l'alimentazione delle polveri nella fiamma (feeder).
- e) reattore di processo che assicura l'ambiente controllato di reazione ed è costruito per resistere all'alta temperatura indotta dal plasma essendo dotato di camicia di raffreddamento in cui si ha la circolazione di acqua. Il reattore è inoltre dotato di un serbatoio di raccolta, dove le polveri ceramiche prodotte vengono raccolte insieme al non reagito ed è un sistema facilmente smontabile ed esplorabile per consentire la pulizia e la raccolta dei campioni depositati.
- f) sistema di abbattimento/filtrazione costituito da filtro assoluto, per la separazione delle polveri trasportate dal flusso gassoso prima dello scarico in atmosfera. L'esercizio dell'impianto avviene in pressione atmosferica/vuoto. Le polveri sono quindi spinte dal gas di processo/plasma gas o risucchiate dal sistema di vuoto posto alla fine della sezione di abbattimento/filtrazione.

Le prove sperimentali sono state condotte secondo la seguente procedura.

Il materiale solido da trattare viene posto ad inizio prova nel dosatore (4) che è dotato di due tramogge di carico per il dosaggio separato di due reagenti o miscele. Le dimensioni delle particelle possono essere scelte in funzione del prodotto che si vuole ottenere, nonché del range più idoneo per essere trattate al plasma. Il

dosatore è quindi sigillato e messo in comunicazione con l'impianto per la procedura di degassaggio. Le polveri quindi, prima di ogni test, sono state essiccate in stufa a 105°C per almeno 24h e poi setacciate e/o macinate, laddove necessario, mediante apparato RETSCH AS 200 BASIC e mulino a palle RETSCH PM100. Quest'ultimo è già in dotazione al laboratorio SSPT-PROMAS-NANO ed è equipaggiato con biglie e giare di acciaio inox per la riduzione dei campioni.

La prova inizia insufflando argon/azoto per inertizzare l'impianto da aria ed eliminare l'umidità; si esegue poi il vuoto mediante l'accensione della pompa. Solitamente il vuoto di partenza durante le prove è compreso tra 0,55-0,70 mbar secondo i valori dei parametri di prova impostati. Il raggiungimento del valore desiderato è indice della perfetta tenuta del sistema prima di condurre la prova. Successivamente, raggiunto il valore di pressione voluto, si effettua l'accensione del plasma, regolata con controlli automatici mediante sistema di scarica a radiofrequenza; quindi, si aggiustano i parametri di prova (gas di processo e corrente) e si regola il carrier delle polveri per la corretta iniezione nel plasma.

I gas di processo, alimentati alla torcia per accendere il plasma, sono regolati all'impianto mediante il pannello gas (5); le utenze predisposte in ingresso al pannello sono Ar 120 NI/min 9 bar, N₂ 50 NI/min 5 bar, He 100 NI/min 4 bar.

La corretta regolazione del carrier è una parte molto delicata del processo perché determina l'efficacia con cui le polveri entrano (o meno) nella fiamma del plasma. Il parametro varia con le caratteristiche della polvere (dimensioni e peso) e la geometria dell'iniettore, la distanza e l'inclinazione con cui colpisce la fiamma.

Il materiale, alimentato al reattore mediante sistema pneumatico che utilizza gas inerte come carrier (di solito argon), raggiunge la fiamma del plasma mediante iniettori posizionati sotto l'anodo con una portata del dosatore variabile tra 0.1 rpm fino a 10 rpm.

Dopo lo start del dosatore le polveri arrivano quindi in fiamma dove avviene la reazione.

Una volta percorsa la "fiamma" del plasma i prodotti si espandono nel reattore dove sono "quenched" mediante contatto con le pareti fredde del reattore (circolazione forzata di acqua a 8-15°C) e/o eventuale iniezione di gas freddo. Le particelle in parte si raccolgono nel serbatoio sottostante ed in parte restano attaccate alle pareti fredde del reattore.

Sia il materiale di partenza che le polveri prodotte, sono state caratterizzate mediante le strumentazioni in dotazione che di seguito vengono descritte.

Le analisi SEM sono state condotte utilizzando un microscopio a scansione elettronica Thermo Fisher Scientific "Phenom Pure" con upgrade a Phenom ProX [17].

L'analisi delle fasi cristalline dei campioni è stata condotta per diffrazione a raggi x (xrd) impiegando uno diffrattometro X'Pert MPD che usa una radiazione nickel-filtered Cu K α nell'intervallo $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ con una step width di 0.050° ed un counting time di 5s per ogni step. L'identificazione delle fasi cristalline delle polveri è stata fatta per comparazione degli spettri registrati con i modelli di diffrazione del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) [18].

L'analisi termica è stata condotta con una TGA/DSC simultanea della Netzsch instrument (Jupiter STA449 F3); i termogrammi sono stati registrati in azoto e/o aria alla velocità di riscaldamento di 10°C/min da 30° a 900°C.

Le prove condotte hanno permesso di verificare l'effetto delle diverse condizioni di processo e di testare differenti configurazioni di iniezione ed ugelli disponibili.

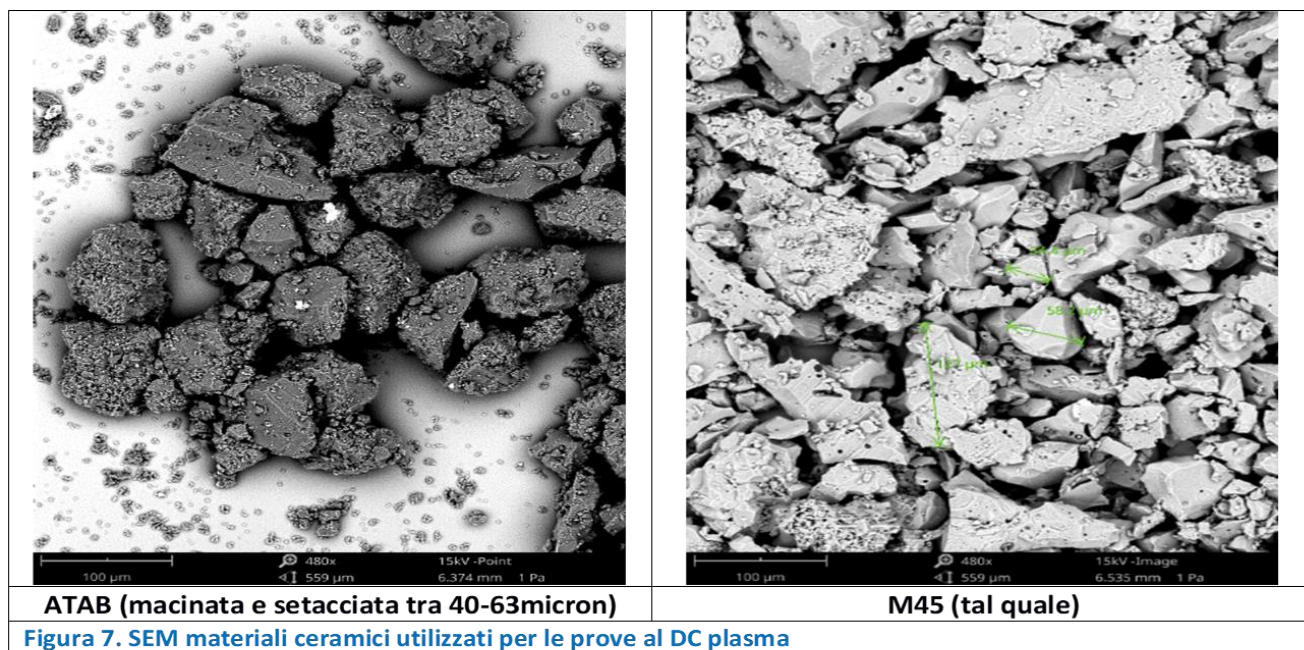
3.1 Risultati e discussioni

I materiali ceramici scelti per la sperimentazione preliminare orientativa sono stati: una alluminata tabulare ATAB 0,5-1mm (14-28mesh) disponibile in magazzino presso l'ENEA Centro Ricerche Portici, ed una allumina calcinata M45 fornita dalla Società 2B MINERALS (0-45 micron). Si riporta di seguito (Tab.2) le scheda tecniche dei 2 prodotti.

Tabella 2. Dati tecnici materiali utilizzati nella sperimentazione

CARATTERISTICHE CHIMICHE		
	ATAB	M45
COMPONENTE	QUANTITA' TIPICA	
Al ₂ O ₃	99,50 %	99,50 %
Na ₂ O	0,30 %	0,30 %
SiO ₂	0,06 %	0,04 %
Fe ₂ O ₃ total	0,01 %	0,08 %
CaO		0,02 %
Fe magnetic		≤0,025 %
DISTRIBUZIONE GRANULOMETRICA STANDARD		
DIMENSIONI	QUANTITA' TIPICA	
+1,40 mm	1%	
+1,00 mm	19%	
+0,71 mm	50%	
+0,5 mm	4%	
-0,5 mm	26%	
+0,063 mm		0-2%
-0,045 mm		95-100%

Le polveri utilizzate sono state caratterizzate mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) (Fig. 7) ed analisi di diffrazione a raggi X (XRD) (Fig.8).



I materiali (fig.7) risultano di forma irregolare ed angolare. L'allumina tabulare ATAB, seppur setacciata nel range 40-63 micron, mostra la presenza di particelle molto piccole trascinate dalle particelle più grosse.

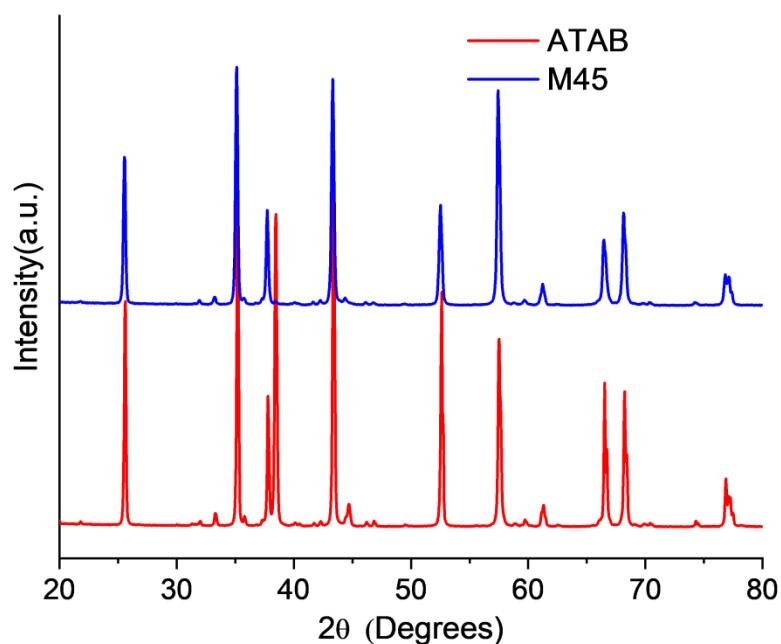


Figura 8. XRD Campioni di allumina utilizzati per le prove sperimentali

Gli spettri XRD mostrano principalmente la presenza di α -allumina.

Sulle due diverse tipologie di allumina sono state effettuate 25 prove orientative impiegando diverse configurazioni di iniezione e condizioni di processo che di seguito saranno mostrate.

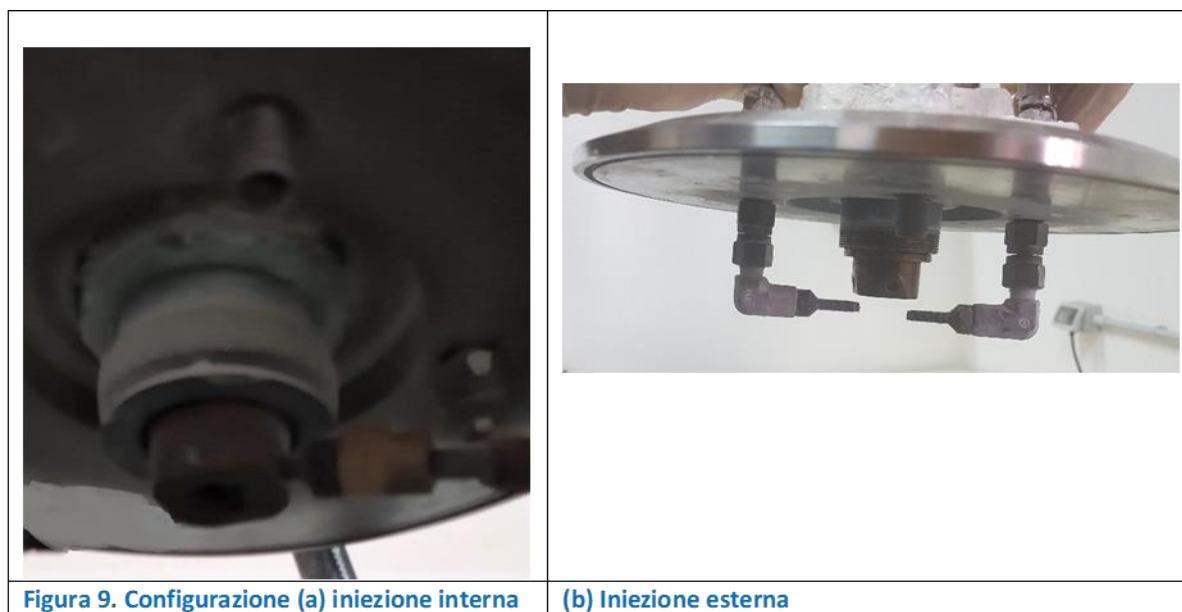
La tabella 3 mostra il riepilogo delle prove effettuate con ATAB.

Tabella 3. Prove sperimentali su ATAB

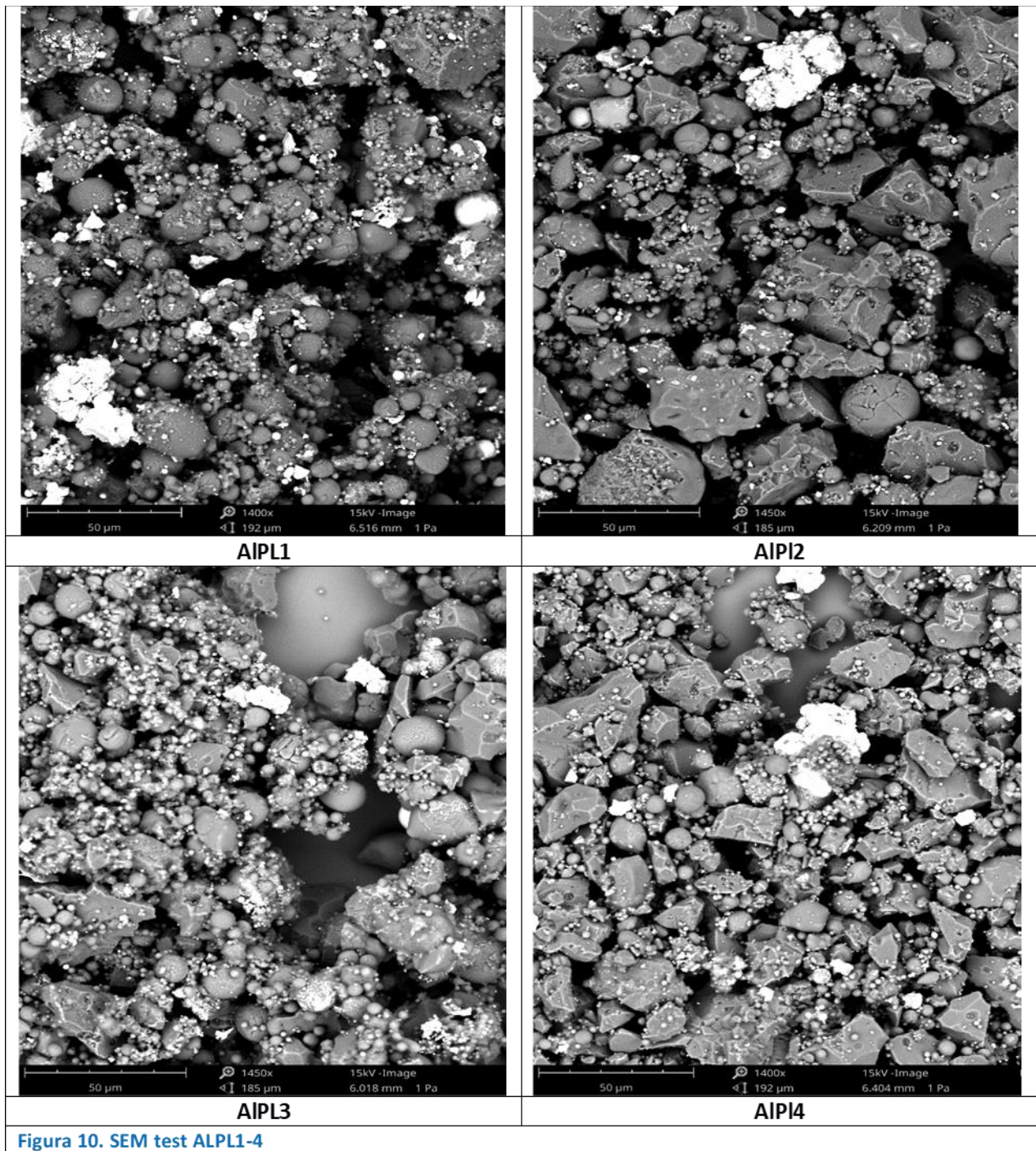
TEST	Ar (slm)	He (slm)	CARRIER (slm)	POTENZA (kW)	PORTATA POLVERE (g/min)	PRESSIONE PROCESSO (kPa)
ALPL1	40	10	0,5	20	2	99
ALPL2	40	10	0,5	20	2	59
ALPL3	40	10	1	20	2	100
ALPL4	50	20	2	20	2	68
ALPL5	40	10	2	20	3	89
ALPL6	40	10	0,5	20	3	87
ALPL7	50	20	1	22	3	96
ALPL8	55	30	1	27	3	101
ALPL9	55	30	3	22	3	101
ALPL10	55	30	5	22	3	101
ALPL11	40	10	10	20	3	96
ALPL12	40	10	10	12	3	97

Di seguito si riportano le principali osservazioni sui test effettuati, mostrando le immagini ed i commenti più rilevanti ove necessario.

Il primo set di prove (da ALPL1 ad ALPL 14) è stato eseguito adoperando un ugello plasma (elettrodo) ad iniezione interna del diametro di uscita di 12 mm (Fig.1 (c)). Le prove venivano eseguite o con l'iniettore di polvere avvitato sul foro di inserimento dell'iniettore plasma (configurazione interna- Fig.9 (a)) o con l'iniettore di polvere, diritto a 90°, immediatamente sotto l'uscita della fiamma (configurazione esterna- Fig.9 (b)).



Le prime 2 prove (ALPL1 e ALPL2) sono state condotte impiegando con configurazione interna (Fig.9 (a)) mentre le altre due (ALPL3 e ALPL4) con configurazione esterna, come da figura 9 (b). Per tutti e 4 test è stata impiegata la polvere ATAB (macinata, essiccata e setacciata in un intervallo di diametro 25-40 micron) mantenendo costante la potenza; altri parametri come la pressione della camera di reazione, il carrier ed i gas di processo sono stati variati. Prime osservazioni condotte al SEM mostrano che la sferoidizzazione avviene soprattutto a carico delle particelle più piccole (Fig.10).



La riduzione di pressione sia per la prova con configurazione interna (ALPL2) che quella esterna (ALPL4) ha comportato un peggioramento in termini di sferoidizzazione della polvere probabilmente dovuto all'allungamento della fiamma con relativa riduzione della densità energetica della stessa.

La presenza di grande quantità di materiale nanometrico accomuna tutte le prove. Tale risultato è probabilmente dovuto a problemi di setacciatura del materiale alimentato che, seppur essiccato e setacciato tra 25-40 micron, mostra presenza di polvere al di sotto dei 25micron.

Con la stessa configurazione (Fig.9) ed impiegando la polvere ATAB (macinata, essiccata e setacciata in un intervallo di diametro 40-63 micron) sono state eseguite le altre 5 prove (da ALPL5 a ALPL10) in cui sono stati testati diversi parametri ottenendo i migliori risultati con l'iniezione interna, basso valore di carrier e bassi valore di gas di processo, fiamma più "lenta" (ALPL6) (Fig.11).

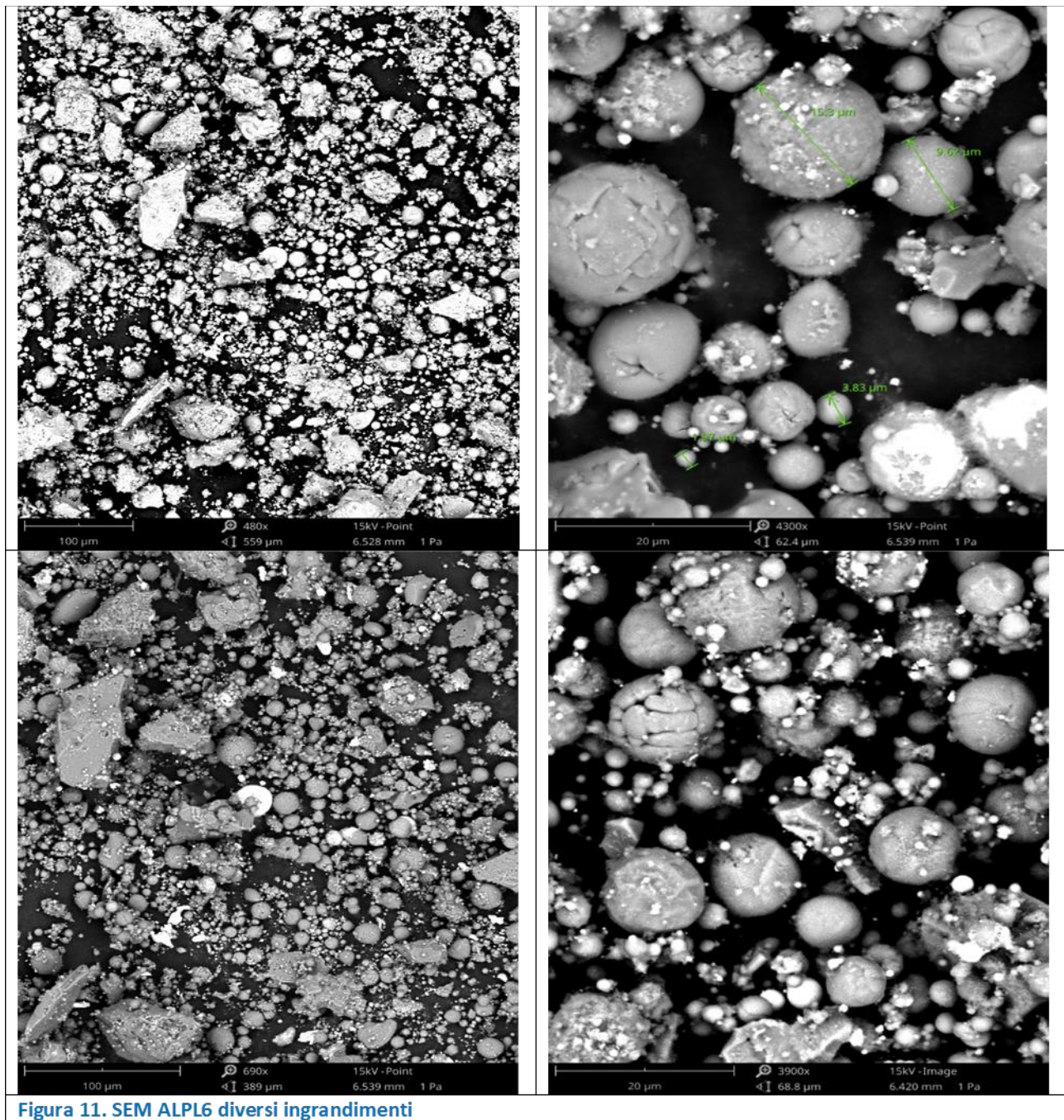


Figura 11. SEM ALPL6 diversi ingrandimenti

Tali condizioni favoriscono un tempo di residenza delle polveri più lungo all'interno della fiamma migliorando la sferoidizzazione. Anche in questo caso come per le prove precedenti si rileva presenza di materiale nanometrico dovuti ai problemi di setacciatura indicati in precedenza.

Dal set di prove condotte sul materiale ATAB, secondo i valori dei parametri investigati, si può dedurre che la pressione della camera, qualora troppo bassa, sfavorisce la sferoidizzazione; un maggiore valore di gas di processo comporta un aumento del carrier delle polveri per favorire la penetrazione all'interno della fiamma che è di basilare importanza come già descritto nel report dell'anno precedente. La granulometria inoltre gioca un ruolo fondamentale sulla scelta dei parametri di processo; data la natura altamente irregolare ed aggregativa delle polveri di allumina è difficile ottenere una separazione netta della granulometria delle particelle da alimentare all'impianto. La temperatura di fusione dell'allumina non è eccessivamente elevata

(circa 2100°C) tuttavia essendo l'allumina un refrattario, la trasmissione del calore all'interno delle particelle è limitata. Questo implica che la grandezza delle particelle iniettate giochi un ruolo importante nella determinazione dei valori dei parametri di processo necessari (potenza richiesta, scambio termico nel gas, tempo di residenza).

L'alimentazione interna può essere una valida alternativa all'alimentazione assiale delle torce ICP per garantire una buona penetrazione delle particelle nel plasma. Il carrier spinge le particelle a penetrare nel plasma in ragione delle dimensioni delle stesse. Tuttavia, le prove con alimentazione interna hanno mostrato i limiti di tale configurazione con l'allumina in quanto in tutti i test si ottenevano piccoli depositi di materiale sull'ugello torcia che in casi di più alto carrier (ALPL11 e ALPL12) hanno portato a situazioni critiche comportando il bloccaggio completo della fiamma del plasma (Fig.12).



Figura 12. Test allumina con polvere iniezione interna (ALPL11-ALPL12)

Questo inconveniente può essere ridotto con una opportuna modulazione del carrier gas della polvere, ma purtroppo con la strumentazione attuale (flussimetri equipaggiati) non si è in grado di scendere al di sotto di un valore soglia (0,5 slm) tale da provare ad evitare il problema descritto.

Si è deciso quindi di cambiare configurazione installando un ugello torcia ad iniezione esterna da 6 mm ed iniettori polvere montati sotto la fiamma con diritti o inclinati (Fig.13). In questo caso l'ugello in questione garantisce un plasma più denso che quindi richiede flussi di carrier maggiori per essere penetrato.



Figura 13. Configurazione iniezione esterna con possibilità di iniezione polveri diritta o inclinata

Con tale configurazione (Fig.13) è stata iniziata la sperimentazione sull'allumina calcinata M45; questo materiale possiede già un "taglio" granulometrico più stretto e può essere preparato senza la fase di macinazione.

Su tale materiale sono state condotte le seguenti prove:

Tabella 4. Prove sperimentali su M45

TEST	Ar (slm)	He (slm)	CARRIER (slm)	POTENZA (kW)	PORTATA POLVERE (g/min)	PRESSIONE PROCESSO (kPa)
ALPL13	40	10	3,5	16	3	89
ALPL14	40	10	5	20	3	91
ALPL15	40	10	5	20	3	92
ALPL16	43	12	6	24	3	96
ALPL17	40	10	5	20	3	89
ALPL18	55	45	3	23	8	101
ALPL19	40	40	4,5	23	8	95
ALPL20	35	15	2,5	24	2	86
ALPL21	35	20	2	25	2	95
ALPL22	40	15	1	25	2	94

Il test ALPL13 è stato condotto alimentando materiale essiccato ma non setacciato mentre per le prove da ALPL14 a ALPL19 si è deciso di utilizzare materiale essiccato e setacciato 40-63 micron. Sono stati inoltre cambiati gli iniettori di polveri usando quelli da diametro 1.8 mm (da ALPL13 a ALPL15) e 2.0 mm (da ALPL16 a ALPL19) e variando l'angolo di alimentazione della polvere rispetto alla fiamma del plasma (ugello diritto rispetto all'inclinato). Nel caso della ALPL17 è stato utilizzato un tubo di grafite che convoglia la fiamma del plasma in modo da avere un ambiente di reazione più confinato. Tale prova però non ha portato a nessun incremento in termini di sferoidizzazione.

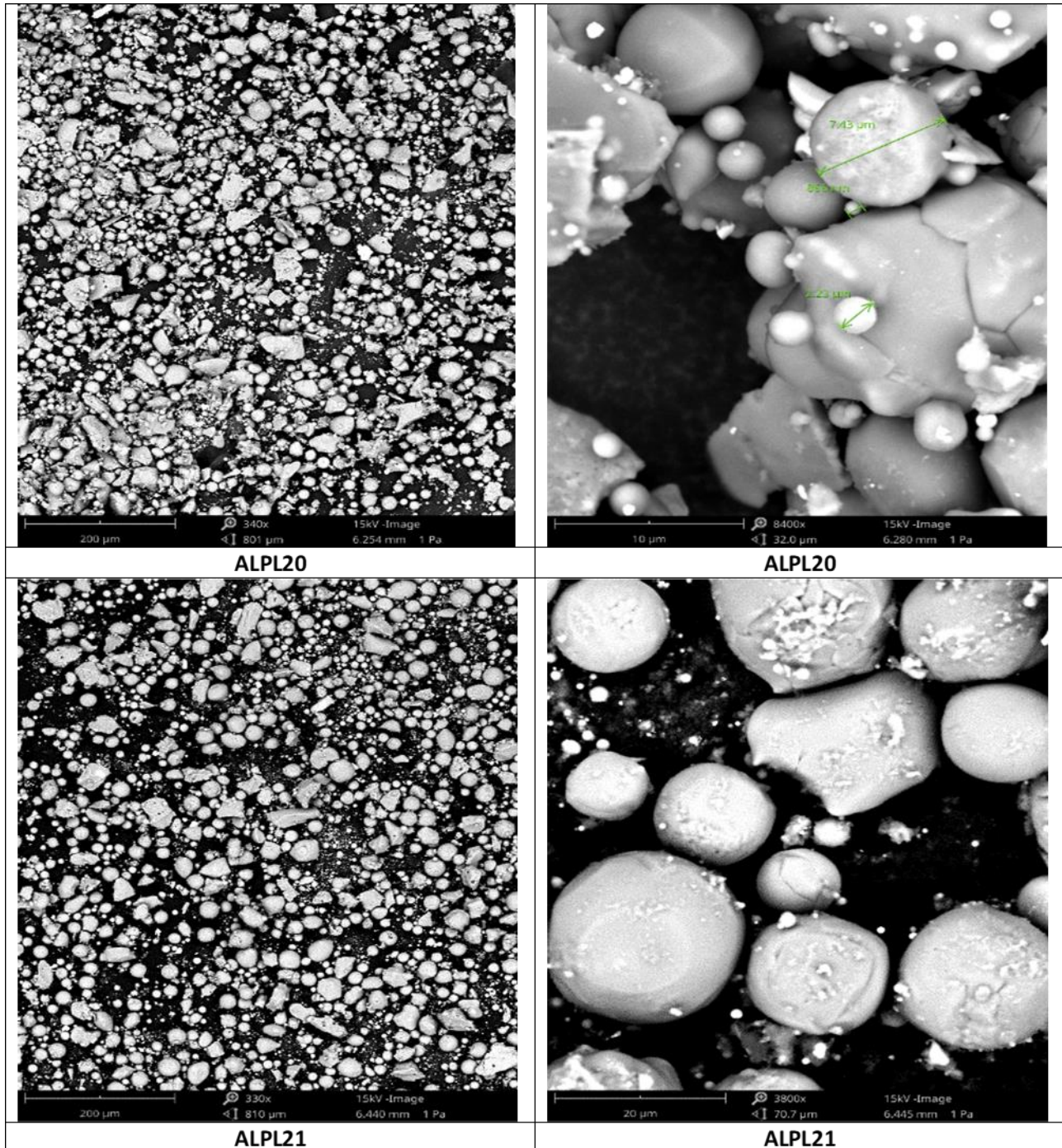
Tutte le prove (da ALPL13 a ALPL19) hanno dimostrato che la penetrazione all'interno della fiamma e la posizione di iniezione giocano un ruolo molto importante per la riuscita del processo; infatti, i test hanno mostrato dei peggioramenti rispetto alle prove fatte con elettrodo ad iniezione interna (ALPL6). La migliore sferoidizzazione è anche da attribuire ad una fiamma più larga e meno densa che si è avuta impiegando ugelli plasma di dimensioni superiori a 6 mm (in ALPL6 il diametro era 12mm).

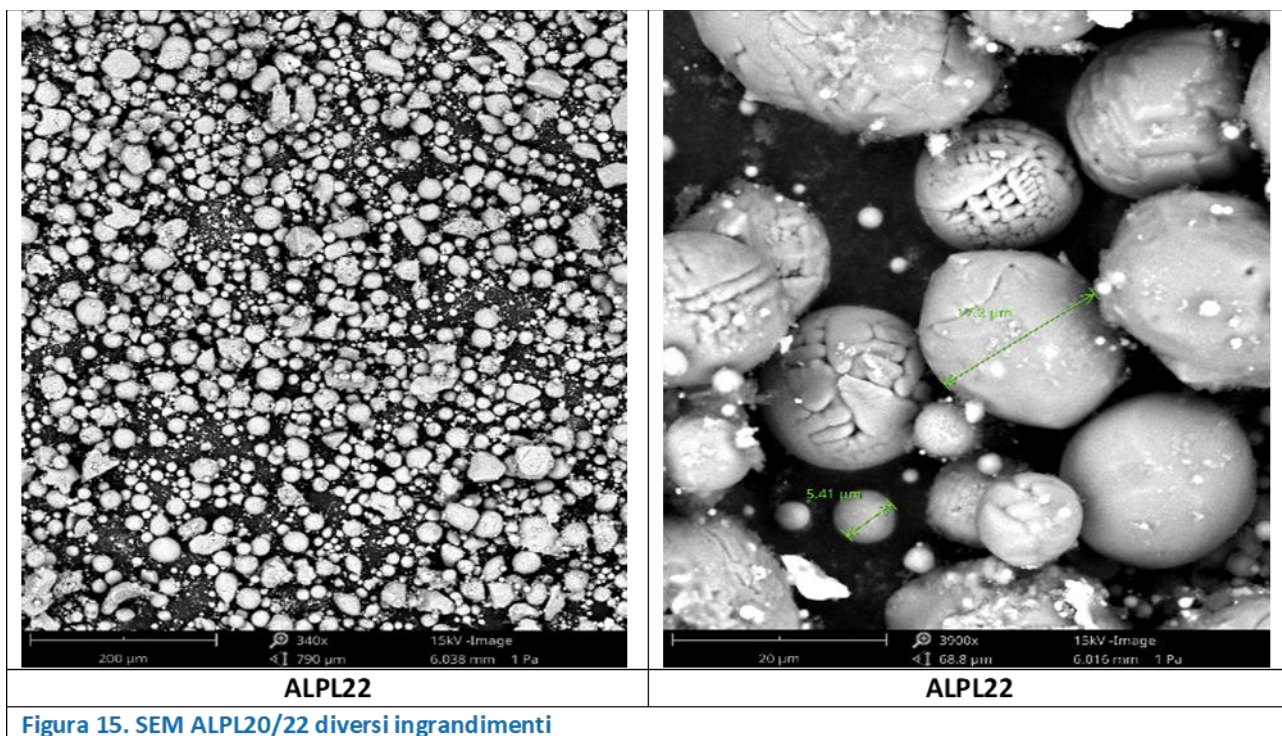
Un compromesso per avere i risultati ottenuti da elettrodo ad iniezione interna evitando però i problemi dei depositi (Fig.12) è stato l'impiego di ugelli plasma conici a 8 mm con una iniezione esterna guidata mediante una ghiera porta ugello ad una distanza paragonabile a quella dell'iniezione interna (Fig.14).



Figura 14. Configurazione iniezione esterna con ghiera posizionamento ed angolo di iniezione 75°

Tale configurazione è stata utilizzata per i test da ALPL20 ad ALPL22 alimentando materiale essiccato e setacciato 25-40 micron, in cui sono stati variati leggermente alcuni parametri di processo (potenza, gas, carrier, pressione). Come si evince dalla figura 15, i primi risultati ottenuti, in termini di sferoidizzazione, sono nettamente migliori rispetto a quelli raggiunti nelle prove precedenti.





La figura 15 infatti mostra che le polveri sono state sferoidizzate con presenza di particelle di tipo sub micrometrico dovuta alla disomogeneità del campione che seppur setacciato tra 25 e 40 micron presenta materiale particellare al di fuori di questo range.

Sulle polveri prodotte sono state eseguite anche caratterizzazioni chimico-fisiche mediante XRD. Di seguito vengono mostrati solo i risultati più rilevanti.

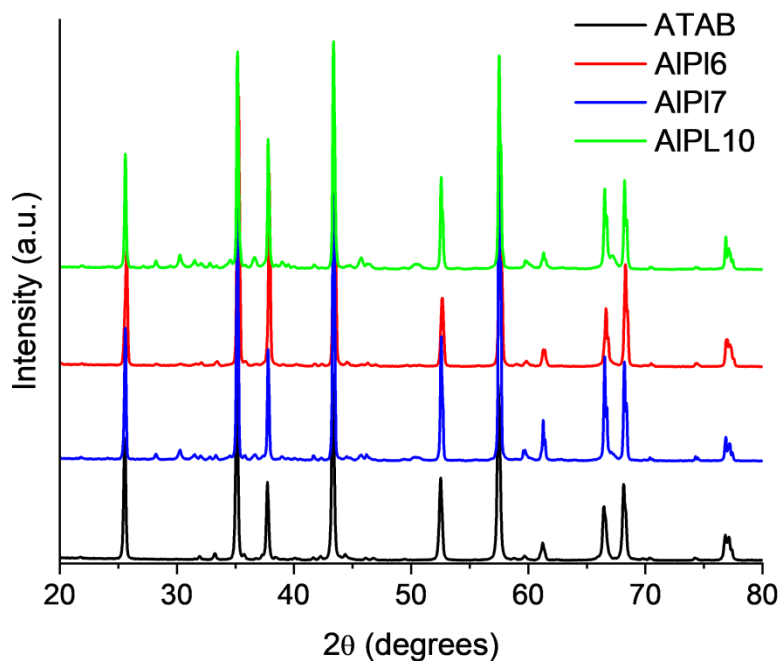


Figura 16. XRD Allumina tal quale e test ALPL6, 7 e 10

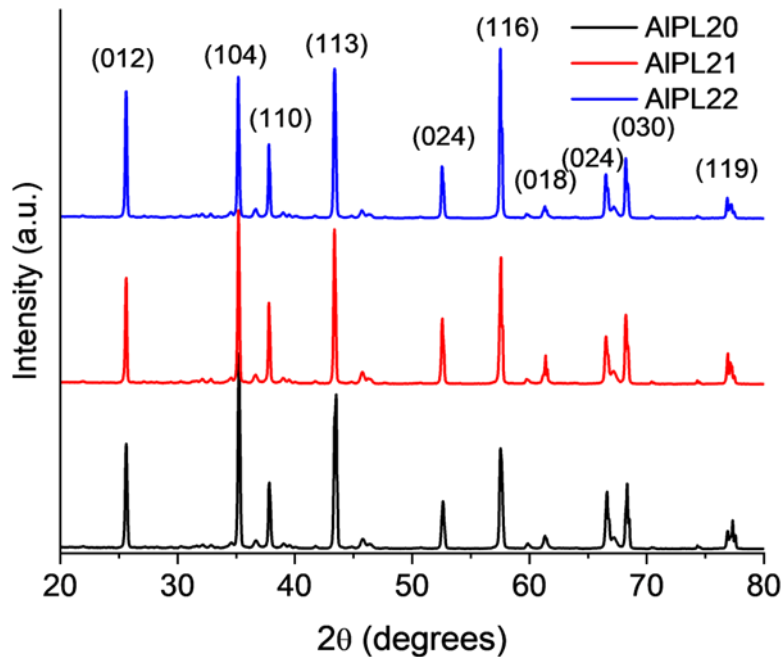


Figura 17. XRD test ALPL20, 21 e 22

Le immagini XRD (Fig.16 e Fig.17) non mostrano rilevanti differenze rispetto al campione di partenza e quindi si può affermare che la polvere anche dopo trattamento resta nella sua forma polimorfa prevalente α .

4 Upgrading impianto prototipo

È stata espletata la procedura di affidamento, la costruzione e l'installazione della modifica dell'impianto prototipo basato sulla tecnologia del plasma termico DC installato presso le strutture ENEA del Centro Ricerche Portici. Anche in questo caso l'emergenza pandemica ha ritardato le operazioni di installazione e collaudo delle apparecchiature.

4.1 Progettazione esecutiva e realizzazione

La principale modifica dell'impianto ha riguardato la riprogettazione e costruzione del reattore.

I nuovi componenti sono stati integrati con le apparecchiature e le unità di processo già esistenti sul vecchio impianto e riportate nella sezione precedente, ovvero torcia al plasma, generatore del plasma, chiller di raffreddamento ad acqua per torcia, sistema di alimentazione pneumatico delle polveri per l'alimentazione continua in torcia, sistema di alimentazione gas, sistema di abbattimento/filtrazione per la separazione delle polveri trasportate dal flusso gassoso.

La figura 18 riporta il disegno 3D del reattore dopo modifica. Il reattore realizzato è stato montato su una struttura di supporto in AISI 304. Per la movimentazione delle parti (montaggi, carico e scarico) è stato previsto come parte integrante della fornitura un argano per sollevamento dotato di struttura di ancoraggio a parete.

Inoltre il reattore è stato strumentato con un sistema di termocoppie e sensori di pressione che sono stati collegati al sistema di gestione/acquisizione dell'impianto già in dotazione. La progettazione è stata eseguita ricercando componenti commerciali, per la maggior parte in AISI 316L, da adeguare alle esigenze di progetto.

per asportazione ed assemblaggio mediante saldatura. Le tabelle **a** e **b** riportano l'elenco dei materiali acquisiti e dei componenti principali.

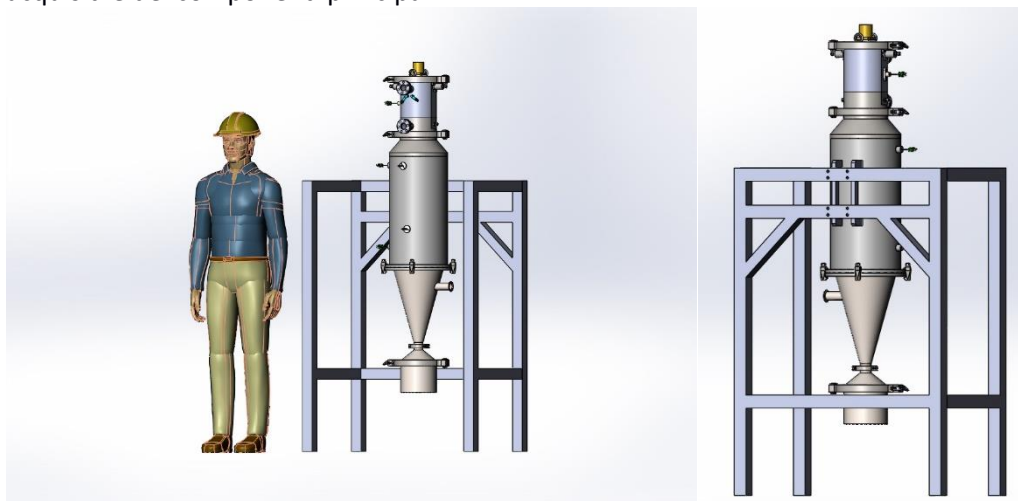


Figura 18. Disegno 3D reattore dopo modifica

La parte superiore (Fig.19) è assemblata mediante fissaggio a viti e giunzione mediante accoppiamento conico.

Il sistema superiore è refrigerato ad acqua attraverso circolazione forzata in percorsi/canali. L'acqua refrigerata è fornita dal chiller già in dotazione in ENEA e quindi non in oggetto alla fornitura. La chiusura delle parti è realizzata con tappi in rame con accoppiamento forzato (H6 p5). Due specole (commerciali), già predisposte con vetro di quarzo, sono saldate sul reattore e consentono l'osservazione della fiamma e dell'interno del reattore durante il processo (previa idonea schermatura ottica).

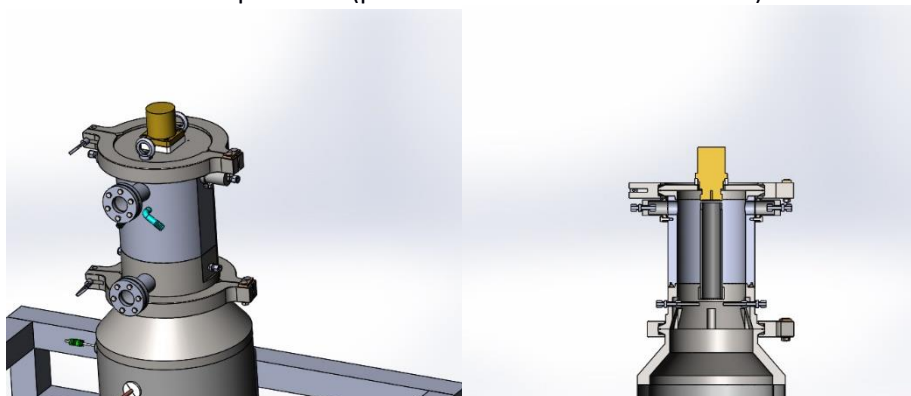


Figura 19. Particolare parte superiore

La parte centrale (Fig.20) è formata da 2 tubi da 12 e 10 pollici.

Nell'intercapedine è allocato un sistema in AISI 304/316L, (sistema I/O) per la refrigerazione del corpo centrale. L'acqua di raffreddamento è fornita attraverso un circuito di raffreddamento centralizzato già in dotazione nell'infrastruttura ENEA. Gli elementi sono assemblati mediante saldatura.

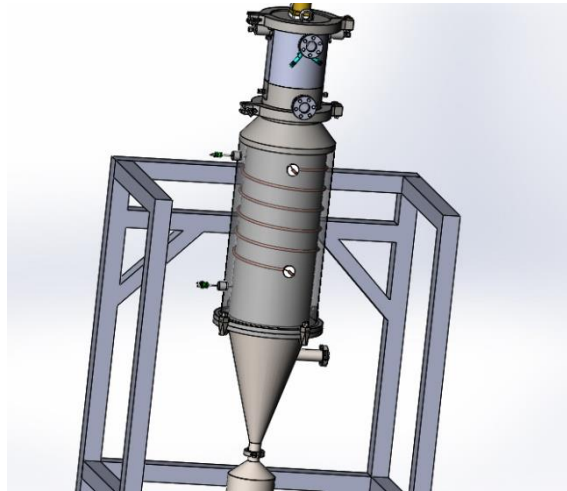


Figura 20. Particolare corpo centrale

La parte inferiore (Fig.21) e quella centrale sono collegate attraverso staffe per vuoto e giunzione con O-ring. L'elemento conico è collegato con la parte terminale attraverso sistema flangiato tipo ISO KF 50, con assemblaggio successivo della parte terminale per saldatura.

La connessione al vuoto è stata realizzata posizionando sul componente conico un attacco a saldare per un connettore ISO KF 40.

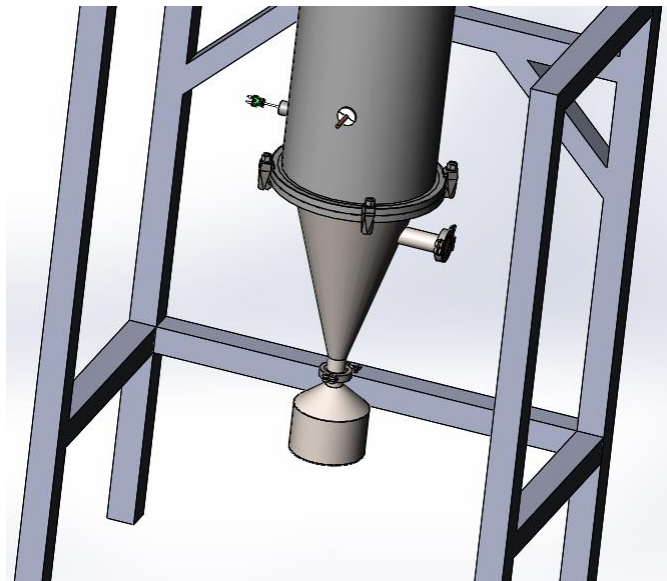


Figura 21. Particolare parte inferiore

Il vuoto è applicato mediante una pompa ad anello d'acqua Robuschi mod. RSV_3/M-02 già installata sulla struttura esistente; il circuito è stato aggiornato equipaggiando una valvola di parzializzazione/regolazione del vuoto e una valvola di non ritorno per l'acqua della pompa.

Tabella 5. Elenco materiali acquisiti

COMPONENTE	NUMERO	DENOMINAZIONE
TAPPO MASCHIO	3	TAPPO DN200 ISO 1127
CRAVATTE	3	CLAMPS DN200 ISO1127
GUARNIZIONE CLAMP	3	GUARNIZIONE DN200 ISO1127
ORING DIN 3771	2	31,5x3,55 DIN 3771
GOLFARI M10	2	GOLFARI M10
PERNI M6x40	6	M6x40 ISO4018
PERNI M6x20	6	M6x20 T.S.E.I. ISO10642
PERNI M6x12	2	M6x12 T.S.E.I. ISO10642
INSERTO ACQUA	2	PORTAGOMMA 90° 1/4GAS
SPECOLA VISIVA CON VETRO	2	SPECOLA DN 50
PERNI M6x60	6	M6x60 ISO4162
TUBO RAFFREDDAMNETO	1	Ø8MM LUNGO 3 METRI
ORING ISO 3601	1	ORNIG 330x5,3
Flange with Tube Socket DN 50 ISO-KF	2	CONNETTORE ISOK 50 LUNGHEZZA 50
STAFFE	4	DOUBLE CLAW CLAMP ISO320-500DCC316
CLAMP INFERIORE	1	CLAMPS ISO-K 50
GUARNIZIONE CLAMP ISO KF 50	1	DN 50 ISO-KF
RIDUZIONE ISO KF 40 KF 16	2	RIDUZIONE ISO KF 40 KF 16
tronchetto clamps DN 1"	1	tronchetto clamp iso 2852 per tubi iso 1127
morsetto clamp	1	morsetto doppio snodo 1"
vacuometro	1	Vacuometro come RS PRO, Ø est. indicatore 100mm, BSP G 1/2, in Acciaio inox
Sensore di pressione	1	Sensore di pressione come SMC PSE533 M5-C2L: campo di misura -101 kPa-101 kPa
valvola non ritorno acqua	1	1"
valvola rompi-vuoto VDF per pompa ad anello d'acqua Robuschi RSV_3/M-02	1	
argano per sollevamento	1	Argano Elettrico tipo Einhell TC-EH 500-18 500 Kg 18 Mt
struttura a parete per argano elettrico	1	

Tabella 6. Elenco componenti impianto

COMPONENTE	LAVORAZIONE SUGGERITA	NUMERO PEZZI	MATERIALE PROPOSTO	SEMILAV.	COMM.	DENOMINAZIONE COMMERCIALE
TORCIA AL PLASMA	NO	1	VARI	NO	SI	TORCIA PRAXAIR
ISOLANTE REV2	FRESATURA	1	TEFLON	NO	NO	
FLANGIA REV_4	FRESATURA	1	AISI 316L	SI	SI	TAPPO DN200 ISO 1127
CRAVATTE	NO	3	AISI 316L	SI	SI	CLAMPS DN200 ISO1127
GUARNIZIONE CLAMP	NO	3	SILICONE	SI	SI	GUARNIZIONE DN200 ISO1127
INSERTO	TORNITURA E FRESATURA	2	AISI 316L	NO	NO	
CORPO REV2	TORNITURA E FRESATURA	1	AISI 316L	NO	NO	
FLANGIA SUPERIORE	TORNITURA E FRESATURA	1	AISI 316L	SI	SI	
TAPPO 30	FRESATURA	1	RAME	NO	NO	
TAPPO 27	FRESATURA	2	RAME	NO	NO	
TAPPO 35	FRESATURA	2	RAME	NO	NO	
ORING DIN 3771	NO	2	VITON	SI	SI	31,5x3,55 DIN 3771
SWAGELOK 1/4	NO	4	AISI 316L	SI	SI	SWAGELOK SS-400-61
RONDELLA TEFLON	TORNITURA	4	TEFLON	NO	NO	
GOLFARI M10	NO	2	AISI 304	SI	SI	GOLFARI M10
PERNI M6x40	NO	6	AISI 304	SI	SI	M6x40 ISO4018
PERNI M6x20	NO	6	AISI 304	SI	SI	M6x20 T.S.E.I. ISO10642
TUBO GRAFITE	TORNITURA E FRESATURA	1	GRAFITE	NO	NO	
BOCCOLA SUPERIORE TERMOCOPPIA	FRESATURA	1	AISI 304	NO	NO	
PERNI M6x12	NO	2	AISI 304	SI	SI	M6x12 T.S.E.I. ISO10642
INSERTO ACQUA	NO	2	AISI 304	SI	SI	PORTAGOMMA 90° 1/4GAS
SPECOLA VISIVA CON VETRO	SALDATURA	2	AISI 304	SI	SI	SPECOLA DN 50
CORPO INFERIORE	TORNITURA E FRESATURA	1	AISI 316L	NO	NO	
DISCO DI CHIUSURA	TORNITURA E FRESATURA	1	AISI 316L	NO	NO	
FLANGIA SUPERIORE PRIMO STADIO	TORNITURA E FRESATURA	1	AISI 316L	SI	SI	
PARTE SUPERIORE	TORNITURA	1	AISI 316L	NO	NO	
PERNI M6x60	NO	6	AISI 304	SI	SI	M6x60 ISO4162
TUBO INTERNO	FRESATURA E SALDATURA	1	AISI 316L	SI	SI	TUBO 10" SPESSORE 2MM
TUBO ESTERNO	FRESATURA E SALDATURA	1	AISI 316L	SI	SI	TUBO 12" SPESSORE 2 MM
BOCCOLA TERMOCOPPIA	TORNITURA E SALDATURA	2	AISI 316L	NO	NO	
TUBO RAFFREDDAMNETO	MONTAGGIO A SPIRALE	1	AISI 304	SI	SI	Ø8MM LUNGO 3 METRI

BOCCOLA FERMO ACQUA	FRESATURA	4	TEFLON	NO	NO	
ORING ISO 3601	NO	1	VITON	SI	SI	ORNIG 330x5,3
ANELLO SOPRA CONO	TORNITURA E SALDATURA	1	AISI 316L	NO	NO	
ANELLO	TORNITURA E SALDATURA	1	AISI 316L	NO	NO	
CONO REV2	CALANDRATURA E SALDATURA	1	AISI 316L	NO	NO	SALDARE CONNETTORE ISOK 50
COLLETTORE LATERALE	SALDATURA	1	AISI 316L	SI	SI	tronchetto clamp iso 2852 per tubi iso 1127
STAFFE	NO	4	AISI 304	SI	SI	iso 320c
CLAMP INFERIORE	NO	1	AISI 316L	SI	SI	CLAMPS ISO-K 50
COLLEGAMENTO TERMINALE RACCOLTA	SALDATURA	1	AISI 316L	SI	SI	CONNETTORE ISO -K 50
ELEMENTO CONICO TERMINALE RACCOLTA	CALANDRATURA E SALDATURA	1	AISI 316L	NO	NO	
FLANGIA SALDATA RACCOGLITORE SUPERIORE	TORNITURA E SALDATURA	1	AISI 316L	SI	SI	TAPPO DN200 ISO 1127
FLANGIA SALDATA RACCOGLITORE INFERIORE	TORNITURA E SALDATURA	1	AISI 316L	SI	SI	TAPPO DN200 ISO 1127
TUBO TERMINALE RACCOLTA	CALANDRATURA E SALDATURA	1	AISI 316L	NO	NO	
FONDO TERMINALE RACCOLTA	TAGLIO LASER E SALDATURA	1	AISI 316L	NO	NO	
STRUTTURA SOSTEGNO	TAGLIO E SALDATURA	1	AISI 304	NO	NO	
FAZZOLETTO ESTERNO A SALDARE	FRESATURA E SALDATURA	2	AISI 316L	NO	NO	
BICCHIERE	TORNITURA	1	AISI 316L	NO	NO	
FONDO	TORNITURA	1	AISI 316L	NO	NO	
CICLONE	SALDATURA	1	AISI 316L	NO	NO	

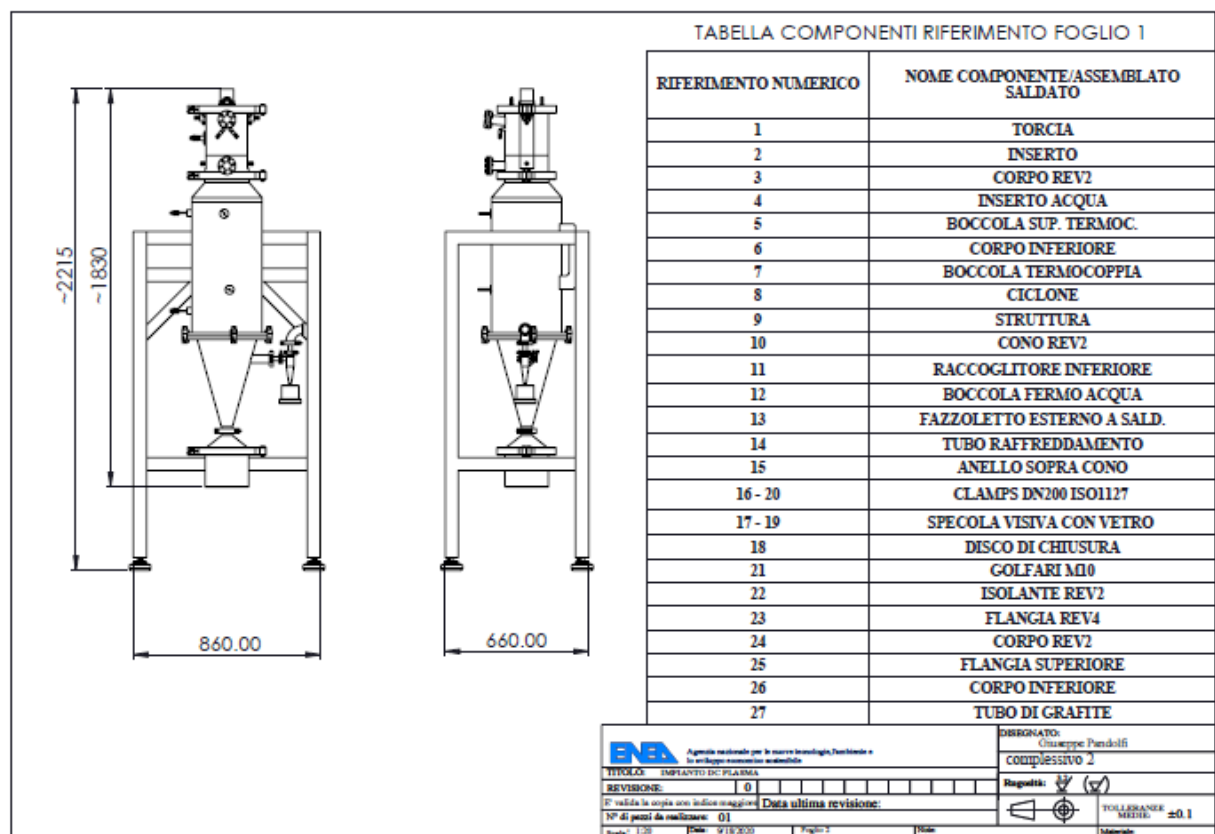
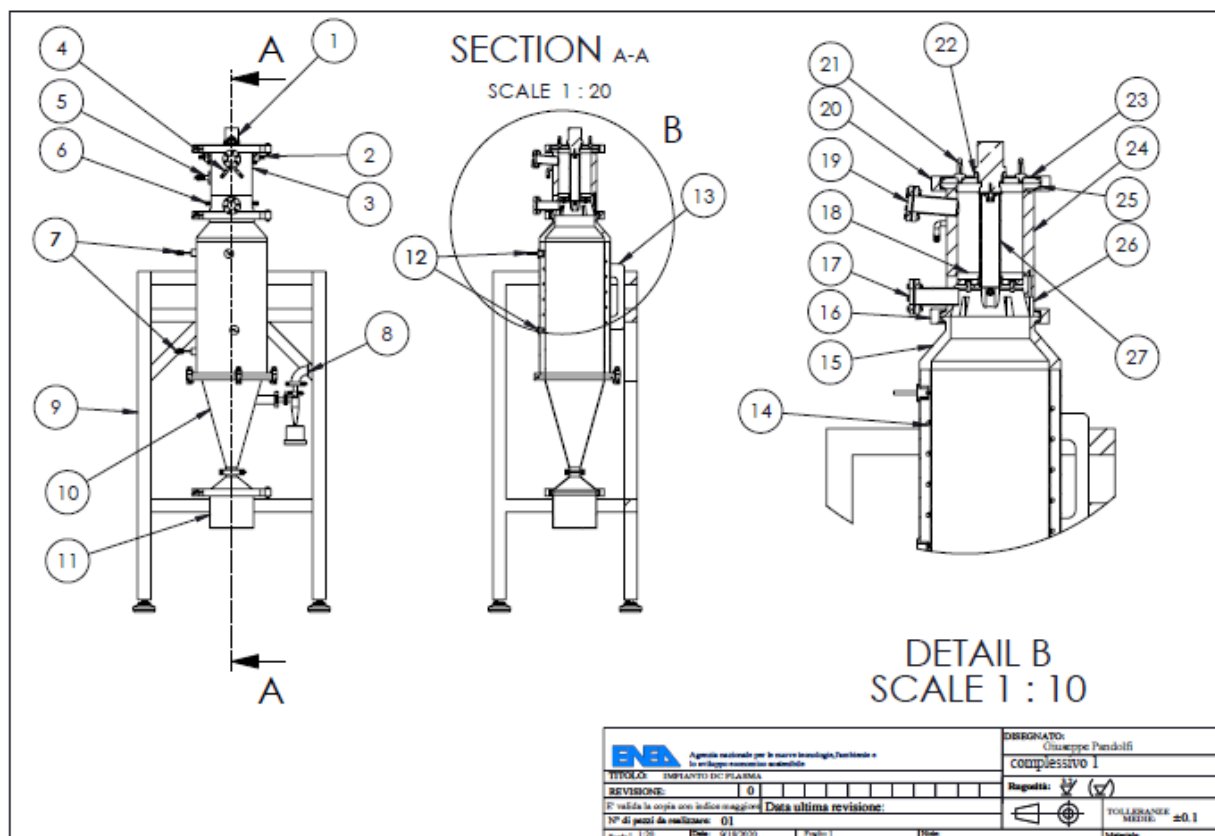


Figura 22. Disegno impianto dopo upgrading e tabella componenti

4.2 Collaudo e Test di funzionamento a seguito di upgrading

Il collaudo dell'impianto è stato condotto realizzando delle prove di tenuta a freddo e poi dei test a caldo senza caricare materiale.

Durante le prove di tenuta la pressione è stata variata parzializzando la pompa ad anello d'acqua prima impiegando una valvola manuale a sfera e dopo mediante la valvola di regolazione tarata implementata durante le modifiche. Le valvole sono montate in serie sull'impianto. La ricerca delle perdite, effettuata con cercafughe, ha consentito di sistemare diversi punti deboli dell'impianto fino ad ottenere una tenuta dinamica soddisfacente (0.5 bar). I migliori risultati sono stati ottenuti con l'azione delle due valvole in cascata, che consentono una regolazione fine della pressione. In tal modo la pressione iniziale di test è stata impostata intorno a 0.75 bar.

Le prove a caldo sono state condotte variando la potenza del plasma in modo progressivo e misurando la temperatura del reattore mediante le sonde (termocoppie) installate e, per punti spot, mediante una sonda portatile in dotazione presso i laboratori ENEA.

La tabella 7 riporta gli intervalli dei parametri di prova usati nel collaudo

Tabella 7. Intervallo parametri di prova per collaudo

Ar (slm)	He (slm)	POTENZA (kW)	CORRENTE (A)	PRESSIONE PROCESSO (kPa)
40-60	10-25	9-24	250-750	50-101

Durante il collaudo è stato notato un progressivo surriscaldamento del reattore. Questo comportava la perdita di tenuta per dilatazione termica. Alle temperature più elevate raggiunte (alte potenze) si è osservato il danneggiamento delle guarnizioni isolanti. Inoltre si è osservato un surriscaldamento del raccordo di uscita del gas (connessione reattore filtro) e del filtro a maniche. Sul condotto di uscita la temperatura ha raggiunto i 250°C esterni misurata mediante sonda di temperatura.

Il grafico in figura 24 riporta l'andamento della pressione e della temperatura (T1) durante un test di collaudo. I valori dei parametri fissati durante il test sono riportati nella tabella 8.

Tabella 8. Parametri test di collaudo

Ar (slm)	He (slm)	CARRIER (slm)	POTENZA (kW)	CORRENTE (A)	PRESSIONE PROCESSO (kPa)
40	10	0,5	15	500	78

Le curve rosse indicano l'andamento della pressione e temperatura durante il test; inizialmente viene applicato un vuoto dinamico e la pressione registrata scende fino al valore massimo selezionato (valore di accensione). Dopo la pressione risale per l'apertura dei gas durante la prova fino al valore selezionato (i.e 0.78 bar). Anche la temperatura risale per la presenza della fiamma che innalza la temperatura sulla parete raffreddata. Nelle condizioni di test riportate la dilatazione termica dovuta ad un raffreddamento insufficiente ha comportato una apertura delle tenute fino a perdita totale del vuoto; la temperatura rilevata a parete è salita fino a circa 150°C.

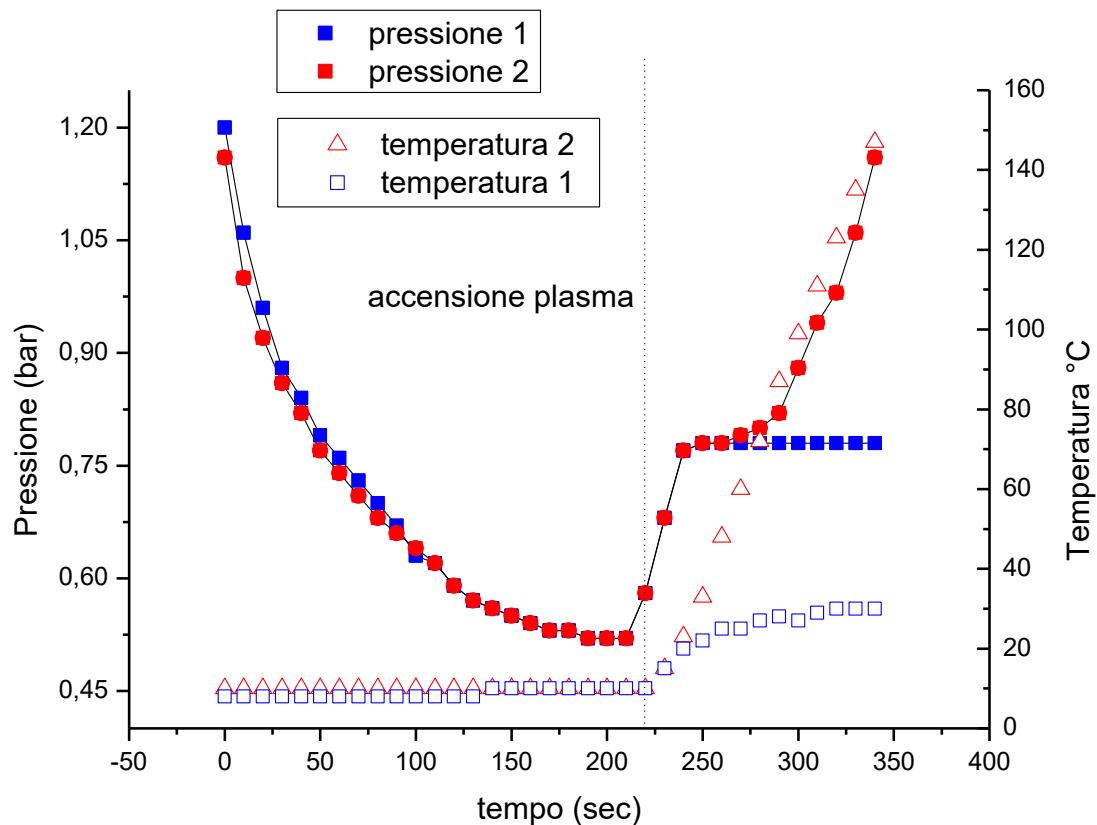


Figura 23. Andamento pressione e temperatura durante collaudo

Per tale motivo è stata effettuata una ulteriore modifica del sistema, per migliorare il raffreddamento del corpo centrale del reattore; sono state aggiunte per saldatura delle alette di raffreddamento sulla parte esterna della calotta centrale per migliorare lo scambio termico ed è stato migliorato il sistema di scambio del reattore variando il raffreddamento della camicia del corpo centrale. In partica è stata eliminata la serpentina di raffreddamento utilizzando tutto il volume della camicia disponibile per lo scambio dell'acqua. Sono anche stati creati dei percorsi di circolazione nell'elemento centrale del rattore. La figura 24 mostra il reattore dopo modifica.

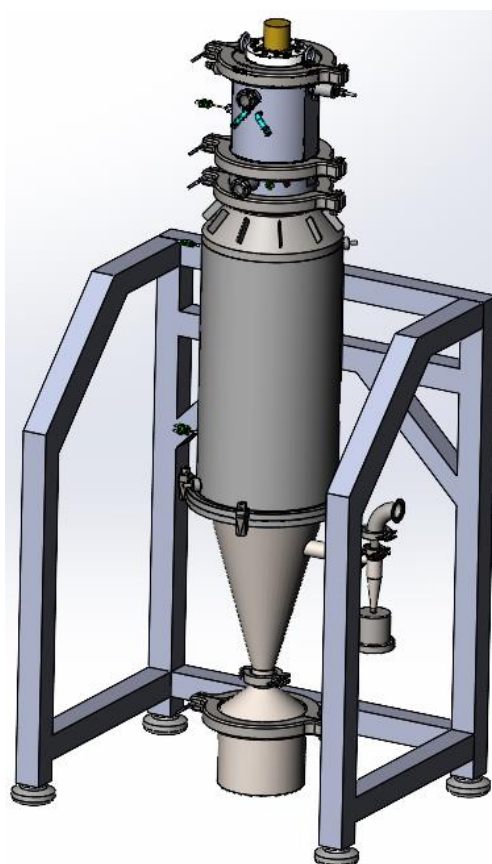


Figura 24. Reattore dopo modifica

Le curve blu in figura 23 mostrano l'andamento di pressione e temperatura per il test condotto dopo modifica.

Queste modifiche hanno risolto i problemi di tenuta e surriscaldamento del reattore, garantendo una temperatura rilevata in fase operativa tra circa 30-90°C, in rapporto alle condizioni di processo adottate (bassa potenza –alta potenza).

4.3 Primi test su metallo dopo upgrading

Con l'impianto nella nuova configurazione sono stati condotti n.3 test sul SS316L (Tab.9) come verifica dell'operatività del reattore. Le polveri sono state trattate al plasma utilizzando la configurazione di alimentazione finale della Figura 14 e cioè una ghiera a 75° con iniettore polveri da 2 mm con angolo di 90° ed un ugello torcia di 8 mm.

Tabella 9. Prove sperimentali su SS316L

TEST	Ar (slm)	He (slm)	CARRIER (slm)	POTENZA (kW)	PORTATA POLVERE (g/min)	PRESSIONE PROCESSO (kPa)
SSPL1	40	10	0,5	15	5	97
SSPL1b	40	10	1	12	4	90
SSPL1c	40	10	1	17	3	93

Il primo test è stato condotto utilizzando il primo lotto acquisito (ALFA AESAR STAINLESS STEEL POWDER - 20+35 mesh, TYPE 316-L) che consisteva in scaglie di acciaio con un diametro nell'intervallo 841-500 micron; il materiale è stato macinato e setacciato nell'intervallo 90-180 micron prima del trattamento al plasma. Sul precursore ottenuto è stata eseguita un'analisi SEM (Fig.25).

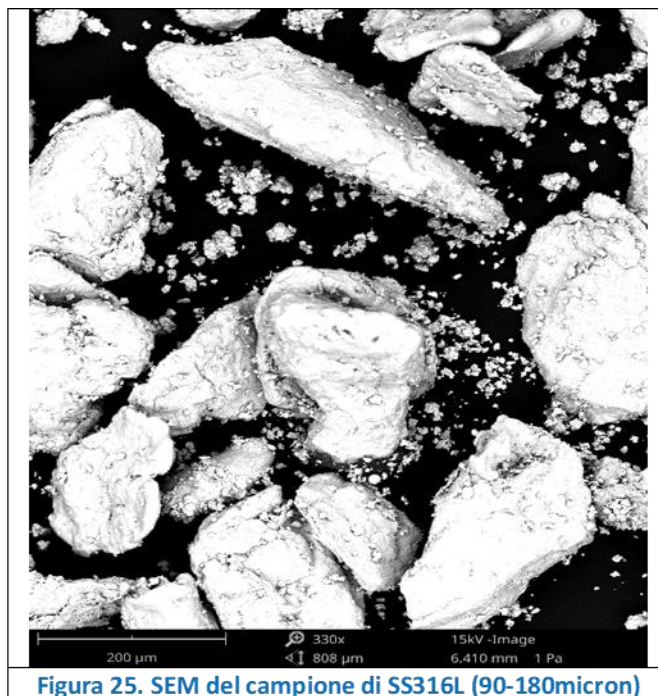


Figura 25. SEM del campione di SS316L (90-180micron)

Il materiale (Fig.25) risulta di forma irregolare ed angolare, con presenza di particelle molto piccole trascinate dalle particelle più grosse. La figura 26 mostra l'analisi SEM condotta sulle polveri trattate secondo i parametri del in tab.9.

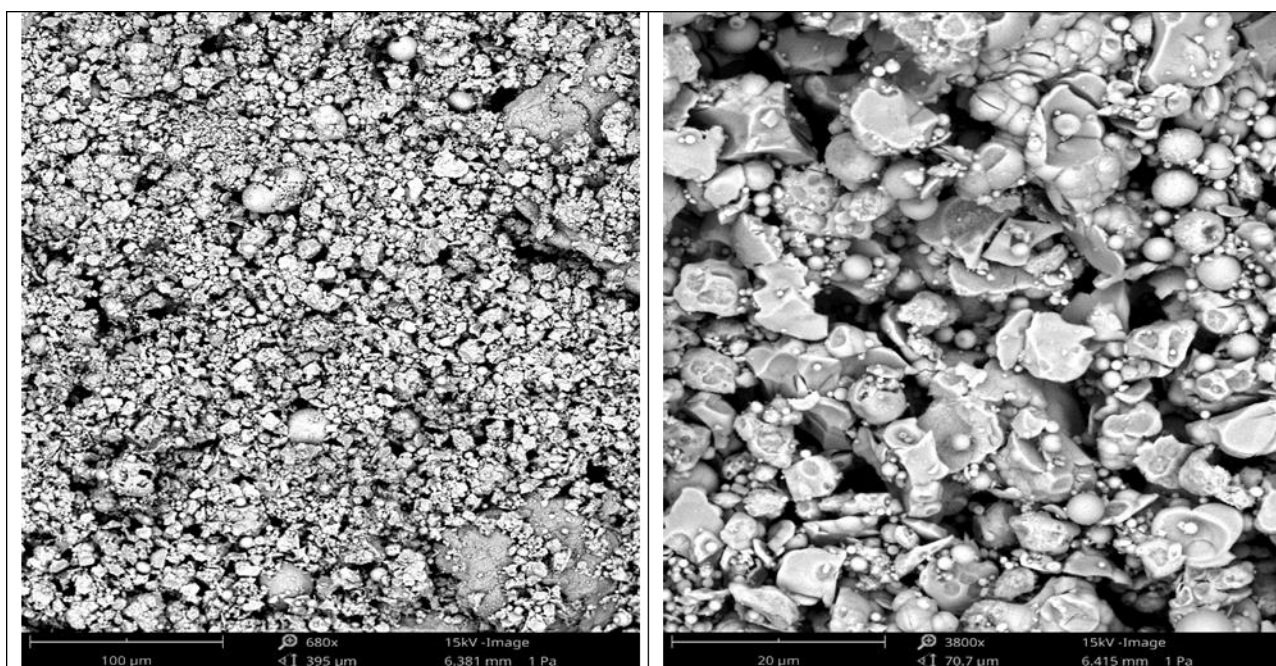


Figura 26. SEM del campione di SSPL1

Dall'esame delle micrografie si nota la presenza di grossi aggregati; vi sono delle sfere di diverse dimensioni, anche se principalmente al di sotto dei 20 micron. Questo è probabilmente dovuto alla sola reazione del materiale in scaglie trascinato, presente nel materiale di partenza. Sicuramente la temperatura della fiamma nelle condizioni di processo adottate è insufficiente alla fusione di materiale così grosso (90-180micron).

Il secondo test, quindi, è stato eseguito su altro lotto di polvere (SS316L <100 mesh) utilizzando la stessa configurazione. L'analisi SEM (Fig.27) condotta sul materiale mostra particelle di forma irregolare ed angolare con dimensioni disomogenee.



Tale campione, data la granulometria inferiore rispetto a quella della polvere utilizzata nel primo test, è stato trattato al plasma con una potenza inferiore (Tab.9). La micrografia (Fig.28) mostra una maggiore sferoidizzazione. Resta sempre presente una parte non reagita, probabilmente dovuta a condizioni di processo (potenza) non ottimali, ma si osserva un miglioramento del processo.

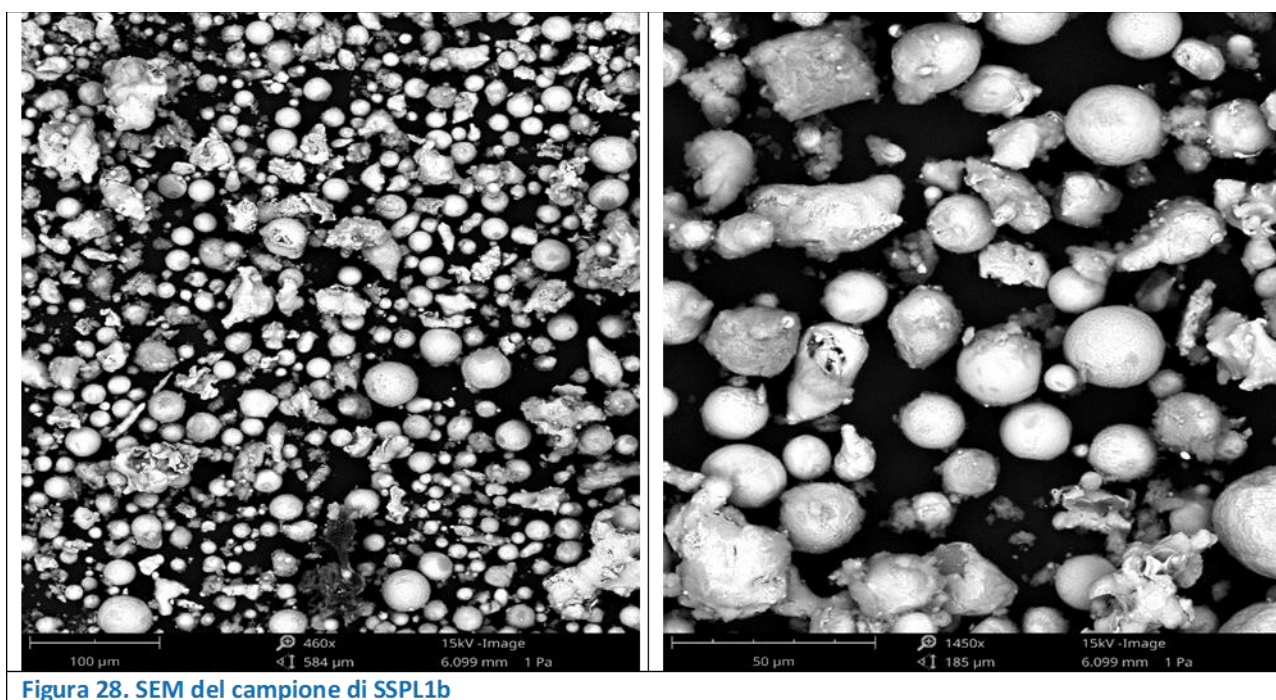


Figura 28. SEM del campione di SSPL1b

Per ampliare il campo di investigazione relativo sempre all'acciaio SS316L, si è deciso di eseguire il terzo su un lotto di polvere SS316L <325 mesh utilizzando la stessa configurazione. Anche su tale polvere è stata condotta una caratterizzazione SEM (Fig.29).

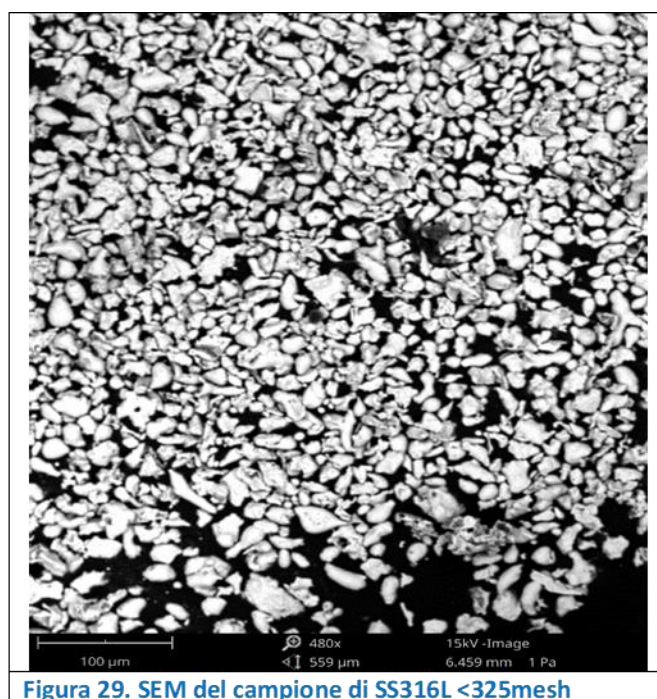
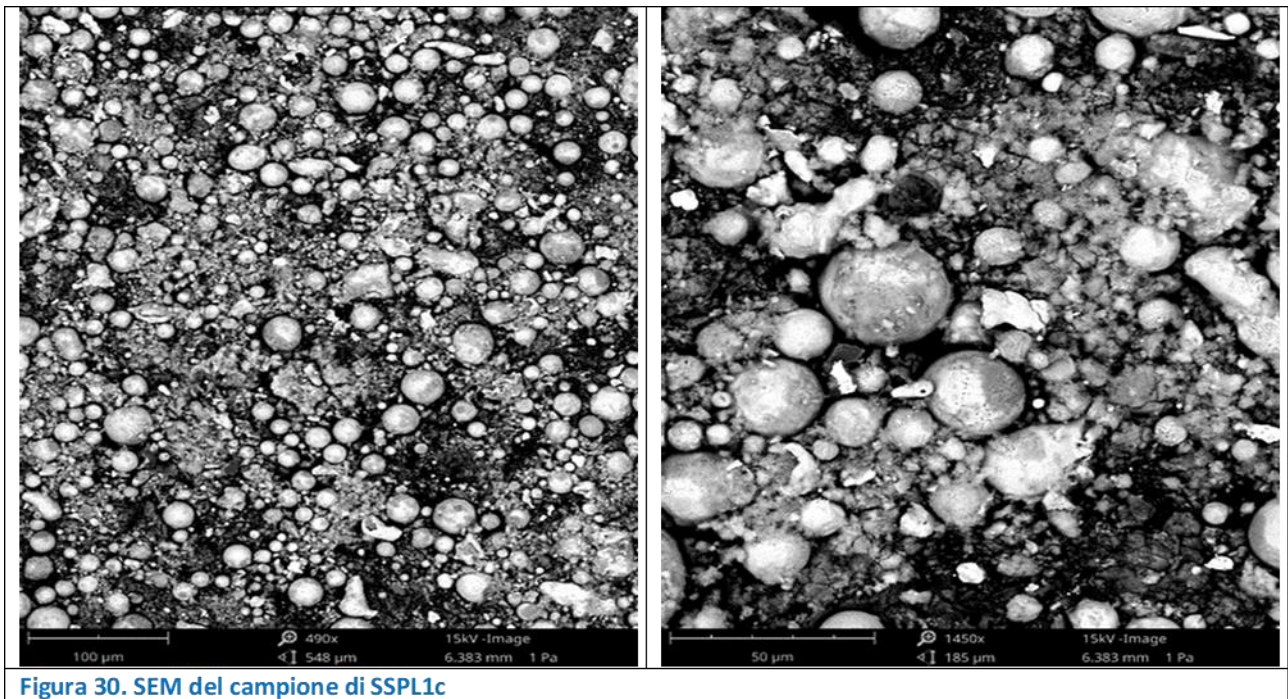


Figura 29. SEM del campione di SS316L <325mesh

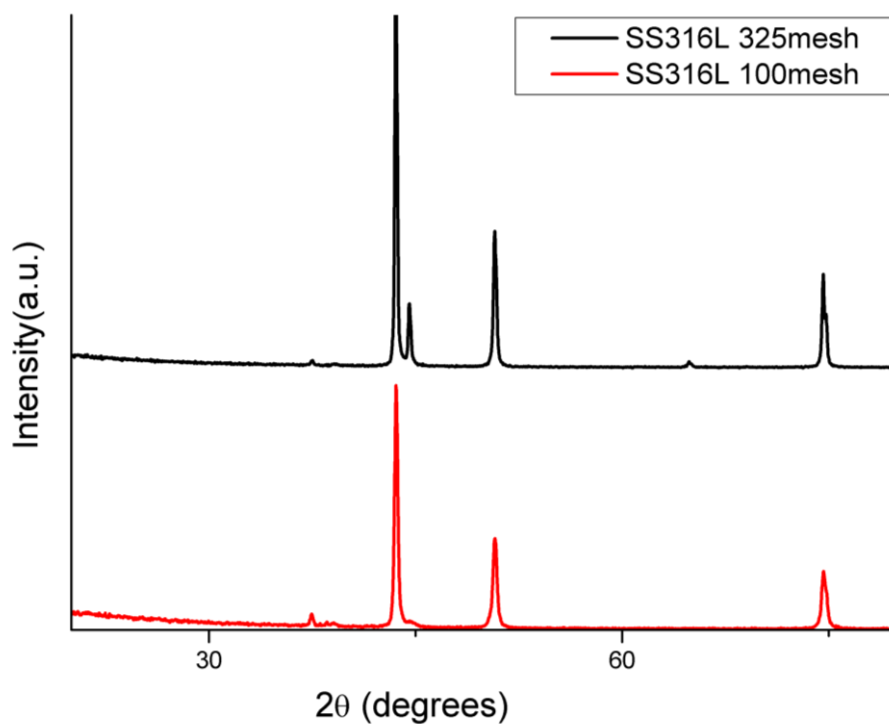
Il materiale risulta sempre di forma irregolare ed angolare con dimensioni disomogenee. Tale campione, per ridurre la quantità di materiale non reagito, è stato trattato al plasma con una potenza superiore (Tab.9).

La figura 30 mostra la caratterizzazione SEM della polvere prodotta dopo il trattamento al plasma.

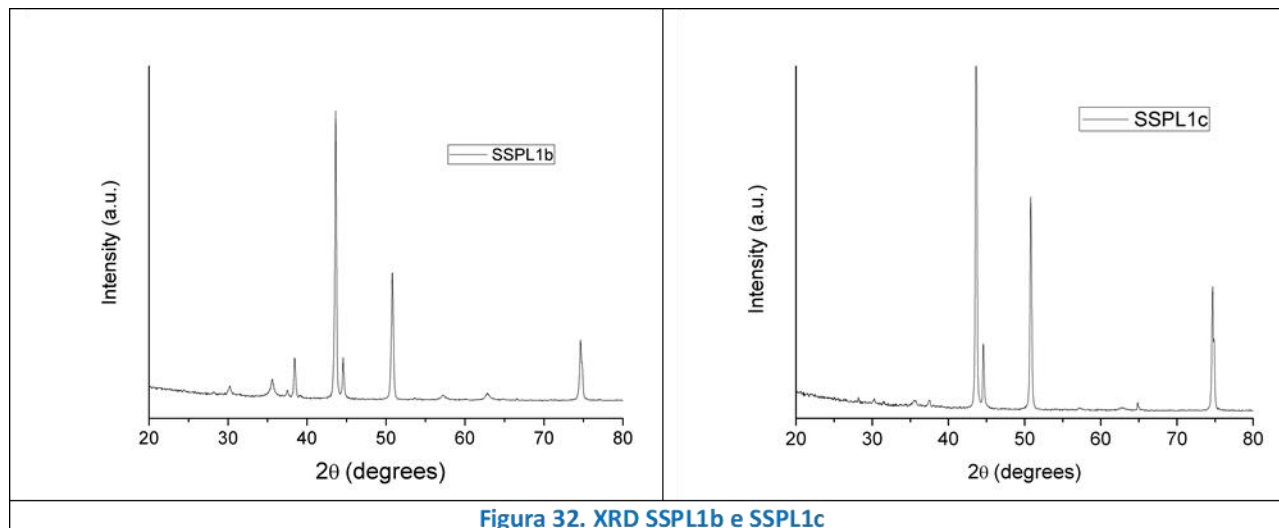


In questo caso il materiale alimentato è di granulometria minore (<44 micron) e si nota una buona sferoidizzazione nelle condizioni di processo adottate. Da notare la formazione di una frazione nanometrica molto estesa probabilmente dovuta all'elevata potenza rispetto alla granulometria della polvere trattata.

Sulla polvere di partenza e su quelle prodotte è stata effettuata anche una caratterizzazione chimico fisica mediante XRD.



La figura 31 mostra gli spettri XRD registrati sulle polveri SS316L -325meh e SS316L -100 mesh di partenza. La fase dominante è l'austenite, tuttavia l'analisi mostra la presenza più estesa della ferrite nella polvere -325 mesh.



Gli spettri registrati dopo test al plasma (fig. 32) mostrano in entrambi i casi la presenza delle due fasi, austenite e ferrite; nel SSPL1c si evidenzia la presenza di ossidi metallici; questi segnali sono probabilmente dovuti a fenomeni di ossidazione a carico della frazione nanometrica. L'ossidazione si verifica probabilmente durante la fase di raffreddamento: anche se l'impianto è lasciato sotto battente di azoto, la reattività delle polveri più sottili determina la formazione di uno strato di ossidi.

5 Conclusioni

Nella seconda annualità dell'Accordo di programma 2019-2021 WP3, e più precisamente nella linea di attività LA 3.5, si è realizzata la progettazione di dettaglio e la modifica dell'impianto prototipo basato sulla tecnologia del plasma termico a corrente continua (DC) installato presso le strutture ENEA del Centro Ricerche Portici. Tale annualità è stata purtroppo accompagnata dalla comparsa di un nuovo coronavirus che dal febbraio 2020 ha portato ad un periodo di Emergenza Sanitaria Nazionale COVID-19 con annesso l'avvicinarsi di diversi provvedimenti restrittivi che hanno limitato fortemente lo svolgimento delle attività sperimentali. Tutte le attività sperimentali previste, nonostante le enormi difficoltà, sono comunque state utilmente portate a termine.

La fase di progettazione e modifica ha visto una prefase di ricognizione presso i fornitori della componentistica e dei materiali esistenti, in termini di convergenza delle proprietà e dimensioni idonee a quelle richieste dalla specifica preliminare. La progettazione ed i costruttivi sono stati adeguati secondo quanto commercialmente disponibile in modo da ridurre le possibili difficoltà in fase di assemblaggio. Inoltre è stata condotta un'indagine tra le potenziali ditte candidate all'esecuzione dei lavori per verificare le potenzialità operative durante l'emergenza prima dell'affidamento del lavoro. Lo stesso tipo di approccio è stato adottato per l'acquisto delle apparecchiature previste, forni e setacciatrice, con definizione delle specifiche tecniche e preselezione delle ditte, scelta della procedura di gara e redazione della documentazione interna per la richiesta di offerta. Relativamente ai materiali, in base alla letteratura specializzata, ci si è approvvigionati di specifiche polveri di acciaio SS316L, mentre per l'allumina sono state utilizzate, in un primo tempo, scorte di magazzino disponibili, poi forniture gratuite di aziende del settore interessate alla sperimentazione. Su tali materiali sono stati formulati dei piani sperimentali; sull'allumina sono stati condotti dei test orientativi utilizzando l'impianto non modificato.

Dal primo set di prove condotte sul materiale ATAB, secondo i valori dei parametri investigati, si è potuto dedurre che la sferoidizzazione è sfavorita da una pressione della camera troppo bassa probabilmente a causa dell'allungamento della fiamma con perdita di densità energetica. Una configurazione con ugello torcia ad iniezione interna, bassi valori di gas di processo e bassi valori di carrier, ha dato i migliori risultati in termini di sferoidizzazione probabilmente per la buona penetrazione in fiamma dell'alimentato ed i relativi tempi di residenza necessari affinché il processo avvenga. Tale configurazione ha evidenziato però limiti dovuti a depositi su ugello torcia che in alcuni casi portavano al bloccaggio completo della fiamma del plasma.

La penetrazione all'interno della fiamma è risultata di fondamentale importanza. In questo anche la granulometria della polvere gioca un ruolo fondamentale per la scelta delle condizioni (es. portata carrier). Nel caso dell'allumina tabulare è stata rilevata una alimentazione disomogenea per le difficoltà incontrate nella macinazione e setacciatura. La scelta di una allumina già setacciata a monte dall'azienda fornitrice ha permesso di focalizzare meglio l'indagine sui parametri di processo e su come questi influenzavano il processo di sferoidizzazione. L'utilizzo, inoltre, di una configurazione di alimentazione esterna guidata, con ghiera che permette iniezione della polvere subito all'uscita della fiamma, consente alla polvere di penetrare nel punto più caldo della fiamma aumentandone anche il tempo di residenza. I risultati infatti raggiunti con questa configurazione in termini di sferoidizzazione sono stati nettamente superiori a quelli dei test precedenti (da ALPL20 ad ALPL22).

Tale configurazione è stata trasportata sull'impianto dopo modifica ed utilizzata per i test preliminari su polveri di acciaio SS316L. L'impianto è stato modificato secondo quanto progettato nella specifica tecnica. Serve però sottolineare che durante il collaudo è stato notato un progressivo surriscaldamento del reattore con relativa perdita di tenuta per dilatazione termica e danneggiamento delle guarnizioni isolanti. Per cui è risultato necessario apportare delle ulteriori modifiche del sistema per migliorare il raffreddamento del corpo centrale del reattore con l'aggiunta di alette di raffreddamento sulla calotta centrale e con la variazione del sistema di raffreddamento della camicia del corpo centrale, migliorando in questo modo il sistema di scambio termico. Queste modifiche hanno risolto i problemi di tenuta e surriscaldamento del reattore e permesso di eseguire i primi test su polvere metallica SS316L; anche in questo caso la scelta della granulometria è di fondamentale importanza nella determinazione dei parametri di processo. Una buona sferoidizzazione è stata ottenuta sia per il campione <100mesh (149micron) sia per quello <325mesh (<44micron). Resta sempre presente una parte non reagita e, per le frazioni più fini, una presenza di materiale nanometrico probabilmente dovuto a condizioni di processo non ottimali.

La seconda annualità ha visto quindi la realizzazione dell'upgrading dell'impianto e il set-up sperimentale raggiungendo incoraggianti risultati preliminari in termini di sferoidizzazione sull'acciaio SS316L; restano da affinare i parametri di processo per arrivare alla produzione di una polvere da utilizzare nel settore AM.

6 Bibliografia

1. D. V. Szabó, S. Schlabach, *Microwave Plasma Synthesis of Materials—From Physics and Chemistry to Nanoparticles: A Materials Scientist's Viewpoint*, *Inorganics* 2014, 2, 468-507; doi:10.3390/inorganics2030468
2. L. Mai, F. Mitschker, C. Bock, A. Niesen, E. Cifturek, D. Rogalla, J. Mickler, M. Erig, Z. Li, P. Awakowicz, K. Schierbaum, A. Dev, *From Precursor Chemistry to Gas Sensors: Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition Process Engineering for Zinc Oxide Layers from a Nonpyrophoric Zinc Precursor for Gas Barrier and Sensor Applications*, *Small* 2020, 16, 19070506
3. L. Ji, C. Wang, W. Wu, C. Tan, G. Wang, and X.M. Duan, *Spheroidization by Plasma Processing and Characterization of Stainless Steel Powder for 3D Printing*, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, 2017, 48, p 4831–4841. <https://doi.org/10.1007/s11661-017-4240-5>
4. N. G. Razumov, A.A. Popovich, Q. Wang, *Thermal plasma spheroidization of high-nitrogen stainless steel powder alloys synthesized by mechanical alloying*, *Metals and Materials International* (2018) 24:363–370

5. D. Zhen, C. Yongee, M. Chaoyang, *Effect of main operating parameters on Al₂O₃ spheroidization by radio frequency plasma system*, *Rare Metal Materials and Engineering*, 2017, 46(2): 0333-0338
6. V. Chaturvedi, P.V. Ananthapadmanabhan, Y. Chakravarthy, S. Bhandari, N. Tiwari, P. Avanasippan, A. Das, *Thermal plasma spheroidization of aluminum oxide and characterization of the spheroidized alumina powder*, *Ceramic International*, 2014, 40(6):8273-8278
7. D.R. Mash, N.E. Weare, and D.L. Walker, *Process Variables in Plasma- Jet Spraying*, *J. Met.*, Vol 13 (No. 7), 1961, p 473–478
8. H. Itagaki, K. Hanada, and S. Hirose, *Spherical Particles with and Without Attached Nanoparticles Formed by DC-arc Spheroidization of Irregularly Shaped Stainless-Steel Powder*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2020, 59, p SJJG01. <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ab8282>
9. C. Ma, L. Chen, C. Cao, and X. Li, *Nanoparticle-induced unusual melting and solidification behaviours of metals*, *Nature Communications* (2017), 8 (1), 14178
10. T. C. Lin, C. Cao, M. Sokoluk, L. Jiang, X. Wang, J. M. Schoenung, E. J. Lavernia, and X. Li, *Aluminium with dispersed nanoparticles by laser additive manufacturing*, *Nature Communications*, 2019, 10, 4124 (2019).
11. J. H. Martin, B. D. Yahata, J. M. Hundley, J. A. Mayer, T. A. Schaedler, and T. M. Pollcok, *3D printing of high-strength aluminium alloys*, *Nature*, 2017 549, 36-369 (2017).
12. M. Sokoluk, C. Cao, S. Pan, and X. Li, *Nanoparticle-enabled phase control for arc welding of unweldable aluminium alloy 7075*, 2019, *Nat. Commun.* 10, 98 (2019)
13. L.L. Shaw, D.I. Goberman, R. Ren, M. Gell, S. Jiang, Y. Wang, T.D. Xiao, P. Strutt, *The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions*, *Surf. Coat. Technol.*, 200, 130(1), (2000), 1–8.
14. Y. Zeng, S.W. Lee, C.X. Ding, *Plasma spray coatings indifferent nanosize alumina*, *Mater. Lett.*, 2002, 57(2). (2002), 495–501.
15. H. Chen, Y. Zeng, C. Ding, *Microstructural characterization of plasma- sprayed nanostructured zirconia powders and coatings*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23(3), (2003) 491–497.
16. L. Dubourg, R.S. Lima, C. Moreau, *Properties of alumina–titania coatings prepared by laser-assisted air plasma spraying*, *Surf. Coat. Technol.* 201(14) (2007) 6278–6284
17. C. Borriello, P. Iovane, S. Portofino, G. Rametta, L. Tammaro, S. Galvagno, *Recovering of Carbon Fiber from PPS and PEKK Composites and their Valorization by Ceramization Process of their Surface* *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS* 86 (2021)
18. P. Iovane, C. Borriello, S. Portofino, A. De Girolamo Del Mauro, G. Magnani, C. Minarini, S. Galvagno, *Thermal Plasma Synthesis of Zirconia Powder and Preparation of Premixed Ca-Doped Zirconia*, 39 (2019) 1397-141.

7 Abbreviazioni ed acronimi

Additive Manufacturing (AM)

Corrente continua (DC)

Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Analisi di diffrazione a raggi X (XRD)

Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)