

Ricerca di Sistema elettrico



**Sviluppo di materiali e componenti per applicazioni
nel campo dello scambio di calore da realizzare
mediante AM (LA3.1)**

Daniele Mirabile Gattia, Giuseppe Corallo, Luciano Pilloni,
Alessio Di Schiavi, Chiara Giuliani, Rita Mancini,
Giuseppe De Santis, Ugo De Angelis

SVILUPPO DI MATERIALI E COMPONENTI PER APPLICAZIONI NEL CAMPO DELLO SCAMBIO DI CALORE DA REALIZZARE MEDIANTE AM (LA3.1 - *Sviluppo di materiali e componenti per applicazioni nel campo dello scambio di calore da realizzare mediante AM*)

Daniele Mirabile Gattia, Giuseppe Corallo, Luciano Pilloni, Alessio Di Schiavi, Chiara Giuliani, Rita Mancini, Giuseppe De Santis, Ugo De Angelis (ENEA)

Giugno 2023

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione*

Progetto: *1.4 Materiali di frontiera per usi energetici*

Linea di attività: *LA 3.1*

Responsabile del Progetto: *Daniele Mirabile Gattia (ENEA)*

Responsabile del Work Package: *Daniele Mirabile Gattia (ENEA)*

Responsabile Linea di Attività: *ENEA*

Mese inizio previsto: *gennaio 2022*

Mese inizio effettivo: *gennaio 2022*

Mese fine previsto: *giugno 2023*

Mese fine effettivo: *giugno 2023*

Indice

1	RISULTATI ATTESI	3
2	RISULTATI OTTENUTI.....	4
3	PRODOTTI ATTESI.....	6
4	PRODOTTI SVILUPPATI	7
5	ANALISI DEGLI SCOSTAMENTI SU ATTIVITÀ E RISULTATI	8
6	SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE	9
7	DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	10
8	CONTRIBUTO DELLE EVENTUALI CONSULENZE ALLE ATTIVITÀ SOPRA DESCRITTE.....	24
9	PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE.....	25
10	EVENTI DI DISSEMINAZIONE	26

1 Risultati attesi

Gli obiettivi prefissati per le LA 3.1 sono:

- Progetto scambiatori con riduzione del peso di almeno il 20% rispetto al progetto del PTR precedente;
- Realizzazione mediante processi AM laser a letto di polvere di 2 scambiatori di calore con peso ridotto e prove su banco prova (perdite di carico e scambio termico);
- Progetto di uno scambiatore di calore da realizzare mediante processi EBM. In questo caso è previsto l'assemblaggio di alcuni componenti separati;
- Progettazione di una nuova lega ferritica con conducibilità superiore al doppio di quella dell'AISI 316 (13 W/mK), minore coefficiente di dilatazione termica e resistente alla corrosione in ambiente corrosivo alcalino;
- Realizzazione di campioni in materiale polimerico composito ad alta conducibilità (obiettivo a fine progetto conducibilità termica > 1 W/mK): prove preliminari.
- Redazione di un rapporto tecnico per LA con tutti i principali risultati sperimentali ottenuti.

1.1

2 Risultati ottenuti

2.1 Progettazione e realizzazione mediante processi AM laser a letto di polvere di 2 scambiatori di calore con peso ridotto e prove su banco prova (perdite di carico e scambio termico).

Sono stati progettati e realizzati due scambiatori di calore con una geometria modificata rispetto a quella utilizzata nel PTR precedente. Gli scambiatori presentano un peso inferiore del 20% rispetto a quelli precedenti. Gli scambiatori presentano una parete di separazione interna, tra lato caldo e lato freddo, differente: 1mm e 0.5 mm. Gli scambiatori sono stati testati per valutare le perdite di carico e lo scambio termico. Gli scambiatori, possono essere utilizzati all'interno di macchine ad assorbimento a ciclo acqua/ammoniaca che trovano a loro volta applicazione nel settore della refrigerazione e del condizionamento di ambienti, in impianti collegati a fonti di energia rinnovabile. Lo scambiatore può essere anche installato su caldaie domestiche con beneficio ottenibile in termini di efficienza di scambio termico. Le tecnologie additive consentono di personalizzare e ottimizzare le dimensioni dello scambiatore sulla base di una specifica richiesta tecnologica legata alle condizioni di esercizio.

2.2 Progetto di uno scambiatore di calore da realizzare mediante processi EBM. In questo caso è previsto l'assemblaggio di alcuni componenti separati.

E' stato fatto un progetto di massima di uno scambiatore idoneo ad essere realizzato mediante processi EBM. Lo scambiatore prevede in questo caso l'assemblaggio di più pezzi e l'utilizzo di guarnizioni. I benefici potenziali dati dalla possibilità di realizzare lo scambiatore mediante processi EBM sono legati alla velocità di deposizione dei processi EBM ($80 \text{ cm}^3/\text{h}$), oltre alla possibilità di realizzare forme difficilmente realizzabili mediante i processi convenzionali in particolare per alcuni materiali quali le leghe di titanio, che trovano applicazione in ambienti corrosivi quali le soluzioni acqua/ammoniaca.

2.3 Progettazione di una nuova lega ferritica con conducibilità termica superiore al doppio di quella dell'AISI 316 (13 W/mK), minore coefficiente di dilatazione termica e resistente alla corrosione in ambiente corrosivo alcalino.

Tra gli obiettivi della LA era prevista la progettazione di una nuova lega ferritica per l'utilizzo all'interno di macchine ad assorbimento a ciclo acqua ammoniaca. Sono state redatte due specifiche di lega per la successiva produzione: una verrà ottenuta sia da fuso che in forma di polvere, per la successiva produzione di scambiatori di calore, l'altra in forma di polvere per verificarne le caratteristiche meccaniche. La lega ferritica verrà utilizzata per la realizzazione di scambiatori di calore per macchine ad assorbimento. Non esistono attualmente in commercio e non sono riportati in letteratura scambiatori di calore realizzati con leghe similari.

2.4 Realizzazione di campioni in materiale polimerico composito ad alta conducibilità termica (obiettivo a fine progetto conducibilità termica $> 1 \text{ W/mK}$): prove preliminari.

Sono state effettuate delle prove preliminari di preparazione di compositi ottenuti mediante la dispersione di cariche a elevata conducibilità termica all'interno di resine per processi di tipo SLA, DLP. In questa prima parte dell'attività è stata utilizzata come carica la grafite in polvere e il successivo trattamento di polimerizzazione è stato effettuato in forno con illuminazione a LED UV a 405 nm. Sono state effettuate misure di conducibilità termica e un confronto con materiale polimerico termoplastico anche questo caricato. Questa presenta dei vantaggi in termini di incremento della conducibilità termica e disperdibilità

all'interno della resina. L'utilizzo della grafite porta a una modifica dello spettro di assorbimento della miscela resina/carica.

2.5 Redazione di un rapporto tecnico per LA con tutti i principali risultati sperimentali ottenuti.

E' stato redatto il presente rapporto dal titolo "Sviluppo di materiali e componenti per applicazioni nel campo dello scambio di calore da realizzare mediante AM" dove sono descritte le attività sperimentali e i principali risultati ottenuti.

3 Prodotti attesi

- 3.1 *2 scambiatori di calore con peso ridotto e prove su banco prova (perdite di carico e scambio termico): sono stati realizzati;*
- 3.2 *Campioni da prove preliminari dispersioni delle cariche nelle resine per processi SLA, con conducibilità superiore a quella della resina di partenza (0.2 W/mK)*

4 Prodotti sviluppati

4.1 2 scambiatori di calore con peso ridotto e prove su banco prova (perdite di carico e scambio termico): sono stati realizzati;

Come già riportato sono stati realizzati, previa progettazione, due scambiatori di calore con peso ridotto (riduzione > del 20%) rispetto a quelli realizzati nel PTR precedente, sfruttando le potenzialità dei processi additivi. Gli stessi scambiatori sono stati testati sul banco prova per le misure delle perdite di carico e di scambio termico.

4.2 Campioni da prove preliminari dispersioni delle cariche nelle resine per processi SLA, con conducibilità superiore a quella della resina di partenza (0.2 W/mK)

Sono stati realizzati diversi campioni di prova con diversi approcci di deposizione, per valutare la disperdibilità della carica nella resina e la polimerizzazione del composito in condizioni analoghe a quelle di una stampante 3D di tipo SLA o DLP. Sono stati preparati campioni di resina caricata con particelle di grafite quali hanno dimostrato un notevole incremento della conducibilità termica rispetto alla resina di partenza (> 0.2 W/mK). Sono stati realizzati inoltre dei campioni di materiale termoplastico caricato con grafite come riferimento.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Le attività sperimentali della LA 3.1 non presentano scostamenti rispetto a quanto previsto nella proposta e non sono individuabili criticità rispetto a quanto previsto nel piano di rischio. L'attività ha visto inizialmente, nel caso dei materiali compositi, alcune difficoltà nella messa a punto di una tecnica di dispersione della carica all'interno della resina e della tecnica di deposizione per la simulazione del processo di stampa. Queste difficoltà sono state superate con la realizzazione di diversi provini che hanno permesso la realizzazione di misure di conducibilità termica.

6 Sintesi delle attività svolte

L'attività sperimentale condotta durante questi 18 mesi ha permesso di raggiungere gli obiettivi prefissati:

- Progettazione e realizzazione mediante processi AM laser a letto di polvere di 2 scambiatori di calore con peso ridotto e prove su banco prova (perdite di carico e scambio termico);
- Progetto di uno scambiatore di calore da realizzare mediante processi EBM. In questo caso è previsto l'assemblaggio di alcuni componenti separati (2 versioni proposte);
- Progettazione di una nuova lega ferritica con conducibilità superiore al doppio di quella dell'AISI 316 (13 W/mK), minore coefficiente di dilatazione termica e resistente alla corrosione in ambiente corrosivo alcalino (2 specifiche di lega proposte);
- Realizzazione di campioni in materiale polimerico composito ad alta conducibilità (obiettivo a fine progetto conducibilità termica > 1 W/mK): prove preliminari (realizzati campioni con grafite e misure di conducibilità termica);

L'attività si conclude con la redazione del presente report e alcune premesse per l'attività futura riportate nel presente report.

7 Dettaglio delle attività svolte

L'attività del precedente PTR ha portato alla realizzazione di scambiatori di calore in materiale polimerico, resine acriliche, e in lega metallica, acciaio inox AISI 316. L'attività prevedeva la progettazione di scambiatori di calore per macchine ad assorbimento a ciclo acqua ammoniacca. Queste macchine vengono utilizzate nel settore della climatizzazione sia in ambito domestico che industriale.

In passato in ENEA sono state progettate e realizzate delle macchine ad assorbimento, con potenza di 18 kW, basate sul ciclo acqua ammoniacca [1]. Durante questa attività oltre al progetto della macchina era stato realizzato anche un prototipo di scambiatore di calore realizzato mediante saldobrasatura di piastre pre-forate in acciaio al carbonio. L'attività svolta all'interno del PTR era incentrata sulla realizzazione di uno scambiatore di calore per l'installazione in queste macchine, ma con un utilizzo potenziale all'interno di macchine a ciclo acqua/ammoniaca, quali quelle per il condizionamento, o che utilizzino ammoniacca come fluido di processo [2].

Gli scambiatori di tipo compatto, a piastre, presenti in commercio vengono realizzati principalmente o mediante saldobrasatura o mediante il processo di "diffusion bonding". Nel primo caso in genere delle piastre di acciaio inox vengono impilate inserendo tra l'una e l'altra una pasta saldobrasante, in genere contenente rame e nichel. Questo tipo di paste saldobrasanti consentono un buon risultato in termini di tenuta degli scambiatori, ma non li rende idonei a ambienti alcalini corrosivi, in particolare dove è presente ammoniacca. Gli elementi rame e nichel formano, in presenza di questo composto, dei complessi. Questo fenomeno è inoltre accelerato dalle temperature alle quali gli scambiatori vengono sottoposti, fino a circa 150°C e alle pressioni di esercizio. Inoltre in una macchina ad assorbimento, il ciclo della soluzione acqua/ammoniaca prevede delle condizioni della miscela estremamente variabili, con condizioni nei quali la miscela è ricca in ammoniacca e altri nei quali è più povera. Gli scambiatori realizzati mediante diffusion bonding invece vengono anche loro realizzati impilando delle piastre in acciaio inox con interposta una pasta di composizione simile a quella della piastra ma con un maggiore contenuto di Si per ridurre la temperatura di fusione. Il trattamento termico consente di portare a fusione la pasta e di accelerare i fenomeni di diffusione che consentono la giunzione delle piastre. Questo processo consente di avere uno scambiatore interamente in acciaio inox. I trattamenti termici che vengono effettuati sia nel caso delle saldobrasature che dei processi di diffusion bonding sono processi a elevate temperature (superiori a 1000°C) e per diverse decine di ore. Inoltre è prevista una fase di assemblaggio delle piastre e di stesura della pasta che richiede particolare accortezza per evitare la presenza di difetti che potrebbero portare a perdite dei fluidi utilizzati nel processo [3].

Nel presente PTR 2022-2024, verrà prodotta una composizione ottimizzata della lega, sia mediante processo di fusione a induzione in vuoto (VIM, Vacuum Induction Melting) che mediante gas atomizzazione, in quantità dell'ordine della decina di kg, per studiarne le caratteristiche termiche e meccaniche e per realizzare, mediante processi additivi, gli scambiatori di calore per le macchine ad assorbimento. L'attività sperimentale ha previsto quindi lo studio di diverse composizioni effettuato con software di modellazione termodinamica al fine di definire una specifica da richiedere ai fornitori.

A partire dagli scambiatori realizzati in materiale polimerico, l'attività ha previsto inoltre uno studio preliminare volto alla realizzazione di materiali compositi a elevata conducibilità termica per la stampa mediante processi di tipo SLA e DLP. Questi processi prevedono l'utilizzo di resine acriliche che vengono polimerizzate mediante un laser o la luce di un proiettore con lunghezza d'onda in genere di 405nm o 375 nm. L'attività ha previsto alcune prove di deposizione e di polimerizzazione di resine commerciali caricate

[1] Report RdS/2011/PR_3.4/1 G.Corallo, A. Franchi, "Realizzazione di un prototipo reversibile di macchina ad assorbimento da 18 kW con alimentazione ad acqua calda da adibire al solar cooling and heating e prove sperimentali preliminari", (2011)

[2] D. Mirabile Gattia, G. Corallo, L. Pilloni, Report RdS/PTR2021/233

[3] Nicholas M.G. Joining processes: Introduction to Brazing and Diffusion Bonding, Kluwer Academic, 1998

con diverse concentrazioni di particelle di materiali ad elevata conducibilità termica. Le tecnologie SLA e DLP si rendono particolarmente interessanti per la realizzazione di scambiatori di calore che possono essere realizzati in un unico blocco, anche di notevoli dimensioni, per l'utilizzo con liquidi corrosivi e carichi termici limitati.

Sulla base dei risultati ottenuti nel PTR precedente è stato progettato uno scambiatore di calore alleggerito con un peso inferiore a più del 20% rispetto a quello precedente, modificandone la geometria a parità di comportamento termofluidodinamico. Gli scambiatori sono stati realizzati mediante processo DMLS, Direct Metal Laser Melting, a letto di polvere in un unico blocco, ovvero non richiedono, per la loro produzione l'assemblaggio di componenti. L'attività dimostra l'enorme potenzialità dei processi additivi per la produzione di componenti funzionali e alleggeriti. Sono stati eseguiti i test del comportamento termofluidodinamico su un banco prova dedicato a prove su scambiatori di calore.

Il processo di stampa 3D per metalli a letto di polvere a fusione mediante fascio di elettroni, EBM (Electron Beam Melting), è un processo ad elevata produttività, circa pari a 80cm³/h. E' un processo pulito perché avviene in vuoto e permette di produrre componenti con un basso tenore di tensioni residue, perché la temperatura sul piatto di stampa viene mantenuta, mediante l'utilizzo dello stesso fascio di elettroni, a circa 700 °C durante la stampa. Uno degli aspetti negativi di questo processo è legato alla rimozione della polvere dai canali interni e alla rugosità superficiale dei componenti. La realizzazione di scambiatori che presentano una geometria interna particolarmente convoluta rende difficile, se non impossibile, la rimozione della polvere dal componente. Considerando quindi vantaggi e svantaggi della tecnologia è stato progettato uno scambiatore a spirale a pareti lisce che potrà essere realizzato mediante EBM. E' stata inoltre proposta una variante dello stesso a pareti ondulate. In questo caso è previsto l'assemblaggio di almeno due componenti. Il progetto preliminare è pensato al fine di realizzare in lega di titanio un prototipo che possa essere testato su banco prova nel prosieguo dell'attività.

7.1 Scambiatori di calore alleggeriti

In Figura 1 sono visibili i due scambiatori realizzati mediante additive manufacturing utilizzando il processo a letto di polvere DMLS, con una macchina EOSINT M280 della EOS [4]. La macchina ha un laser Yb in fibra da 400 W, con lunghezza d'onda 1060-1100 nm, e un massimo consumo energetico di 5.5 kW, comprensivo del consumo del sistema di raffreddamento. Per la stampa viene utilizzato un flusso laminare di gas inerte (Ar), parallelo al piano di stampa. La temperatura massima della piattaforma di stampa è 200° C. La velocità massima di passata del fascio è pari a 7000 mm/s, anche se in genere non si superano i 2000 m/s. Il diametro del fascio è variabile tra 100 e 500 µm. Lo strato più fine depositabile è pari a 20 µm. Le polveri utilizzate hanno dimensioni comprese tra 15 e 45 µm.

L'azienda produttrice consiglia una dimensione minima delle pareti di un componente pari a 0.3-0.4 mm. In Tabella 1 sono riportate le caratteristiche meccaniche della lega 316L stampata mediante processo DMLS [5].

Tabella 1: caratteristiche meccaniche della lega 316L stampate mediante processo DMLS

	Direzione orizzontale (xy)	Direzione verticale (z)
Carico di rottura	640±50 MPa	540±55 MPa
Carico di snervamento (Rp0.2)	530±60 MPa	470±90 MPa
Modulo di Young	185 GPa	180 GPa
Allungamento a rottura	40±15%	50±20%
Durezza	89 HRB	

[4] Presso l'azienda 3D Metal Srl [<https://3dmetal.it/>]

[5] EOS StainlessSteel 316L, Material data sheet, EOS GmbH - Electro Optical Systems

Gli scambiatori presentano una struttura a nido d'ape sulle due pareti esterne ed è stato rimosso il materiale nelle zone tra i bocchelli dove non avviene il passaggio dei fluidi.



Figura 1: scambiatore di calore alleggerito realizzato mediante additive manufacturing in un unico blocco

Gli scambiatori hanno una geometria interna simile come rappresentato in Figura 2. La differenza tra i due scambiatori è la parete interna di separazione dei due canali: 0.5 mm e 1 mm.

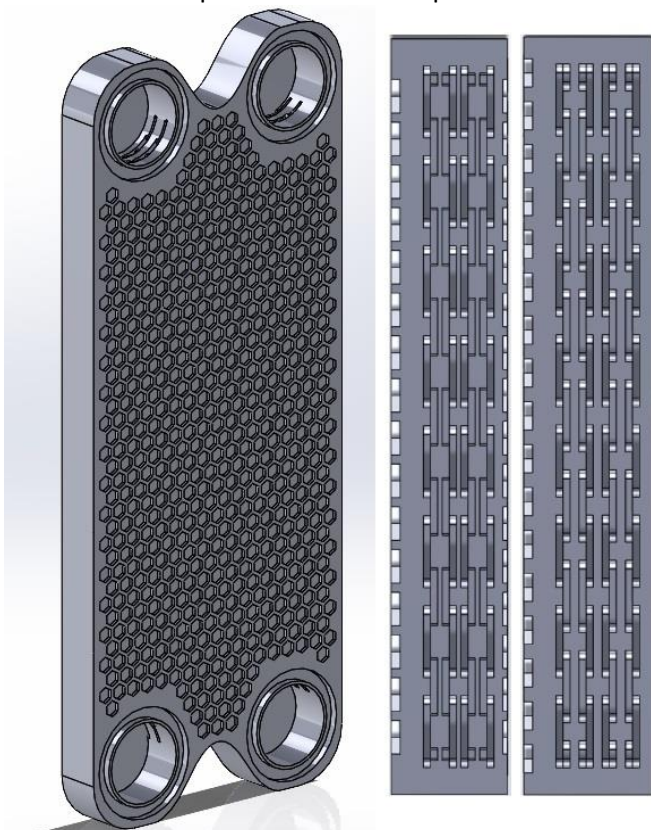


Figura 2: immagine del progetto CAD dello scambiatore alleggerito e sezione trasversale

In Tabella 2 sono riportati i dati dimensionali degli scambiatori realizzati.

Tabella 2: dati dimensionali degli scambiatori alleggeriti realizzati mediante DMLS

	Tipo 0,5	Tipo 1	u.m.
numero canali	2	2	#
altezza	208	208	mm
larghezza	84	84	mm
spessore	13	14,5	mm
Spessore parete separatrice	0,5	1	mm
interasse bocchelli	50	50	mm
Tipologia bocchelli	1/2 " gas	1/2 " gas	

Gli scambiatori sono stati testati su un banco prova realizzato per testare il loro comportamento termofluidodinamico. I canali sono collegati rispettivamente a un sistema di riscaldamento/refrigerazione Lauda VC 5000 e a una linea di acqua a temperatura costante intorno ai 17°C. I due canali sono collegati in modo da avere i flussi in controcorrente. Gli ingressi e le uscite dei due scambiatori sono stati collegati mediante l'utilizzo di due piastre di accoppiamento opportunamente progettate. Mediante quattro Pt100 è possibile misurare le temperature in ingresso e in uscita nei due canali e due trasduttori consentono di misurare le perdite di carico.

Nella Tabella 3 sono riportati i risultati delle misure di scambio termico effettuate.

Tabella 3: punti sperimentali stazionari misurati sul banco prova

T set (°C)	Uds (kW/m ² °C)	Re1	Re2	Pr1	Pr2	Tin1 (°C)	Tout1 (°C)	Tin2 (°C)	Tout2 (°C)	Potenza scambiata (kW)
5	5,93	1517,551	1921,033	10,0	7,7	5,42	8,54	17,53	14,43	2,17
10	6,04	1697,356	1955,348	8,8	7,6	10,49	12,35	17,60	15,75	1,29
15	5,98	1890,692	1983,907	7,8	7,5	15,41	16,02	17,64	17,07	0,40
20	6,61	2088,749	2015,459	7,0	7,3	20,33	19,64	17,67	18,42	0,52
25	6,59	2300,171	2049,798	6,2	7,2	25,34	23,30	17,76	19,88	1,48
30	6,68	2515,567	2093,735	5,6	7,0	30,28	26,84	17,81	21,30	2,45
35	6,77	2745,075	2130,065	5,1	6,9	35,23	30,35	17,84	22,77	3,44
40	6,83	2870,371	2148,258	4,8	6,8	37,74	32,12	17,87	23,53	3,96

dove: Uds=coefficiente di scambio termico globale; Re=numero di Reynolds; Pr=numero di Prandtl; 1 e 2 sono rispettivamente il canale primario e secondario.

Mediante i processi di additive manufacturing è stato possibile quindi modificare ulteriormente la geometria degli scambiatori ottenendo una riduzione del peso, rispetto a quello di partenza, del 29%, superiore rispetto al valore atteso.

7.2 Sviluppo di una lega ferritica per la realizzazione di scambiatori di calore mediante tecnologie additive

La lega è progettata per un'applicazione specifica e attualmente non è in commercio. Il materiale di riferimento è l'AISI 316. In un'ottica di riduzione dell'utilizzo delle risorse critiche, nella composizione non è presente il Ni, il quale subisce fluttuazioni di costo legate alle instabilità geopolitiche: al momento attuale ha un costo superiore al doppio rispetto a quello del 2020 (nel 2022 ha superato il triplo) (vedi Figura 3).

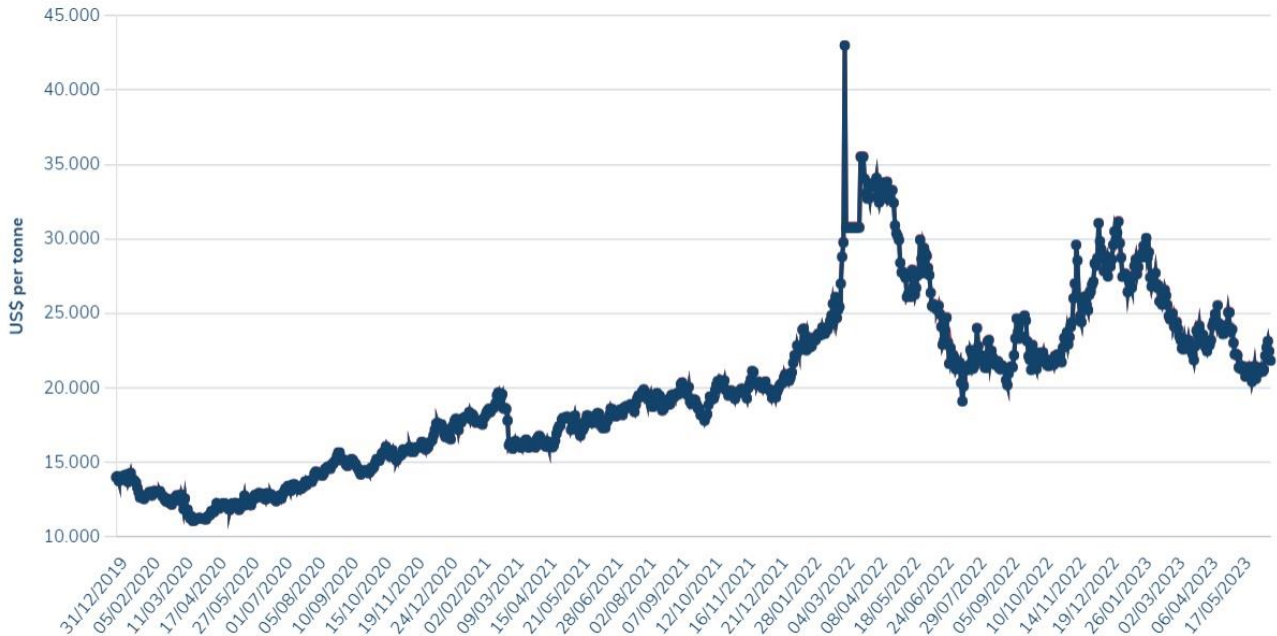


Figura 3: costo del nichel dal 2020 a giugno 2023 (fonte London Metal Exchange)

Nel seguito è riportata la composizione chimica della lega prodotta (in % in peso):

Tabella 4: composizione lega ferritica prodotta

Cr	Ti	P	C	S	O	N	Fe
14,3	2,37	0,005	0,01	0,002	0,004	0,003	83,306

La lega ha una conducibilità termica superiore al doppio di quella dell'AISI 316 (circa 30 W/mK) e un coefficiente di dilatazione termica inferiore (1.07×10^{-5}). L'attività prevede la produzione della lega in forma di polvere per processi AM a letto di polvere, anche questa non in commercio al momento.

Sono state effettuate delle simulazioni con il software di simulazione termodinamica *Thermocalc*[®]. Di seguito vengono riportati i risultati dell'analisi del comportamento termodinamico (Design of Experiments) ottenuti effettuando le simulazioni, utilizzando il database Thermocal-TCFe7, per composizioni nell'intervallo 14.5-16% di Cr e 1-4% di Ti, al fine di affinare la composizione della lega.

Di seguito viene riportata la Tabella 5 delle varianti di composizioni chimiche oggetto dello studio mediante software di simulazione termodinamica.

Tabella 5: varianti di composizione di lega ferritica studiate

	Cr	Ti	P	C	S	O	N	Fe
VAR1	14,5	2,5	0,005	0,01	0,002	0,002	0,002	82,979
VAR2	14,5	2	0,005	0,01	0,002	0,002	0,002	83,479
VAR3	14,5	1,5	0,005	0,01	0,002	0,002	0,002	83,979

VAR4	14,5	1	0,005	0,01	0,002	0,002	0,002	84,479
VAR5	15	2,5	0,005	0,01	0,002	0,002	0,002	82,479
VAR6	15	2	0,005	0,01	0,002	0,002	0,002	82,979
VAR7	15	1,5	0,005	0,01	0,002	0,002	0,002	83,479
VAR8	15	1	0,005	0,01	0,002	0,002	0,002	83,979
VAR9	15,5	2,5	0,005	0,01	0,002	0,002	0,002	81,979
VAR10	15,5	2	0,005	0,01	0,002	0,002	0,002	82,479
VAR11	15,5	1,5	0,005	0,01	0,002	0,002	0,002	82,979
VAR12	15,5	1	0,005	0,01	0,002	0,002	0,002	83,479
VAR13	16	2,5	0,005	0,01	0,002	0,002	0,002	81,479
VAR14	16	2	0,005	0,01	0,002	0,002	0,002	81,979
VAR15	16	1,5	0,005	0,01	0,002	0,002	0,002	82,479
VAR16	16	1	0,005	0,01	0,002	0,002	0,002	82,979

Di seguito sono riportati alcuni grafici termodinamici relativi ad alcune delle composizioni oggetto dello studio (Figura 4-Figura 10).

2024.03.08.18.09.45

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Cr = 14.5, Mass percent Ti = 2.5, Mass percent C = 0.01, Mass percent N = 0.003, Mass percent O = 0.004, Mass percent S = 0.002, Mass percent P = 0.005

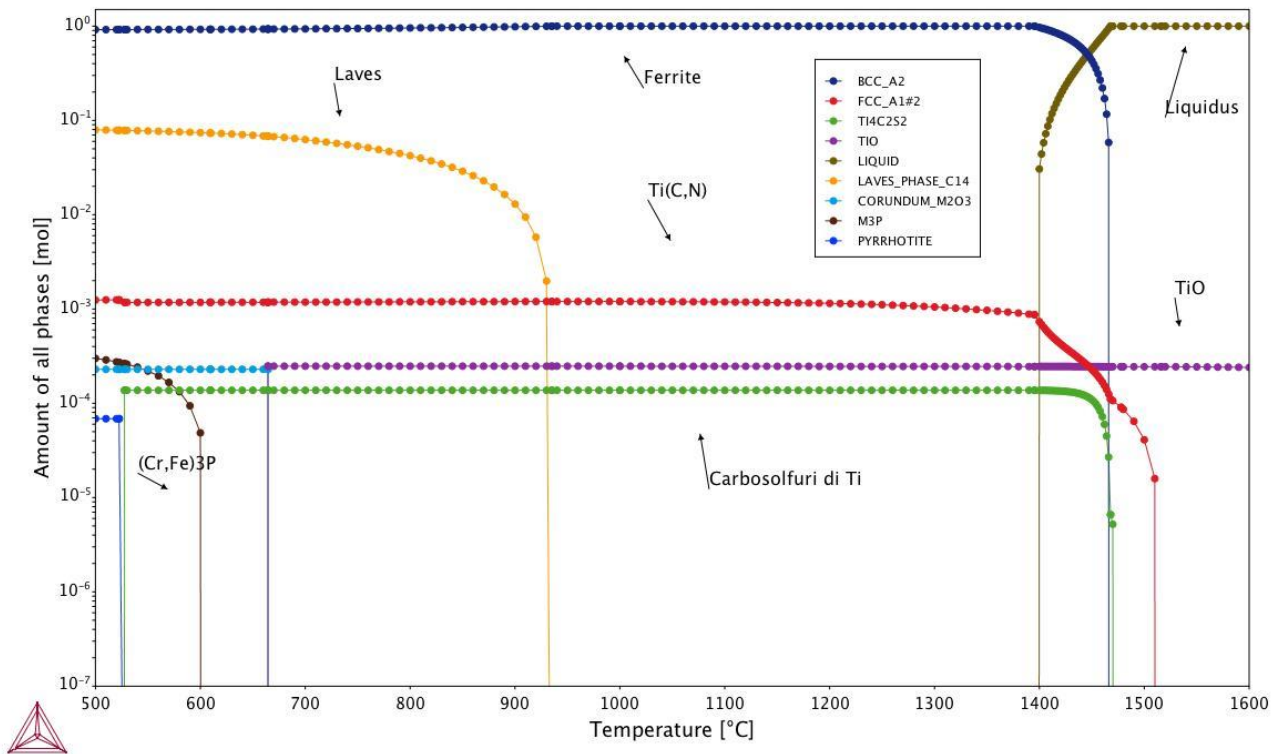


Figura 4: Andamento termodinamico della precipitazione della VAR1

2024.03.08.18.33.53

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Ti = 1.0, Mass percent Cr = 14.5, Mass percent C = 0.01, Mass percent N = 0.003, Mass percent O = 0.004, Mass percent P = 0.005, Mass percent S = 0.002

2024.03.08.18.31.31

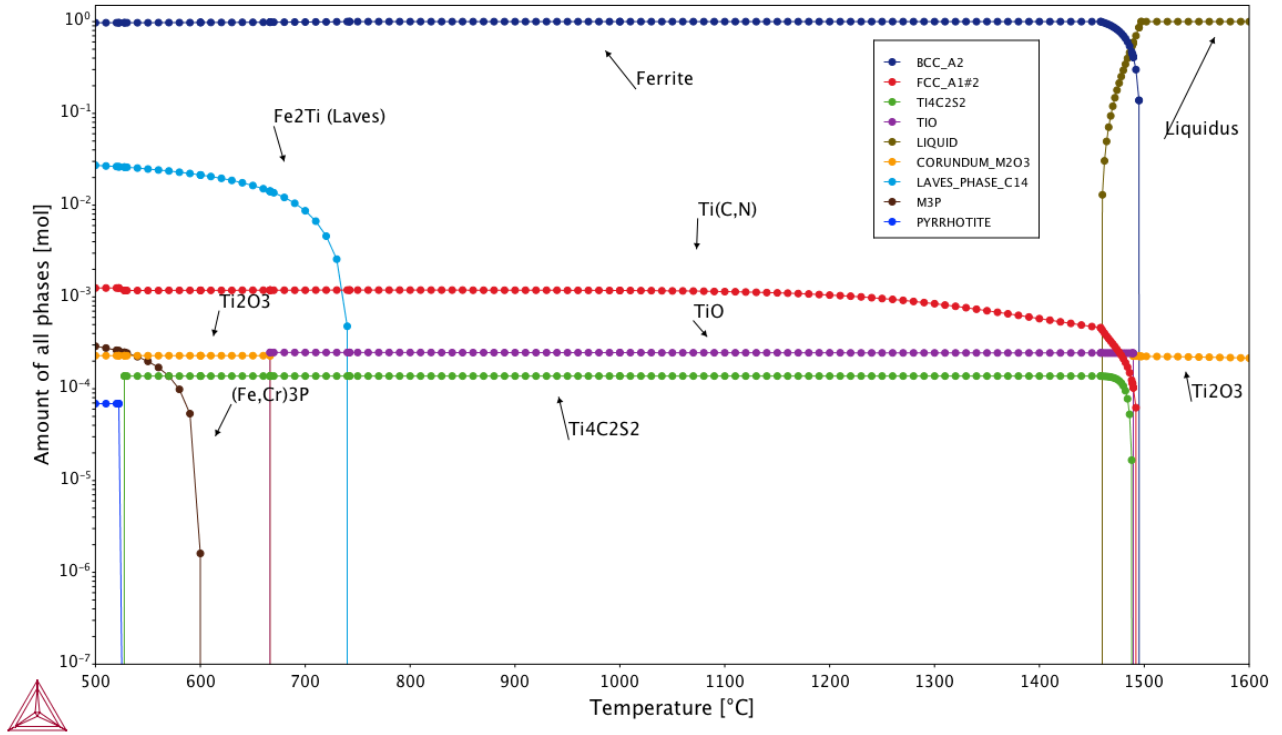


Figura 5: Andamento termodinamico della precipitazione della VAR4

2024.03.08.18.37.07

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Ti = 2.5, Mass percent Cr = 15.0, Mass percent C = 0.01, Mass percent N = 0.003, Mass percent O = 0.004, Mass percent P = 0.005, Mass percent S = 0.002

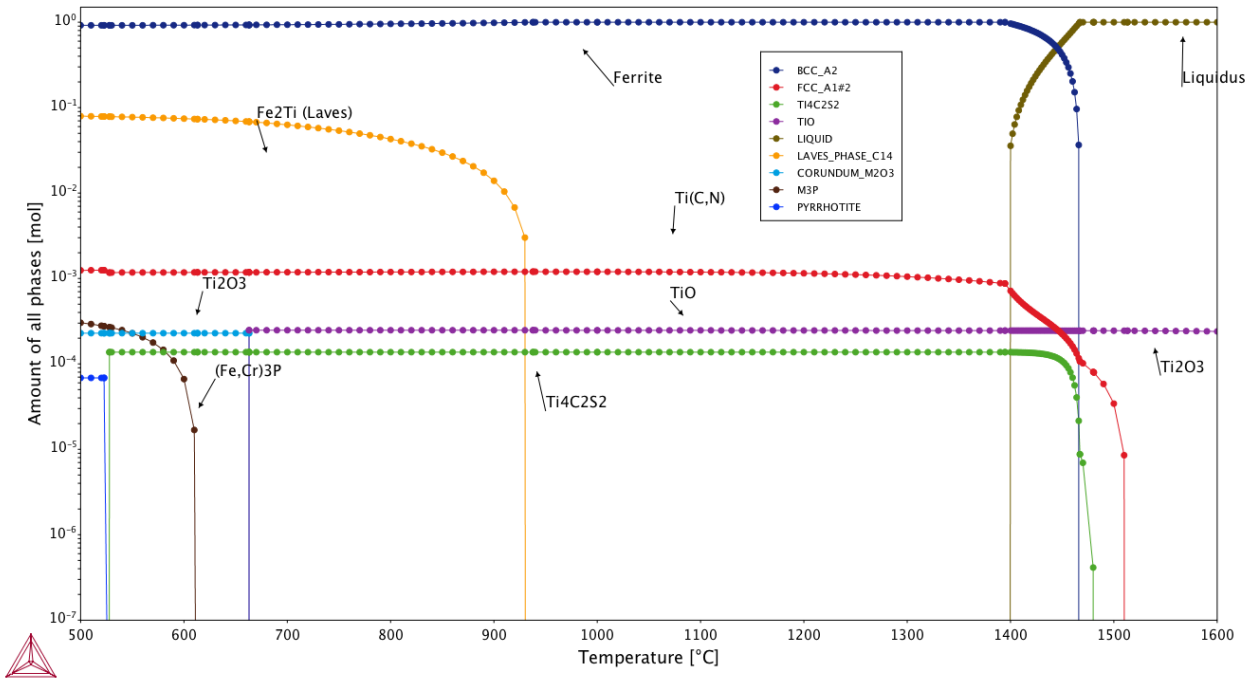


Figura 6: Andamento termodinamico della precipitazione della VAR5

2024.03.08.18.39.58

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Ti = 1.0, Mass percent Cr = 15.0, Mass percent C = 0.01, Mass percent N = 0.003, Mass percent O = 0.004, Mass percent P = 0.005, Mass percent S = 0.002

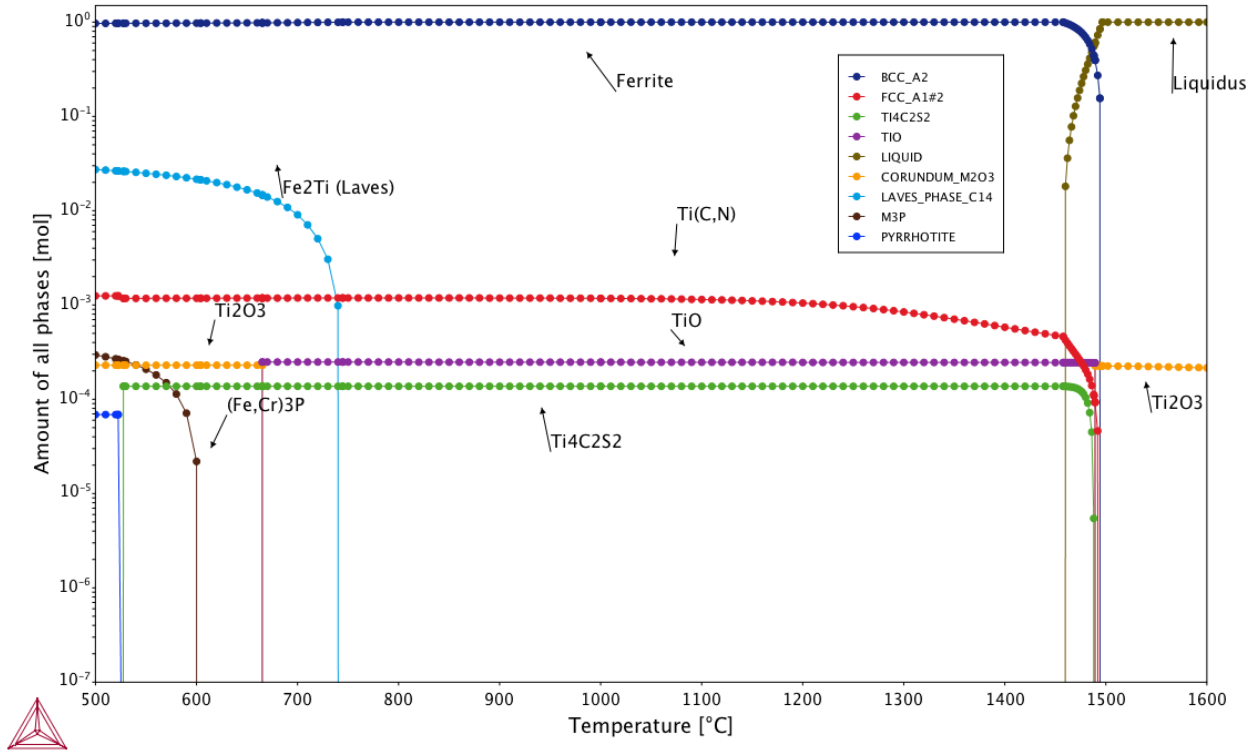


Figura 7: Andamento termodinamico della precipitazione della VAR8

2024.03.08.18.44.18

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Ti = 1.0, Mass percent Cr = 15.5, Mass percent C = 0.01, Mass percent N = 0.003, Mass percent O = 0.004, Mass percent P = 0.005, Mass percent S = 0.002

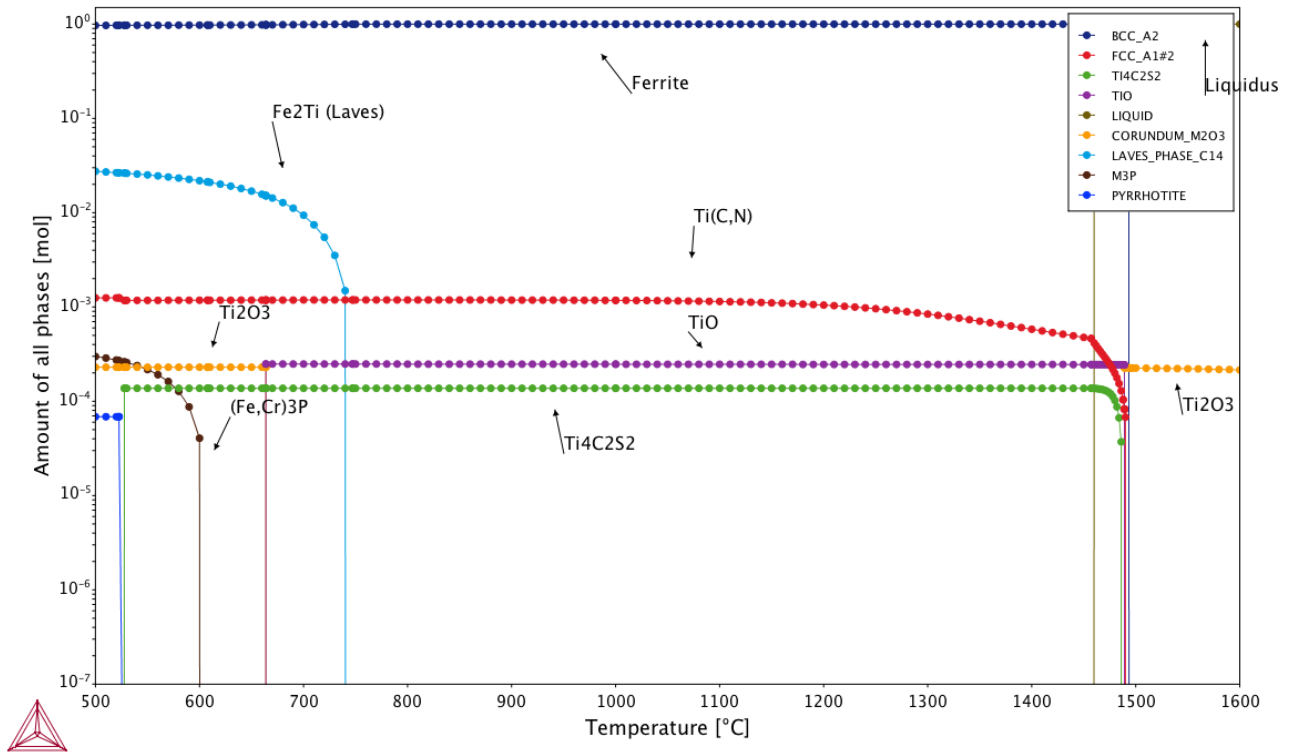


Figura 8: Andamento termodinamico della precipitazione della VAR12

2024.03.08.18.46.38

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Ti = 2.5, Mass percent Cr = 16.0, Mass percent C = 0.01, Mass percent N = 0.003, Mass percent O = 0.004, Mass percent P = 0.005, Mass percent S = 0.002

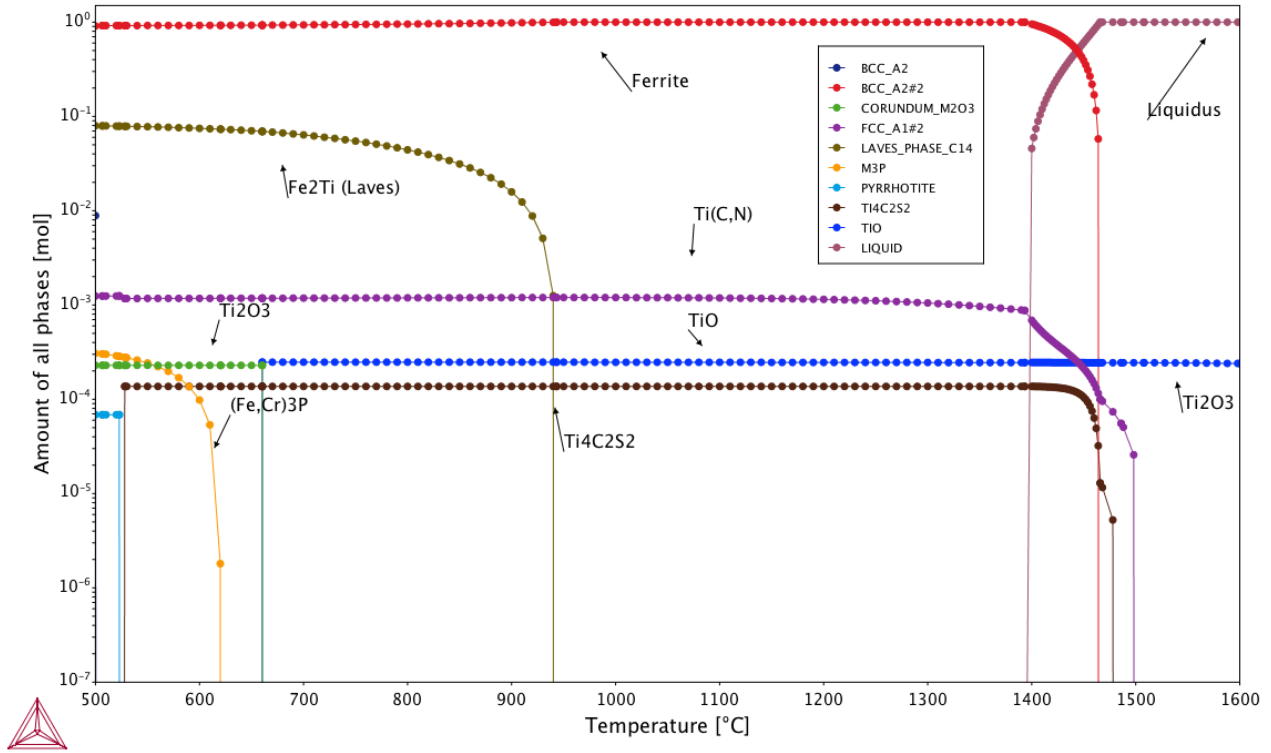


Figura 9: Andamento termodinamico della precipitazione della VAR13

2024.03.08.18.49.26

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Ti = 1.0, Mass percent Cr = 16.0, Mass percent C = 0.01, Mass percent N = 0.003, Mass percent O = 0.004, Mass percent P = 0.005, Mass percent S = 0.002

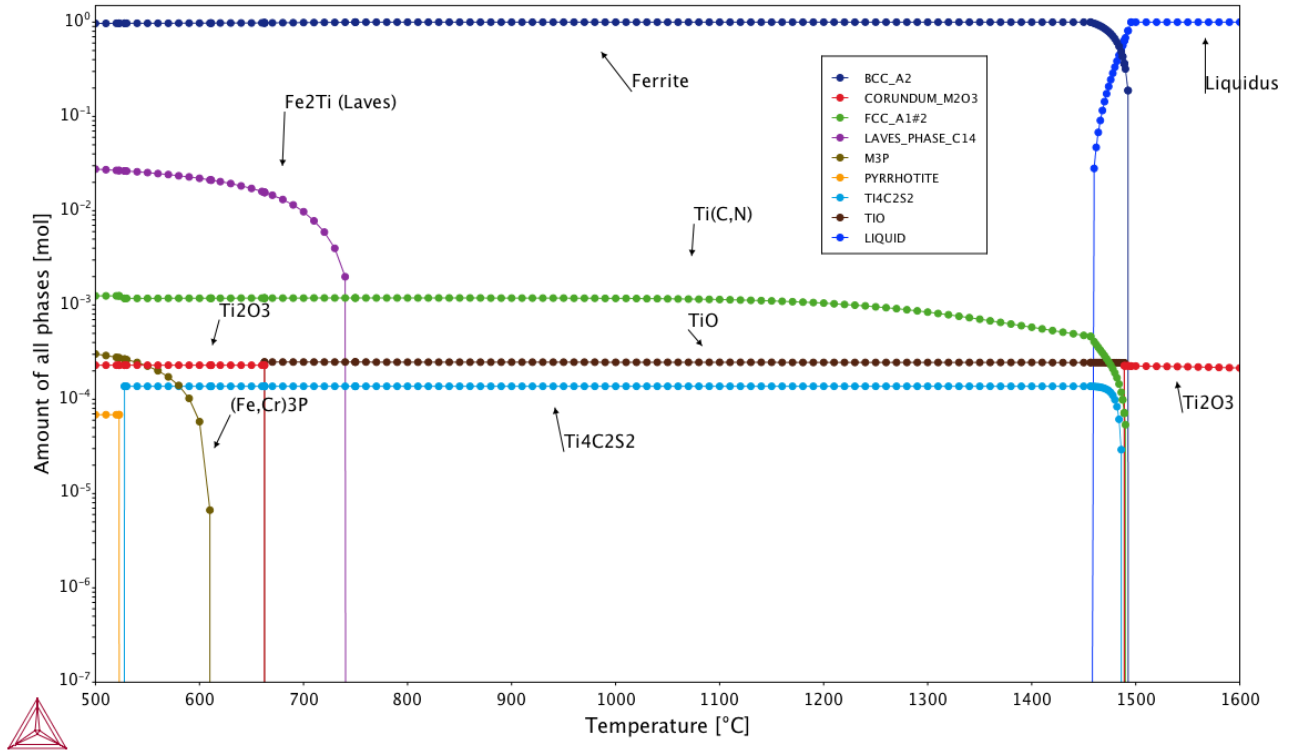


Figura 10: Andamento termodinamico della precipitazione della VAR16

Nella Tabella 6 sono riportate le temperature di dissoluzione delle fasi di Laves e le loro concentrazioni alla temperatura di 600°C ottenute mediante le simulazioni con ThermoCal 5[®] (Database TCFE7).

Tabella 6: temperature di dissoluzione delle fasi di Laves e loro concentrazione a 600°C

	Tform (°C)	Fraz mol
VAR1	930	0,074
VAR2	880	0,058
VAR3	810	0,041
VAR4	738	0,022
VAR5	930	0,076
VAR6	880	0,057
VAR7	821	0,039
VAR8	740	0,022
VAR9	940	0,075
VAR10	880	0,057
VAR11	820	0,04
VAR12	740	0,022
VAR13	940	0,075
VAR14	881	0,058
VAR15	820	0,04
VAR16	739	0,022

Dallo studio effettuato si può affermare che:

- L'aumento del Cr non incide particolarmente sulle temperature di formazione delle fasi di Laves del tipo Fe₂Ti;
- Nella Tabella 6 non vengono riportate le temperature di formazione degli ossidi di Titanio, dei Carbosolfuri di Titanio e dei Nitruri di Titanio che, naturalmente, almeno per i carbosolfuri e i nitruri, cambiano con il variare della concentrazione di Ti. Inoltre alle concentrazioni più basse, la loro formazione avviene in presenza di materiale fuso e devono quindi considerarsi come inclusioni non eliminabili;
- Le fasi che si sviluppano a bassa temperatura (intorno ai 650 °C) non sono rilevanti per due motivi. Il primo è che loro frazione molare è di due ordini di grandezza inferiore alla fase principale di interesse (fase di Laves); il secondo motivo è legato alla temperatura di lavoro del materiale (temperatura massima prevista 150°C) una volta solubilizzato o trattato stress-relieved, la loro formazione richiederebbe tempi infiniti, visto che la precipitazione avviene per fenomeni diffusivi e che i coefficienti di diffusione alle temperature di funzionamento sono estremamente bassi.

Al fine di avere una seconda composizione da valutare, si ritiene di abbassare il contenuto di Ti dell'1% e di aumentare il contenuto di Cr del 2% (variando le concentrazioni atomiche della stessa quantità) (**VAR15**).

In questo caso, la temperatura di formazione delle fasi di Laves passa dai 930°C della VAR1 (lega già prodotta) a 820°C della VAR15 e la frazione molare delle fasi di Laves passa dal 7,4% della VAR1 A 4% della VAR15, consentendo di abbassare la temperatura post-processing di solubilizzazione o di stress relieving. Questo è particolarmente importante per gli acciai ferritici o ferritico-martensitici visto che, se troppo induriti, a differenza degli acciai austenitici, possono manifestare fenomeni di infragilimento ad urto a temperatura ambiente.

7.3 Sviluppo di compositi a elevata conducibilità termica

Gli scambiatori di calore in materiale polimerico trovano largo interesse sia a livello scientifico che tecnologico [6]. L'utilizzo di materiali compositi può implementare il numero di applicazioni di questi componenti. I compositi consentono infatti di ottenere componenti funzionali, anche miniaturizzati, con peso ridotto rispetto al corrispondente in metallo. La densità dei materiali polimerici e in particolare delle resine utilizzate per processi SLA o DLP è compresa tra 1.15 g/cm^3 e 1.25 g/cm^3 . La stampa di queste resine avviene mediante la polimerizzazione di un iniziatore radicalico, attivata da una radiazione UV, in genere a 375 o 405 nm, per strati di dimensione tra i 25 e i 100 μm . Sono presenti in commercio diverse tipologie di resine, anche caricate con particelle, quali quelle di vetro. Non sono però ancora presenti resine con elevata conducibilità termica, che in genere si attesta intorno a 0.2 W/mK . In Figura 11 è visibile uno scambiatore di calore realizzato in ENEA mediante processo SLA, di dimensioni analoghe a quelli realizzati in metallo ma con 7 canali per fluido caldo e altrettanti per il fluido freddo.

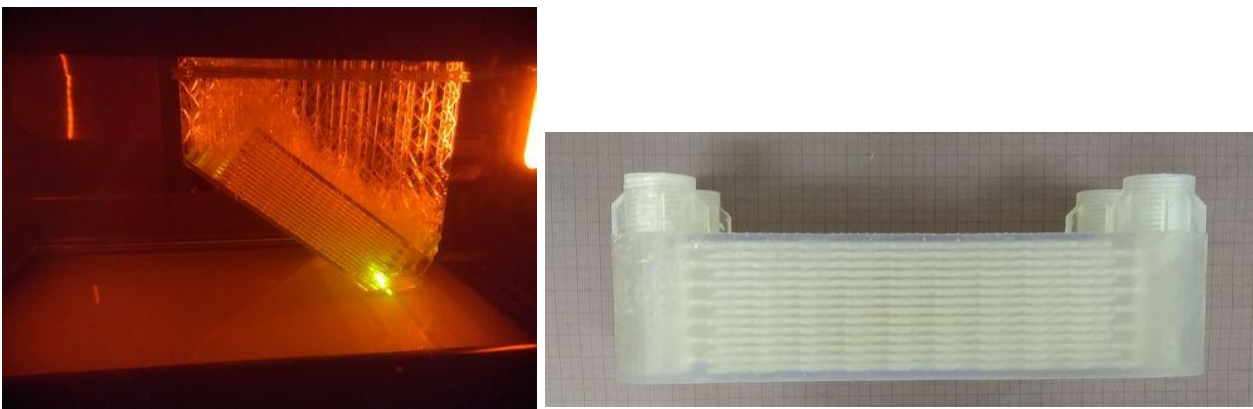


Figura 11: stampa di uno scambiatore di calore mediante processo SLA

Sono presenti in letteratura diversi lavori sulla modifica delle proprietà termiche ed elettriche di diversi polimeri, in particolare per processi di stampaggio a iniezione [7], ma sono pochi quelli finalizzati allo studio delle resine per processi di stampa 3D.

Alcuni sono gli aspetti critici nella preparazione di questi compositi:

- Le particelle sospese nella resina limitano o impediscono il processo di foto-polimerizzazione;
- E' possibile un'interazione chimico-fisica tra i componenti della resina e le particelle in sospensione;
- Le particelle sedimentano e devono essere tenute in sospensione mediante agitazione;
- Alcuni materiali porosi possono alterare le proprietà della resina;
- Se le particelle non si trovano in una rete di particelle (continuità di contatto) la conducibilità del composito non si modificherà in maniera sostanziale.

Inizialmente sono state effettuate delle prove con polimeri termoplastici per valutare la possibilità di incrementare la conducibilità termica di materiali polimerici. Il materiale, in forma di granuli e avente una temperatura di transizione vetrosa di 110°C , è stato miscelato meccanicamente con diverse concentrazioni di grafite (5-10-20-30 % in peso). In Figura 12 è riportato il grafico dei valori di conducibilità termica in funzione della concentrazione di grafite (25-470 W/mK).

[6] J. G. Cevallos , A. E. Bergles , A. Bar-Cohen , P. Rodgers, S. K. Gupta (2012) Polymer Heat Exchangers—History, Opportunities, and Challenges, Heat Transfer Engineering, 33:13, 1075-1093

[7] X. Huang, P. Jiang and T. Tanaka, "A review of dielectric polymer composites with high thermal conductivity," in IEEE Electrical Insulation Magazine, vol. 27, no. 4, pp. 8-16, July-August 2011, doi: 10.1109/MEI.2011.5954064

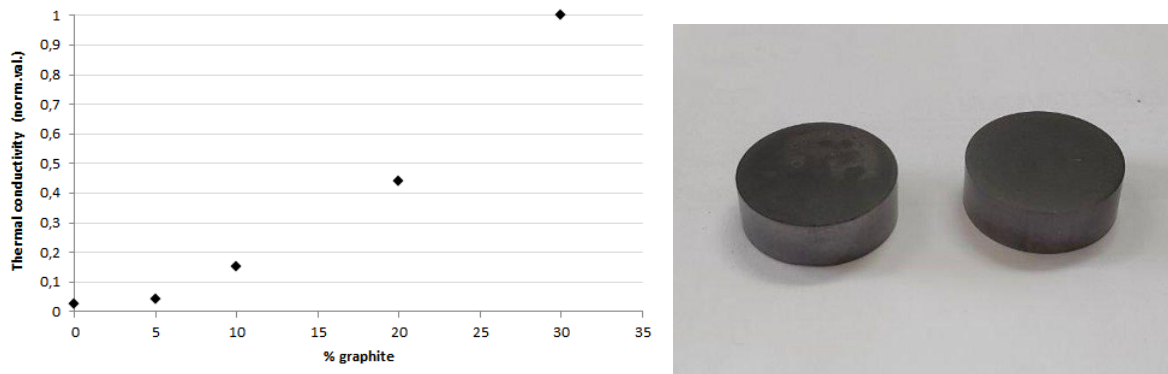


Figura 12: misure di conducibilità termica effettuate su campioni di polimero termoplastico

L'attività ha visto quindi l'effettuazione di alcune prove di dispersione di particelle a elevata conducibilità termica all'interno di resine per SLA.

I campioni sono stati ottenuti dosando la polvere di grafite alla resina in agitazione, dopo 30 min di agitazione a temperatura ambiente. La miscela così ottenuta è stata versata sia su stampi di 25 e 30 mm di diametro sia su un supporto di vetro piano ottenendo uno strato sottile <1mm. Il processo di polimerizzazione è stato effettuato in un forno con illuminazione a led UV a 405 nm a 60°C.

Successivamente per ogni campione è stata misurata la conducibilità termica attraverso utilizzando le strumentazioni Hot Disk TPS 500 S e 2500S.



Figura 13: campioni depositati su vetro e in stampi con concentrazione di grafite pari al 5 e al 20% in peso

Le misure di conducibilità termica hanno permesso di apprezzare un incremento di conducibilità termica rispettivamente del 64, 120 e 305% rispetto al materiale di partenza, rispettivamente utilizzando il 5, 10 e 20% di grafite.

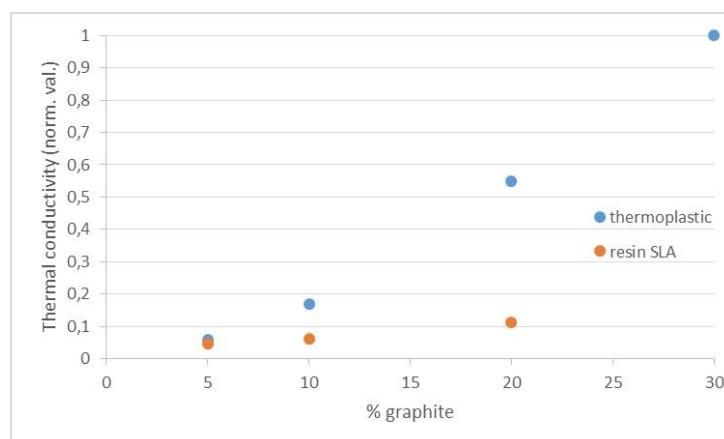


Figura 14: risultati misure di conducibilità. Confronto polimero termoplastico e resina per SLA caricate.

Visti i risultati ottenuti con la dispersione di cariche in resine per processi SLA e DLP, l'attività prevede in futuro l'acquisizione di una stampante DLP con vaschetta di piccola dimensione (102,4 x 57,6 x 165 mm) per consentire di fare prove di stampa, con diversi parametri di esposizione (tempo e spessore dello strato, tra 25 e 150 μm), utilizzando volumi limitati di resina con particelle in sospensione, e realizzare campioni con geometrie complesse (giroidi). Verranno inoltre studiate le proprietà termiche di compositi ottenuti miscelando alle resine altri materiali.

7.4 Scambiatore realizzabile con processi di stampa EBM

In Figura 15 è riportata l'immagine di uno scambiatore a spirale che può essere stampato mediante un processo EBM. Le pareti dello scambiatore sono di 1 mm. Il progetto dello scambiatore si basa su una spirale di Archimede che può essere rappresentata in coordinate polari con la formula: $r(\theta)=a+b\theta$, con a e b numeri reali e b strettamente positivo. I bracci della spirale hanno una distanza fissa. Nel caso dello scambiatore in figura il passo è di 4 mm e la dimensione, considerandola inscritta in un cerchio, è di 125 mm di diametro. E' visibile inoltre in figura il risultato della simulazione termofluidodinamica eseguita con un software CFD (Computational Fluid Dynamics), considerando una temperatura in ingresso di 80°C e 18°C, rispettivamente lato caldo e lato freddo, e le portate di acqua pari a 0.001 kg/s nei due canali.

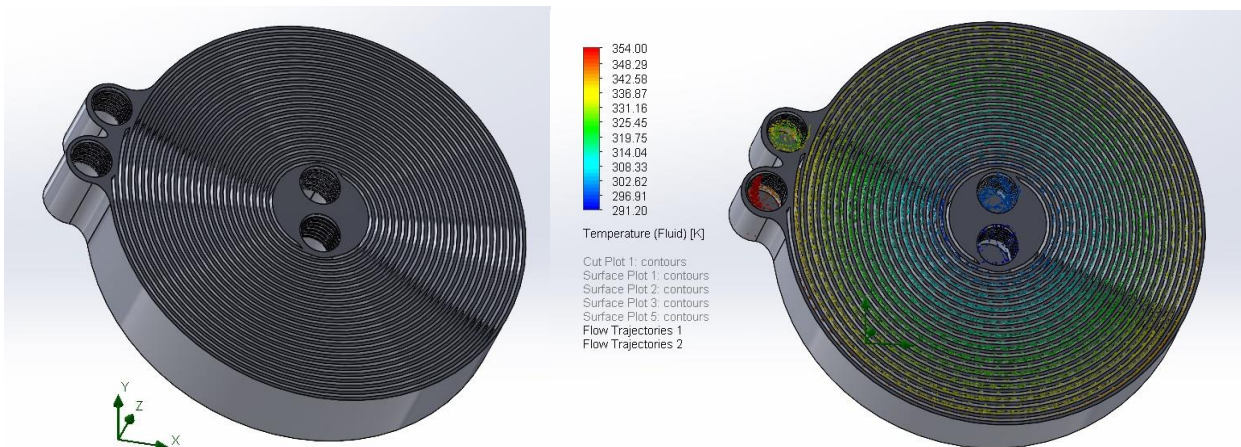


Figura 15: scambiatore a spirale e simulazione termofluidodinamica

E' possibile variare la spirale di Archimede introducendo un'ondulazione nel profilo. Mediante l'utilizzo di opportune formule matematiche è possibile definire un profilo dei canali interni convoluto. In questo caso è stato utilizzato un profilo parametrico con formule del tipo:

- $(a*t+b*\sin(c*t^d))*\cos(t)$
- $(a*t+b*\sin(c*t^d))*\sin(t)$

dove a , b , c , d sono dei coefficiente che consentono di modificare opportunamente il profilo della spirale.

Questo permette di incrementare lo scambio termico per la creazione di percorsi articolati dei fluidi. I percorsi del fluido possono quindi essere modificati semplicemente agendo sul file CAD da utilizzare per il processo di stampa (Figura 16). E' inoltre previsto l'inserimento di raccordi tra le pareti per evitare le deformazioni in caso di pressioni differenti tra i due canali.



Figura 16: spirale con profilo ondulato

E' stato realizzato, mediante processo EBM, un campione di prova per verificare come si presentano le pareti sottili realizzate mediante appunto un processo a letto di polvere a fascio di elettroni della lega Ti6Al4V. La Figura 17 mostra la sezione del campione di prova. E' possibile osservare come si riescano a stampare pareti corrugate vicine di spessore pari a 0.5 mm, ma anche come nelle zone di connessione, indicate con una freccia rossa, vi sia un restringimento della dimensione delle pareti che potrebbe portare a punti critici nello scambiatore.

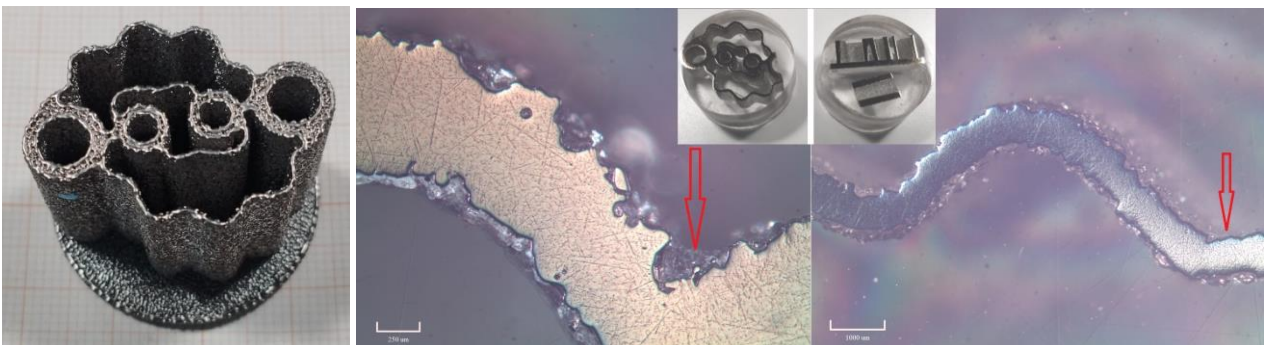


Figura 17: campione di prova profilo pareti a spirale fine ondulata stampato mediante EBM

Con l'utilizzo di un programma di calcolo, sviluppato allo scopo in HTBasic, nelle seguenti condizioni: Tin acqua calda nel primo canale = 40°C, Tin acqua fredda nel secondo canale = 18°C, con lo scambiatore a spirale con diametro totale di 125 mm, realizzato in lega di titanio, Ti6Al4V, è stato possibile stimare il coefficiente di scambio termico globale Ud pari a 4780 kW/m²°C e una potenza termica scambiata pari 2,5 kW.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non sono state utilizzate consulenze all'interno della LA.

9 Pubblicazioni scientifiche

Publicato l'articolo: D. Mirabile Gattia, L. Pilloni, G. Corallo, *Innovative materials and additive technologies for the energy sector*, negli atti del congresso Nanoscience & Nanotechnologies 2023 (N&N 2023), tenutosi a Frascati presso la sede dell'INFN nel periodo 29 maggio - 1 giugno 2023

Nell'ambito del Congresso THERMEC 2023, che si svolgerà a Vienna, Austria, tra il 2 e il 7 luglio, è stato sottomesso l'articolo dal titolo: D. Mirabile Gattia, L. Pilloni, G. Corallo, "Alloy Design for AM: A Ferritic Alloy for Applications in Corrosive Alkaline Environment, per la pubblicazione sulla rivista Key Engineering Materials.

E' stato sottomesso l'articolo: A. Tati, F. Palano, T. Marciànò, M. Nacucchi, F. De Pascalis, D. Marseglia, A. Coglitore, A. Palombi, G. Barbieri, D. Mirabile Gattia, Indagini non distruttive per la valutazione di campioni in lega di Titanio realizzati mediante additive manufacturing, presso la rivista "The journal of the Italian Society of Non Destructive Testing Monitoring Diagnostics" (19° Congresso AIPND 19-21 Ottobre 2022) ISSN 1721-7075

10 Eventi di disseminazione

Partecipazione alla trasmissione RAI "Geo&Geo", 8 febbraio 2023, Conduttore: Sagramola Sveva - Biggi Emanuele: Energia. I progetti di ricerca sui materiali innovativi per risparmiare energia. Ospiti Eleonora Petrolati (CSEA), Daniele Mirabile Gattia (ENEA Centro Ricerche Casaccia). Sono stati presentati i progetti svolti e attivi nell'ambito dell'Accordo di programma tra Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica e ENEA, Ricerca sul Sistema Energetico - RSE SpA e Consiglio Nazionale delle Ricerche.
https://it.linkedin.com/posts/eleonora-petrolati-06437a9_rds-geo-raitre-822023-activity-7030266053356101632-RPjD

Intervista, su invito, al Capo Progetto sul palco dell'E-Village nell'ambito dell'evento E-PRIX, tenutosi a Roma tra il 9 e il 10 aprile 2022 per la presentazione del progetto "Materiali di frontiera per usi energetici". L'evento è la prima tappa europea della stagione del Campionato Mondiale Abb Fia Formula E.

Presentazione presso il Workshop "ENEA per la Stampa 3D" - 7 Luglio 2022, organizzato dal nuovo Laboratorio ENEA MaPIS4.0 e dall'azienda LISA TECH di Kilometro Rosso, D. Mirabile Gattia "Sviluppo di Materiali e di componenti in lega metallica".
<https://materiali.sostenibilita.enea.it/news/workshop-enea-stampa-3d-7-luglio-2022>

Presentati, su invito, presso il Congresso ICETST, 1st International Conference on emerging trends in Science and Technology, organizzato online dalla Vedanta Foundation, 29-31 Marzo 2022, i seguenti lavori:

- D. Mirabile Gattia, G. Corallo, L. Pilloni, *Heat exchangers production by additive manufacturing for sustainable energy applications*
- D. Mirabile Gattia, L. Pilloni, G. Corallo, *New Ferritic alloy for the production by additive manufacturing of heat exchangers for applications in alkaline environments*

E' stata organizzata presso il CR Casaccia dell'ENEA, il 31 marzo 2023, una visita tecnica in collaborazione con l'Ordine degli Ingegneri della Provincia di Roma (FOIR) intitolata "Materiali Avanzati e Manifattura Additiva". Nell'intervento: D. Mirabile Gattia "Stampa 3D come strumento per applicazioni speciali nel settore ingegneristico, sono stati presentati alcune delle attività e dei risultati del progetto in corso.

Partecipazione al congresso Nanoscience & Nanotechnologies 2023 (N&N 2023), tenutosi a Frascati presso la sede dell'INFN nel periodo 29 maggio - 1 giugno 2023. Presentato il lavoro: D. Mirabile Gattia, L. Pilloni, G. Corallo, *Innovative materials and additive technologies for the energy sector*.

Ricevuto invito per una presentazione nell'ambito della sessione "Advances in additive manufacturing of metals and alloys" del Congresso Nanoinnovation 18-22 Settembre 2023. E' stato proposto il seguente contributo: *Alloy design for Additive Manufacturing for applications in the energy sector: a case study*

Sottomessi due lavori presso il congresso Nanoinnovation 18-22 Settembre 2023

- D. Mirabile Gattia, G. Corallo, A. Di Schiavi, C. Giuliani, R. Mancini, *Polymeric composites with improved thermal conductivity for AM applications*
- D. Mirabile Gattia, L. Pilloni, G. Corallo, *Development of a ferritic alloy for AM of heat exchangers for corrosive environments*

Ricevuto invito per una presentazione nell'ambito dello *Strategic foresight workshop "Key Enabling Technologies and Innovation Trends for Bettering the Competitiveness in Aerospace Industry"* organizzato ICAMCYL- 12-13 luglio 2023, nell'ambito del Progetto finanziato nell'ambito del programma H2020 - Grant Agreement n. 952463. E' stato proposto il seguente contributo: D. Mirabile Gattia "New alloy for Advanced Materials and its applications".

Corso per aggiornamento professionale ingegneri organizzato dall'Ordine degli Ingegneri di Roma, nell'ambito del Convegno Nanoinnovation, tenutosi a Roma il 19-23 settembre 2022: Nanotecnologie nell'ingegneria civile e nell'architettura. E' stato fornito il seguente contributo: D. Mirabile Gattia ""Le tecnologie additive e le loro applicazioni nel campo ingegneristico""

Partecipazione all' RM Forum tenutosi presso il Museo dell'Alfa Romeo nei giorni 28-29 settembre 2022. Partecipazione, su invito, del Capo Progetto, D. Mirabile Gattia, alla Tavola Rotonda "Materiali per l'AM" organizzata all'interno di RM Forum (29 settembre 2022)