

Ricerca di Sistema elettrico



Ottimizzazione di parametri di processo e sviluppo di
semilavorati per AM (LA3.4)

C. Borriello, R. Miscioscia, L. Tamaro, G. Pandolfi, P. Iovane, S. Portofino, G. Sico,
S. Galvagno

Ottimizzazione di parametri di processo e sviluppo di semilavorati per AM

OTTIMIZZAZIONE DI PARAMETRI DI PROCESSO E SVILUPPO DI SEMILAVORATI PER AM (LA 3.4)

C. Borriello, L. Tamaro, R. Miscioscia, G. Sico, P. Pandolfi, S. Portofino, P. Iovane, S. Galvagno
ENEA-SSPT-TIMAS-CMS

Dicembre 2024

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 3.4*

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia

Responsabile del Work Package: Daniele Mirabile Gattia

Mese inizio previsto: 13

Mese inizio effettivo: 13

Mese fine previsto: 36

Mese fine effettivo: 36

Indice

1	Risultati attesi	5
2	Risultati ottenuti	5
3	Prodotti attesi	5
4	Prodotti sviluppati	5
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	5
6	Sintesi delle attività svolte	6
7	Dettaglio delle attività svolte	6
7.1	Realizzazione di elementi per celle elettrochimiche mediante stampa MMEX di filamenti commerciali	7
7.2	Preparazione di materiali stampabili da prodotti di riciclo	10
7.3	Realizzazione di elementi per celle elettrochimiche mediante stampa MMEX di filamenti homemade	14
7.3.1	Produzione e selezione dei materiali per stampa MMEX	14
7.3.1.1	Produzione di lotti di polveri utilizzabili in processi di stampa 3D	14
7.3.1.2	Formulazione di filamenti	16
7.3.2	Miscelazione, estrusione ed utilizzo dei filamenti per la realizzazione di elementi per celle elettrochimiche mediante stampa MMEX	17
7.4	Test di elettrodi	20
7.5	Riferimenti bibliografici	24
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte	24
9	Pubblicazioni scientifiche	24
10	Eventi di disseminazione	24

Indice delle figure

Figura 1 Fasi della tecnologia MMEX per la produzione di parti metalliche a geometria complessa.	6
Figura 2 Progetto CAD dell'elettrodo di tipo 3D-1: visione dall'alto, laterale, isometrica.	8
Figura 3 Progetto CAD dell'elettrodo di tipo 3D-2: visione dall'alto, laterale, isometrica.	8
Figura 4 Progetto CAD dell'elettrodo di tipo 3D-3: visione dall'alto, laterale, isometrica.	9
Figura 5 Curva di riscaldamento delle condizioni di debinding e sintering termico degli elettrodi 3D-0, 3D-1, 3D-2, 3D-3.	10
Figura 6 Foto degli elettrodi stampati mediante MMEX.	10
Figura 7 Diagramma di flusso della metodologia di riciclo di scarti di componenti verdi di stampa MMEX [1].	11
Figura 8 Curve TGA di filamento commerciale (linea nera) e riciclato (linea rossa) Ultrafuse 316L.	12
Figura 9 Provino di stampa ottenuto da filamento Basf Ultrafuse riciclato.	12
Figura 10 Prodotti stampati con filamento riciclato dopo sintering.	13
Figura 11 Diffrattogramma della barretta di acciaio ottenuta dopo il processo di sintering del campione ottenuto dalla stampa 3D del filamento riciclato.	14
Figura 12 Immagini SEM della polvere di partenza e delle polveri prodotte al plasma prima e dopo purificazione.	15
Figura 13 Diffrattogrammi della polvere di acciaio 316L prima (curva nera) e dopo il trattamento al plasma.	15
Figura 14 PSD della polvere di acciaio 316L dopo il trattamento al plasma.	16
Figura 15 Curve termogravimetriche dei principali componenti di batch1.	17
Figura 16 Curve termogravimetriche dei principali componenti di batch2.	17
Figura 17 Fotografia dell'estrusione del filamento ad alto carico di polvere di acciaio 316L.	18
Figura 18 Immagini SEM della sezione di filamento polimero/acciaio 316L homemade.	18
Figura 19 Curve termogravimetriche dei filamenti ottenuti da estrusione di batch1 e batch2.	19
Figura 20 Provino di stampa 3D di dimensioni 20 x 12 x 7 mm ottenuto da filamento polimero/acciaio 316L home-made.	19
Figura 21 Provino di stampa 3D realizzato con filamento homemade, sinterizzato ed utilizzato come elettrodo 3D-4.	20
Figura 22 Schema (A) e foto (B) della cella elettrolitica a tre elettrodi utilizzata per testare gli elettrodi stampati mediante MMEX nel processo di elettrolisi dell'acqua.	20
Figura 23 Voltammogrammi lineari a stato stazionario (LSV- Linear Sweep Voltammetry) per gli elettrodi di acciaio non stampato (SS316L), stampati in 3D con filamento Basf Ultrafuse (3D-0, 3D-1, 3D-2, 3D-3) e con il filamento homemade (3D-4).	21

Figura 24 Potenziali di onset degli elettrodi di acciaio non stampato (SS316L), stampati in 3D con filamento Basf Ultrafuse (3D-0,3D-1, 3D-2, 3D3) e con il filamento homemade (3D-4).....	22
Figura 25 Overpotential a 10 mA/cm ² degli elettrodi di acciaio non stampato (SS316L), stampati in 3D con filamento Basf Ultrafuse (3D-0,3D-1, 3D-2, 3D3) e con il filamento homemade (3D-4)	23

Indice delle tabelle

Tabella 1 Condizioni di stampa degli elettrodi 3D-0, 3D-1, 3D-2, 3D-3.	9
Tabella 2 Parametri di processo dell'estrusore degli scarti provenienti da stampa MMEX	11
Tabella 3 Principali parametri di stampa impiegati per la stampa 3D del filamento riciclato.	12
Tabella 4 Rampe del ciclo di sinterizzazione effettuato dalla Basf sui provini 3D ottenuti dal filamento riciclato.	13
Tabella 5 Parametri di processo al plasma termico adottate su acciaio SS316L -325mesh ...	14
Tabella 6 Principali formulazioni di materiali stampabili. B=Backbone (poliolefina); MB1=main binder (poliolefina); MB2= main binder (elastomero termoplastico, TPE); SB=second binder (PEG); Plasticiser= P (DEHA); A=Additive PW (cere paraffiniche).	16
Tabella 7 Principali parametri di processo di estrusione di filamenti metallici.	18
Tabella 8 Condizioni di stampa dei provini da filamento homemade	19

1 Risultati attesi

- Produzione di lotti di polvere mediante tecnologia al plasma termico DC necessari alla stampa. (lotti da 200 g)
- Realizzazione di componenti per celle elettrochimiche con filamenti commerciali mediante stampa MMEX.
- Formulazione di materiali stampabili
- Realizzazione di un elettrodo "nudo" con valori di densità di corrente 0.1-1 mA/cm² a voltaggi < 2V, (Test di verifica capacità elettrochimiche presso l'Università degli Studi di Salerno).

2 Risultati ottenuti

I risultati previsti da capitolato per questa Linea di Attività sono stati pienamente ottenuti. In particolare:

- Ulteriore messa a punto di processi di purificazione e classificazione delle polveri prodotte nella LA precedente mediante plasma termico DC
- Produzione delle opportune quantità (lotti da 200 g) di polvere di acciaio SS316L sferoidali utilizzabili nei processi di stampa 3D.
- Realizzazione di componenti per celle elettrochimiche con i filamenti commerciali selezionati nella LA precedente (3.3) mediante tecnologia di stampa a filamento fuso e successivi trattamenti termici di debinding e sintering.
- Stampa 3D di manufatti di prova di testing per l'applicazione finale.
- Formulazione, realizzazione ed impiego nella stampa 3D di filamenti a base di polveri di acciaio AISI 316L.
- Test sulle prestazioni degli elettrodi "nudi" in acciaio ottenuti per stampa 3D in processi elettrochimici di elettrolisi dell'acqua,

3 Prodotti attesi

Nessun prodotto hardware/software è previsto nella LA.

4 Prodotti sviluppati

Nessun prodotto hardware/software è stato sviluppato, così come previsto.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non ci sono scostamenti tra attività previste e risultati

6 Sintesi delle attività svolte

Durante il periodo di riferimento, sono stati ulteriormente sviluppati i processi di purificazione e classificazione delle polveri prodotte nella LA precedente mediante l'utilizzo di plasma termico DC, in modo da migliorare la qualità delle stesse per applicazioni specifiche. Sono state prodotte mediante plasma le opportune quantità di polvere di acciaio SS316L sferoidali utilizzabili nei processi di stampa 3D.

Sono stati formulati, realizzati ed impiegati nella stampa di elettrodi per celle elettrochimiche, filamenti a base di polveri di acciaio AISI 316L.

Sono stati realizzati componenti per celle elettrochimiche mediante tecnologia di stampa a filamento fuso e successivi trattamenti termici di debinding e sintering. Più precisamente, si sono ottenuti elettrodi "nudi" in acciaio che sono stati testati in processi di elettrolisi dell'acqua.

7 Dettaglio delle attività svolte

Questa linea di attività è stata sviluppata in modo complementare e consequenziale alla LA3.3.

In letteratura, tra le tecniche di stampa 3D per la fabbricazione di elementi per applicazioni elettrochimiche, è spesso riportata la stampa a filamento fuso (FFF), soprattutto con l'utilizzo di filamenti a base di particelle carboniose (es: filamenti PLA/grafene). Tuttavia, come visto nella precedente LA, tramite FFF è possibile stampare filamenti ad alto carico di polveri metalliche e ceramiche successivamente sinterizzabili (metal material extrusion -MEX).

La lavorazione mediante tecnologia MEX consiste di 5 fasi così come schematizzato in Fig. 1.

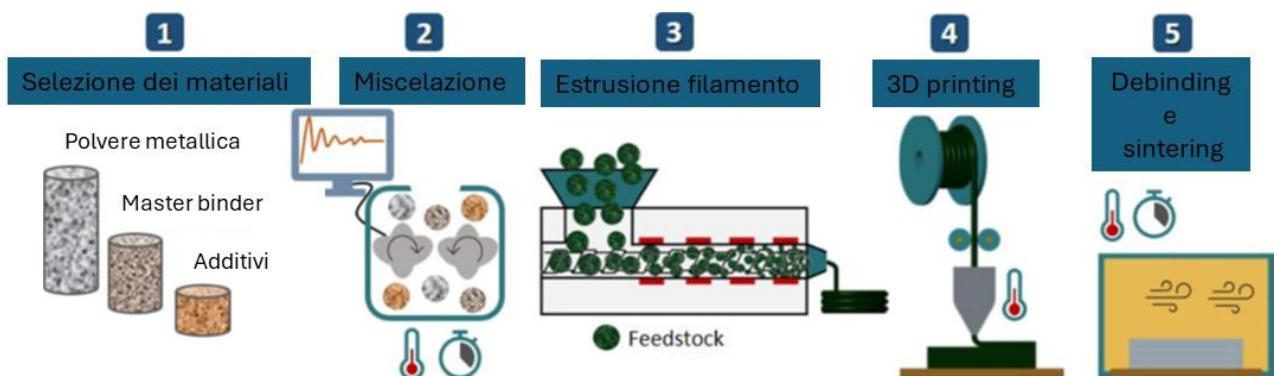


Figura 1 Fasi della tecnologia MEX per la produzione di parti metalliche a geometria complessa.

Le prime due fasi del processo sono fondamentali per ottenere una viscosità appropriata e un eccellente equilibrio tra flessibilità e rigidità del filamento associato al più alto contenuto (%vol) di polveri metalliche e una successiva omogeneità (chimica e dimensionale) necessaria per ottenere una bassa porosità e un'eccellente qualità delle parti/dispositivi.

Durante questa LA, in un primo momento sono stati utilizzati i filamenti commerciali a base di acciaio 316L, testati nella LA 3.3, per mettere a punto le fasi di progettazione, costruzione strato per strato 3D e post formatura di elettrodi "nudi" con geometrie particolari per applicazioni elettrochimiche.

E' stata dimostrata la riciclabilità di prodotti di scarto della stampa MMEX mediante la produzione di nuovi filamenti da parti verdi inutilizzabili.

Successivamente sono state messe a punto tutte le fasi della lavorazione mediante tecnologia MMEX per ottenere gli elettrodi a partire da polveri sferoidali prodotte al plasma e filamenti formulati ed estrusi nel CR ENEA di Portici.

7.1 Realizzazione di elementi per celle elettrochimiche mediante stampa MMEX di filamenti commerciali

L'analisi di diversi filamenti commerciali effettuata nella LA 3.3 ha individuato nel filamento Ultrafuse della Basf quello più adatto agli scopi da raggiungere. Tale filamento è composto da una miscela di polvere di acciaio inossidabile 316L (90 wt.%), distribuita uniformemente in una matrice polimerica composta da poliossimetilene (POM) come legante primario, poliolefina come legante secondario e infine additivi.

Una volta selezionato il filamento con le migliori caratteristiche di stampabilità, sono stati realizzati componenti elettrochimici dimostratori, ovvero elettrodi per la produzione elettrochimica di idrogeno mediante elettrolisi dell'acqua, mediante la tecnologia MMEX. Al momento, non sono presenti esempi di fabbricazione di elementi elettrochimici che utilizzano filamenti caricati con metalli.

L'attività è partita con una analisi delle esperienze presenti sull'argomento in termini di geometria, dimensione e porosità dei provini realizzati, al fine di progettare gli elementi da realizzare ed individuare la geometria ottimale per la rimozione delle bolle del gas generato durante l'elettrolisi. L'accumulo di bolle può infatti concorrere a ridurre significativamente le prestazioni dell'elettrodo.

Sono stati pertanto prodotti i primi esempi di elettrodi per stampa MMEX con filamenti ad alto contenuto di filler e sinterizzabili.

Diverse tipologie di elettrodi sono state progettate e disegnate con il software SolidWorks 2022, esportate come file STL (Standard Tessellation Language) perché il software di slicing della stampante ne ricavasse i file di istruzioni (.gcode) per il processo di stampa. Di seguito (Fig.2,3,4) si riportano i progetti CAD degli elettrodi realizzati con 4 diverse geometrie (indicati come 3D-0, 3D-1, 3D-2, 3D-3). L'elettrodo 3D0 è stato progettato con una forma semplice di barretta (parallelepipedo), gli altri sono stati pensati per avere una maggiore area superficiale

ma consentire una buona rimozione delle bolle di gas sviluppato durante il processo di elettrolisi dell'acqua.

CAD designs

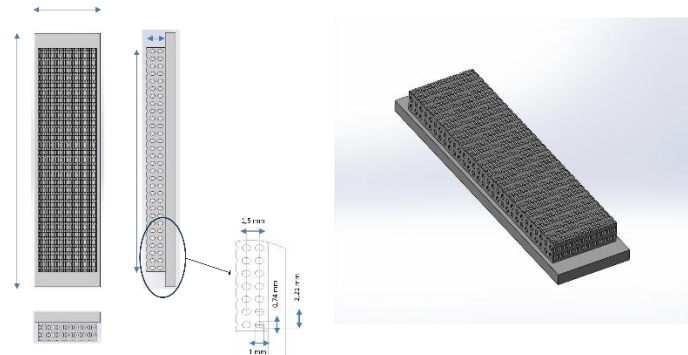


Figura 2 Progetto CAD dell'elettrodo di tipo 3D-1: visione dall'alto, laterale, isometrica.

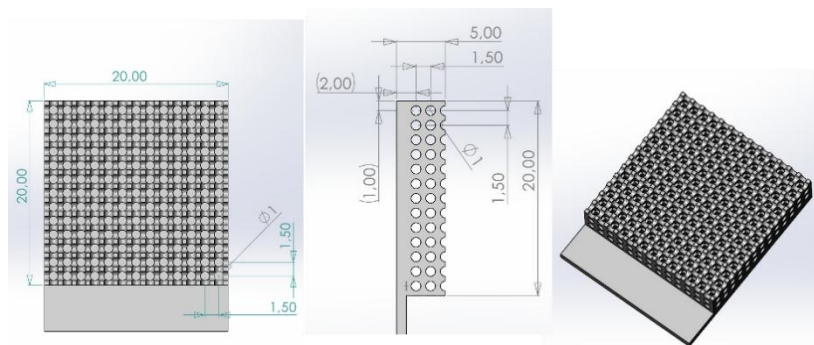


Figura 3 Progetto CAD dell'elettrodo di tipo 3D-2: visione dall'alto, laterale, isometrica.

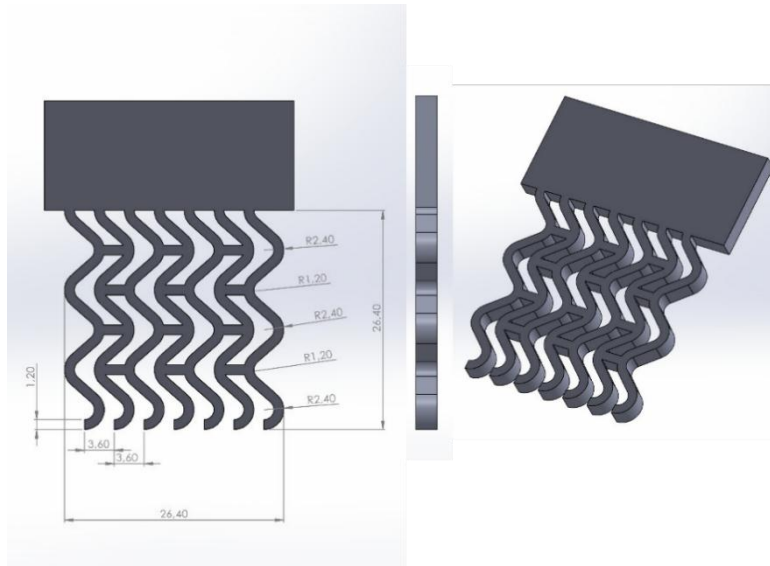


Figura 4 Progetto CAD dell'elettrodo di tipo 3D-3: visione dall'alto, laterale, isometrica.

Gli elettrodi sono stati stampati utilizzando le stampanti Prusa i3 MK3S e WASP 2040 industrial X, seguendo le condizioni specificate in tabella 1.

Tabella 1 Condizioni di stampa degli elettrodi 3D-0, 3D-1, 3D-2, 3D-3.

Filament	Material	T nozzle (°C)	Tbad (°C)	Infill type	Speed (mm/s)	Layer thickness (mm)	Infill Density (%)
Basf Ultrafuse 316L	85% wt stainless steel/15 % polymers	240	90	45°	30	0.3	100

Successivamente alla stampa sono stati effettuati i processi di debinding e sintering, impiegando i forni acquistati nel precedente triennio, e le condizioni indicate nella curva di riscaldamento riportata in figura 5.

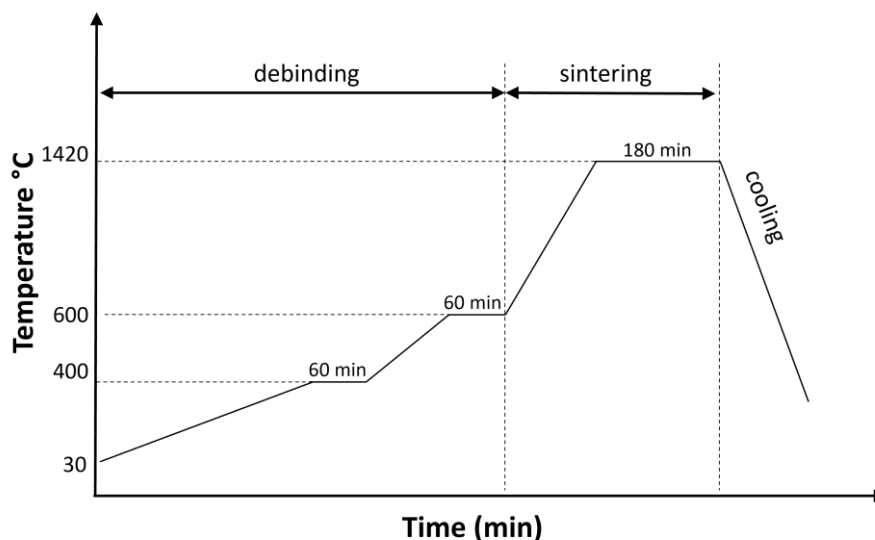


Figura 5 Curva di riscaldamento delle condizioni di debinding e sintering termico degli elettrodi 3D-0, 3D-1, 3D-2, 3D-3.

Di seguito (Fig. 6) sono mostrate le foto degli elettrodi aventi le quattro diverse geometrie dopo il processo di sintering.



Figura 6 Foto degli elettrodi stampati mediante MMEX.

Gli elettrodi sono successivamente stati impiegati nel processo di elettrolisi dell'acqua (Paragrafo 7.4).

7.2 Preparazione di materiali stampabili da prodotti di riciclo

La tecnologia di stampa MMEX è abbastanza recente ed innovativa, pertanto, non è ancora completamente ottimizzata. Questo comporta la generazione di un elevato numero di scarti, dovuti sia ai prodotti di stampa difettosi sia alle inefficienze ancora presenti nel processo, con un conseguente aumento dei costi totali di produzione. Nell'ottica di adottare un approccio circolare per questo nuovo processo additivo è stato studiato anche il riciclo dei componenti stampati per MMEX e scartati. In particolare, è stato analizzato il riutilizzo delle parti verdi difettose.

Il lavoro è stato sviluppato in collaborazione con il DIGIP dell'Università di Bergamo nell'ambito di un Dottorato gestito in collaborazione ENEA -UNIBG.

La metodologia proposta è composta dalle fasi illustrate in Fig. 7.

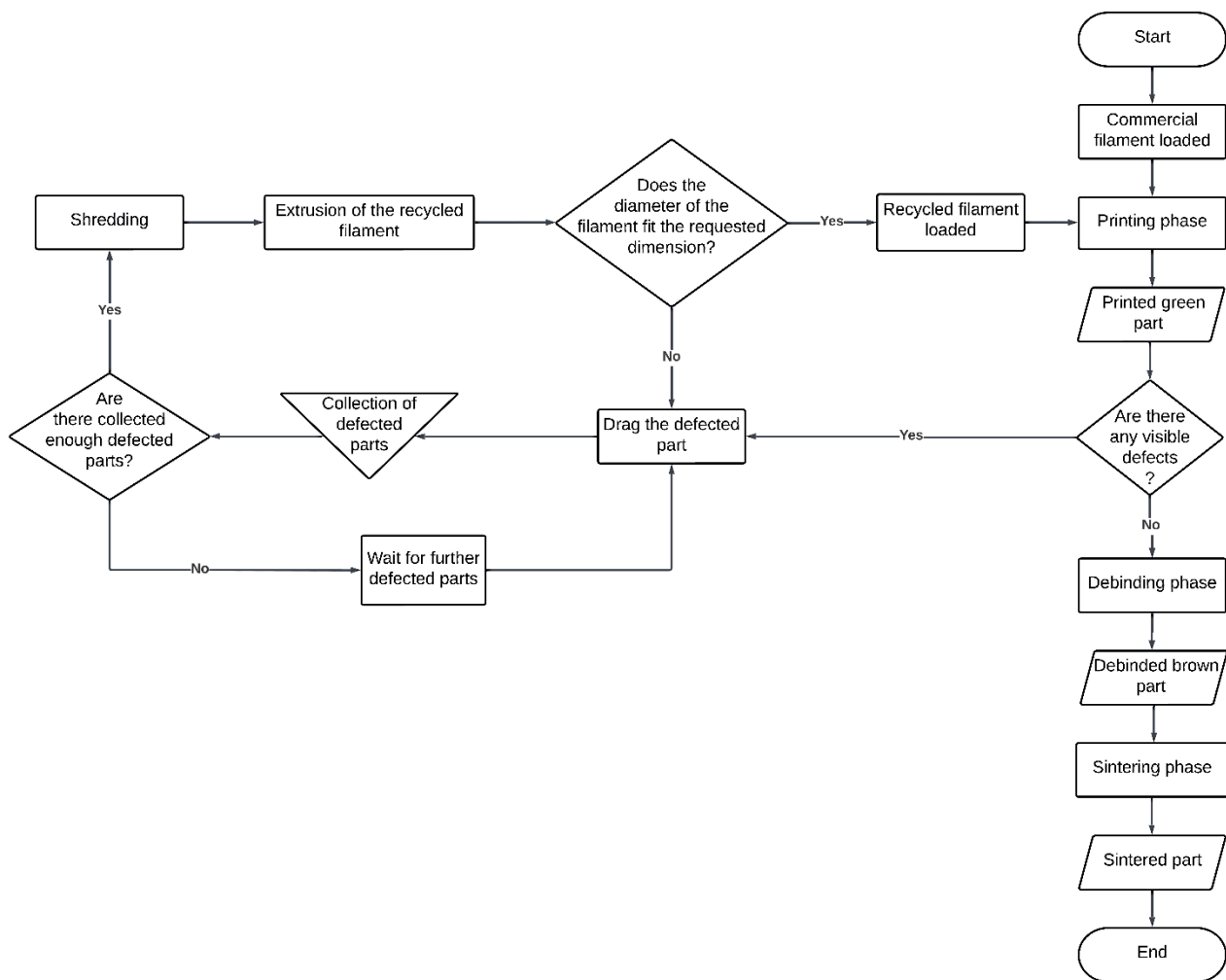


Figura 7 Diagramma di flusso della metodologia di riciclo di scarti di componenti verdi di stampa MMEX [1].

Il processo è stato sviluppato su scarti provenienti da stampa MMEX da filamento BASF Ultrafuse 316L.

Le parti verdi di scarto raccolte sono state triturate per mezzo di un mulino IKA M20, fino alle dimensioni di 3 - 5 mm; il materiale è stato essiccato a 100 °C per 60 minuti ed estruso con estrusore Felfil Evo con annesso spooler. Secondo le condizioni riportate in Tabella 2.

Tabella 2 Parametri di processo dell'estrusore degli scarti provenienti da stampa MMEX

T estrusione(°C)	Mode	Puller speed (m/min)	Spool speed (rpm)	Travel speed (cm/min)	Fan	Diametro (mm)
200	Manual	0.8	2	4	OFF	2.85

Per valutare la qualità del filamento prodotto, filamenti commerciale e riciclato sono stati esaminati mediante analisi termogravimetrica (TG) riportata in Fig. 8.

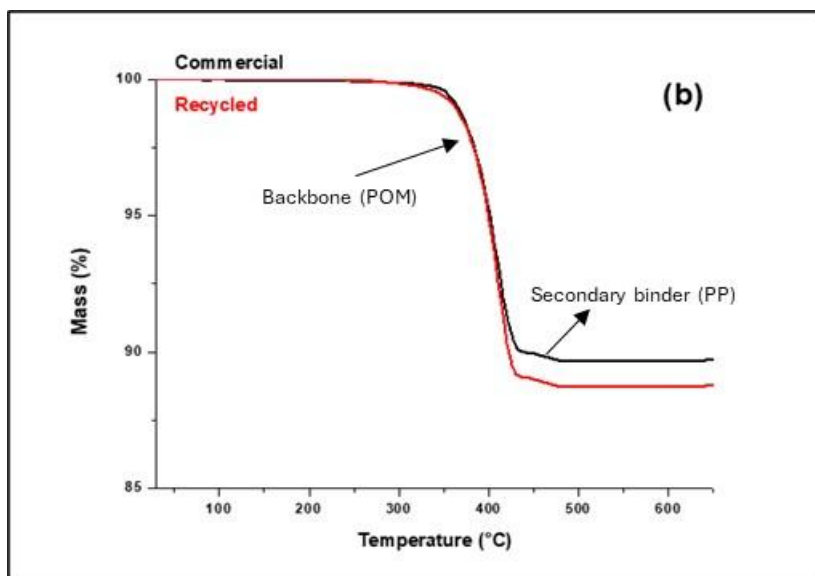


Figura 8 Curve TGA di filamento commerciale (linea nera) e riciclato (linea rossa) Ultrafuse 316L.

Il filamento riciclato presenta una curva termogravimetrica simile al filamento commerciale, mantenendo le stesse temperature di decomposizione e le stesse componenti.

Per testare la qualità del filamento riciclato prodotto sono state stampate semplici barrette di prova (Fig. 9) utilizzando una stampante desktop FFF in dotazione al laboratorio SSPT-TIMAS-CMS.

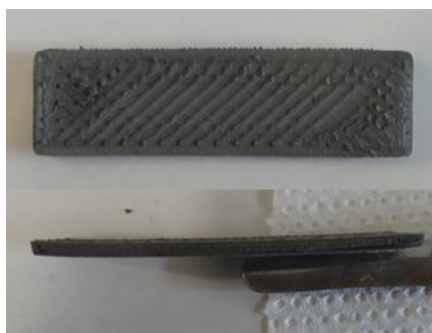


Figura 9 Provino di stampa ottenuto da filamento Basf Ultrafuse riciclato

La tabella 3 riporta i principali parametri di stampa impiegati.

Tabella 3 Principali parametri di stampa impiegati per la stampa 3D del filamento riciclato.

Diametro filamento	1.75 mm
Ugello	0,7 mm acciaio
Temperatura estrusione	240°C
Temperatura piatto	90 °C
Riempimento	100%
Altezza layer	0.3 mm
Velocità deposizione	30 mm/s
Retraction	No

Per evitare di introdurre incertezze nei risultati, i manufatti stampati sono stati inviati da UniBG alla BASF per l'esecuzione del processo di debinding e sintering in condizioni standard.

Il debinding catalitico è stato effettuato con acido nitrico (HNO₃, 98 wt%) a 120 °C ed il sintering in argon secondo i parametri riportati in tabella 4.

Tabella 4 Rampe del ciclo di sinterizzazione effettuato dalla Basf sui provini 3D ottenuti dal filamento riciclato.

	Temperatura iniziale	Temperatura finale	Velocità di rampa	Tempo di mantenimento
Rampa 1	Temperatura ambiente	600 °C	5 °C/min	1 ora
Rampa 2	600 °C	1380 °C	5 °C/min	3 ore
Rampa 3	1380 °C	Temperatura ambiente	Raffreddamento del forno	-

La figura 20 riporta le immagini delle due barrette di prova realizzate con il filamento riciclato dopo sintering,

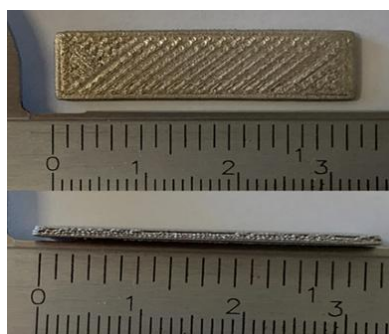


Figura 10 Prodotti stampati con filamento riciclato dopo sintering.

La caratterizzazione mediante diffrazione a raggi X mostra che la barretta ottenuta dal processo di sintering presenta principalmente una struttura di tipo austenitico con la presenza di ferrite in percentuale ridotta.

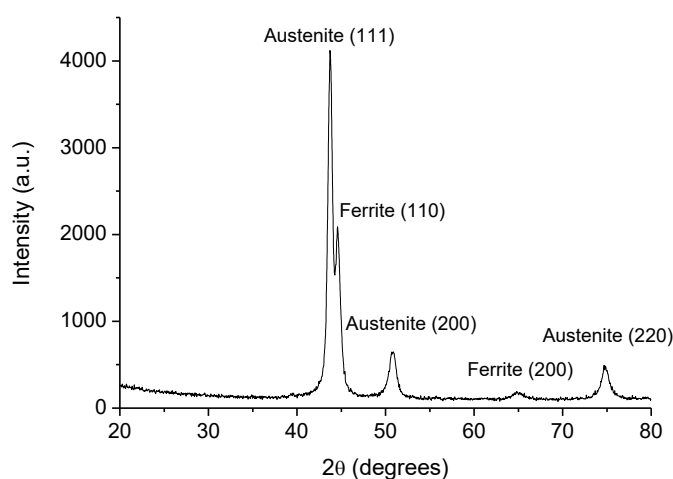


Figura 11 Diffrattogramma della barretta di acciaio ottenuta dopo il processo di sintering del campione ottenuto dalla stampa 3D del filamento riciclato.

La densità del campione dopo sintering è stata determinata mediante metodo picnometrico; il valore è risultato pari a 7.51 g/cm^3 . La densità dell'acciaio è 8 g/cm^3 , per cui la densità relativa dei provini realizzati con materiale di riciclo è 94% e dimostra la validità del metodo di riciclo.

7.3 Realizzazione di elementi per celle elettrochimiche mediante stampa MMEX di filamenti homemade

L'attività della LA 3.4 prevedeva anche lo sviluppo di materiali stampabili. Sono state, pertanto, messe a punto tutte le fasi della lavorazione mediante tecnologia MMEX per ottenere gli elettrodi a partire da polveri sferoidali prodotte al plasma e filamenti formulati ed estrusi nel CR ENEA di Portici.

7.3.1 Produzione e selezione dei materiali per stampa MMEX

7.3.1.1 Produzione di lotti di polveri utilizzabili in processi di stampa 3D

Lo studio condotto nella LA precedente, LA 3.3, ha consentito di ottimizzare la configurazione e le condizioni di processo da adoperare sull'impianto al plasma termico per ottenere, dalle polveri di acciaio SS316L di 325mesh fornita da ThermoFisher, polveri sferoidali per additive. A partire da questi risultati, in una prima fase della LA 3.4, è stato messo a punto il processo di produzione delle polveri per l'ottenimento di lotti in quantità sufficienti per l'impiego in processi di stampa 3D.

La produzione è stata effettuata utilizzando la configurazione di impianto con un ugello torcia da 8mm con ghiera per alimentazione polveri e iniettore da 2,5mm ed angolo 75° e le condizioni di processo riportate in tabella 5.

Tabella 5 Parametri di processo al plasma termico adottate su acciaio SS316L -325mesh

Ar (slm)	He (slm)	CARRIER (slm)	POTENZA (kW)	PORTATA POLVERE (g/min)	PRESSIONE PROCESSO (kPa)
40	15	1,5	15	46	96

Nelle condizioni specificate sono state condotte repliche per produrre i quantitativi di polvere necessari allo svolgimento delle fasi successive della LA. Circa 400g di campione sono stati trattati per ogni test con un recupero della polvere medio pari al 93% in ogni prova.

Per la purificazione del campione sono state adottate le stesse condizioni testate in LA 3.3: sonicazione in EtOH/H₂O per 20 min a 37Hz, al 50% di potenza; la procedura è stata ripetuta 4 volte per ogni lotto di polvere.

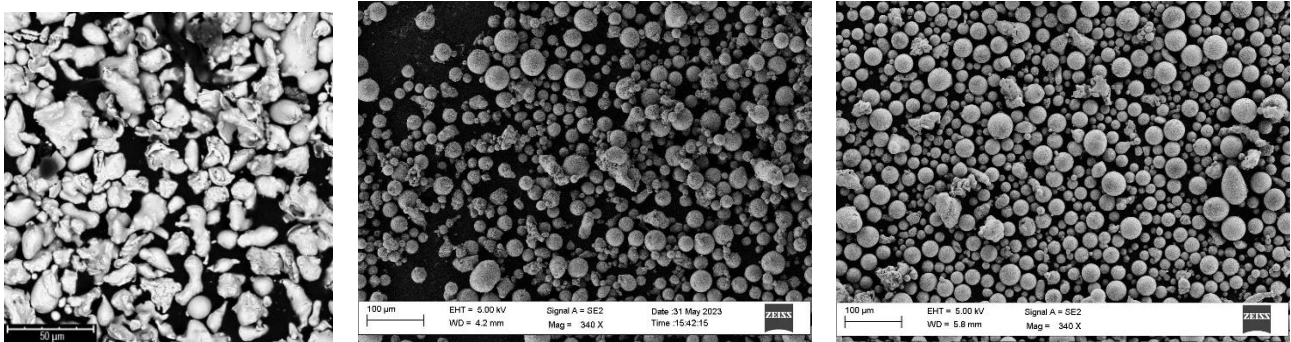


Figura 12 Immagini SEM della polvere di partenza e delle polveri prodotte al plasma prima e dopo purificazione.

La Figura 12 riporta le immagini SEM delle polveri prodotte, prima e dopo purificazione; per facilitare il confronto è stata riportata l'immagine SEM della polvere di partenza.

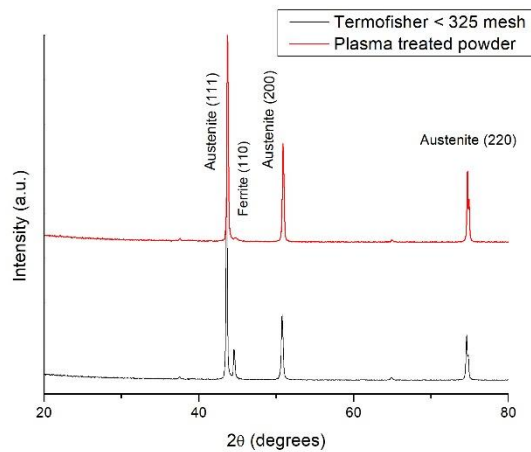


Figura 13 Diffrattogrammi della polvere di acciaio 316L prima (curva nera) e dopo il trattamento al plasma

La Figura 13 riporta l'analisi di diffrazione a raggi X della polvere di acciaio 316L prima e dopo essere stata processata al plasma e purificata. Come atteso in entrambi i casi si osserva una polvere cristallina con una prevalenza di fase austenitica; si evidenzia la presenza di ferrite che, dopo il trattamento al plasma e successiva purificazione, diminuisce notevolmente.

Sulla polvere trattata al plasma è stata eseguita l'analisi della distribuzione delle particelle (PSD) (Fig. 14) utilizzando un Microtrac sync. L'analisi ha mostrato una distribuzione stretta centrata a 28 micron.

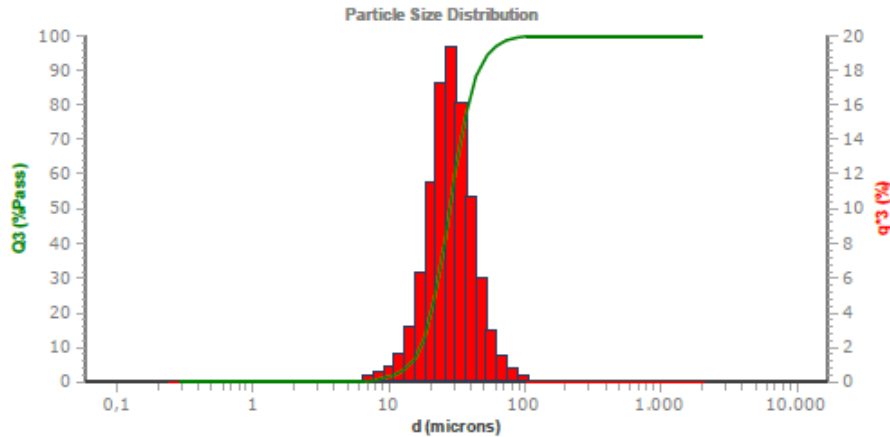


Figura 14 PSD della polvere di acciaio 316L dopo il trattamento al plasma

7.3.1.2 Formulazione di filamenti

Nella maggior parte della letteratura sulla stampa 3D a filamento fuso (FFF), l'esatta composizione del sistema legante necessario alla preparazione di filamenti ad alto carico di filler non è completamente rivelata. Tuttavia, i componenti del legante possono generalmente essere divisi in materiale di base (backbone) (0-50%V della miscela legante); materiale legante (main e secondary binder) (50-90%V); additivi, come disperdenti, compatibilizzanti, stabilizzanti, (0-10%V).

Sulle base di tali generiche indicazioni, sono state testate diverse formulazioni, miscelando le polveri di acciaio S316L sferoidali, prodotte al plasma, con polimeri (principali e secondari) ed additivi per conferire le giuste proprietà di compatibilizzazione e rendere possibile l'estrusione di materiali stampabili. Nello specifico sono state preparate 20 formulazioni in cui sono state variate percentuali e composizioni di leganti ed additivi. I migliori risultati si sono ottenuti con le formulazioni (batch1 e batch2), riportate di seguito in Tabella 6.

Tabella 6 Principali formulazioni di materiali stampabili. B=Backbone (poliolefina); MB1=main binder (poliolefina); MB2= main binder (elastomero termoplastico, TPE); SB=second binder (PEG); Plasticiser= P (DEHA); A=Additive PW (cere paraffiniche).

Batch	Stainless steel	Backbone		Main binder		Second binder		Plasticizer		Additive	
		%V	%V	%V	%V	%V	%V	%V	%V		
1	57	B	20-25	MB1	10-15	SB	2-4	P	0-2	A	0-2
2	55	B	25	MB2	10-15	SB	0-5	P	2-5	A	0-3

I vari componenti della miscela sono stati caratterizzati mediante analisi termogravimetrica (TGA), eseguita con lo strumento STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH), al fine di determinare la stabilità termica e la temperatura di degradazione, parametri termici utili per la scelta delle condizioni operative nelle fasi successive di lavorazione, come la miscelazione e l'estrusione.

In Figura 15 e Figura 16 sono riportate le curve TG ed i valori di onset dei principali componenti dei migliori batch ottenuti.

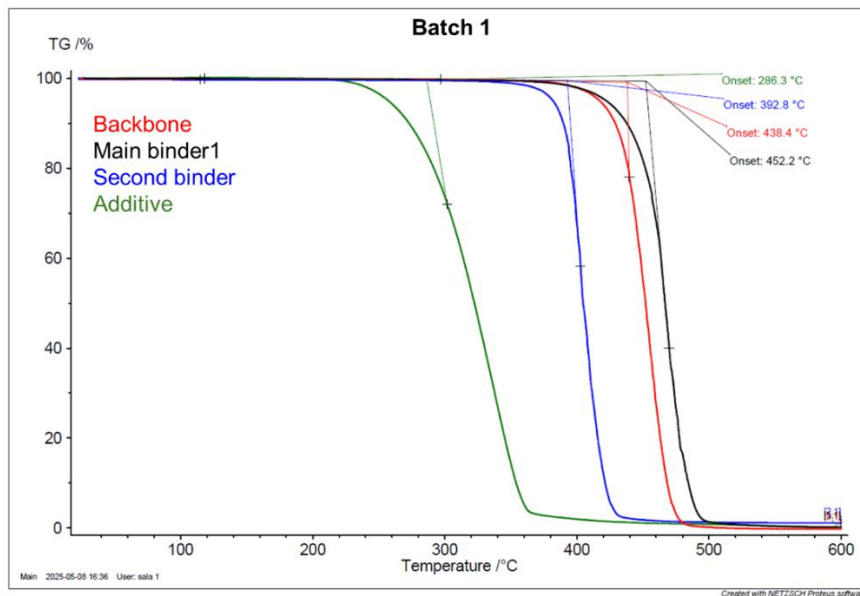


Figura 15 Curve termogravimetriche dei principali componenti di batch1.

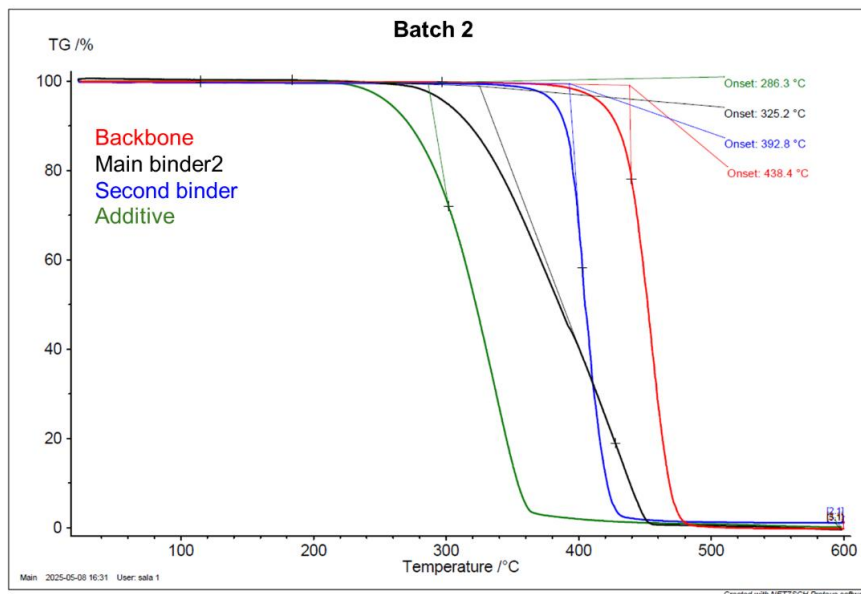


Figura 16 Curve termogravimetriche dei principali componenti di batch2.

7.3.2 Miscelazione, estrusione ed utilizzo dei filamenti per la realizzazione di elementi per celle elettrochimiche mediante stampa MMEX

Stabilite le formulazioni, i componenti selezionati sono stati mescolati mediante un mixer a circa 180°C. Dopo raffreddamento, le miscele sono state macinate con un mulino IKA M20 e le

polveri ottenute sono state estruse sotto forma di filamento utilizzando un estrusore di filamenti, Felfil EVO come da Tabella 7.

Tabella 7 Principali parametri di processo di estrusione di filamenti metallici.

T estrusione (°C)	Mode	Puller speed (m/min)	Spool speed (rpm)	Travel speed (cm/min)	Fan	Diametro (mm)
210	Manual	0.4-0.5	25	4	ON	1.75

In Figura 17 è riportata una foto effettuata durante il processo di estrusione del filamento metallico.



Figura 17 Fotografia dell'estrusione del filamento ad alto carico di polvere di acciaio 316L.

Le miscele batch1 e batch 2 sono risultate estrudibili ed hanno consentito l'ottenimento di filamenti di diametro sufficientemente omogeneo (1.60-1.80 mm).

Le immagini acquisite mediante SEM con microscopio Phenom SEM di Thermo Fisher Scientific, mostrano che, nella sezione del filamento analizzato, le particelle sferiche di acciaio 316L risultano distribuite in modo omogeneo (Figura 18).

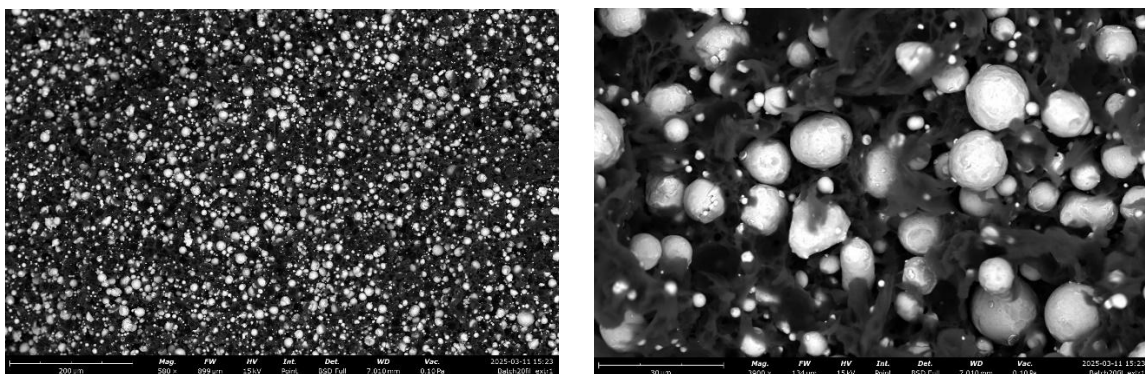


Figura 18 Immagini SEM della sezione di filamento polimero/acciaio 316L homemade.

I filamenti di tipo 1 e 2 sono stati caratterizzati attraverso analisi TG, per verificare il residuo in peso (wt%) e valutare la temperatura da utilizzare per il debinding termico. Le relative curve sono riportate in Figura 19. Tutta la componente organica è completamente degradata al di

sotto dei 500°C e il contenuto effettivo di polvere d'acciaio, ottenuto dalla percentuale di peso residuo delle curve TGA, è circa 84-85 wt%. Tale valore è in buon accordo con il contenuto in volume di polvere di acciaio inserito inizialmente nella miscela (55-57%).

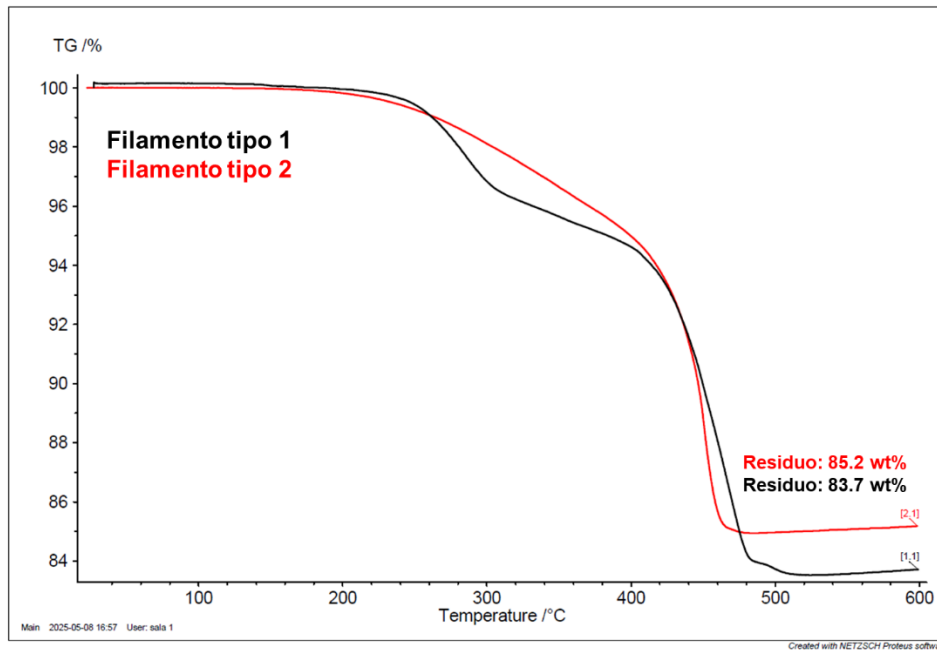


Figura 19 Curve termogravimetriche dei filamenti ottenuti da estrusione di batch1 e batch2.

Successivamente è stata verificata la stampabilità dei filamenti prodotti. Provini con dimensioni pari a 20x12x7 mm (Figura 20) sono stati realizzati mediante stampa 3D utilizzando una stampante Prusa i3 MK35 e le condizioni di stampa di tabella 9.



Figura 20 Provino di stampa 3D di dimensioni 20 x 12 x 7 mm ottenuto da filamento polimero/acciaio 316L home-made.

Tabella 8 Condizioni di stampa dei provini da filamento homemade

Filament	Material	T nozzle (°C)	Tbad (°C)	Infill type	Speed (mm/s)	Layer thickness (mm)	Infill Density (%)
Filamento tipo 2	85% wt stainless steel/15% polymers	210	60	linear 45°	30	0,15	--100

Entrambe le tipologie di filamento hanno mostrato una buona stampabilità. I provini 3D ottenuti sono stati sottoposti a processi di debinding termico e sintering nelle condizioni riportate nella curva di riscaldamento di Fig. 5.

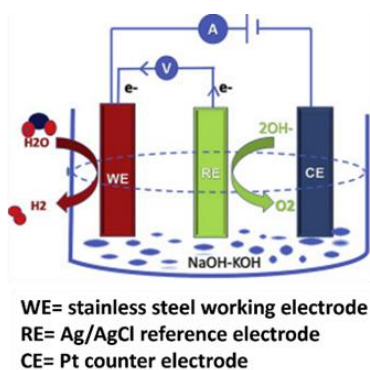
Dopo processo di sintering, i provini realizzati con il filamento di tipo 1 non hanno generato barrette metalliche, ma si sono sgretolati. Al contrario, il filamento di tipo 2 ha prodotto campioni sinterizzabili (Figura 21) che sono stati utilizzati come elettrodi destinati a celle elettrochimiche (elettrodo 3D-4).



Figura 21 Provino di stampa 3D realizzato con filamento homemade, sinterizzato ed utilizzato come elettrodo 3D-4.

7.4 Test di elettrodi

La valutazione elettrochimica dell'attività degli elettrodi, ottenuti per stampa MEX, nelle reazioni di elettrolisi dell'acqua è stata eseguita con un potenziostato/galvanostato Princeton Applied Research 2731A rev. 202. È stata impiegata una configurazione a tre elettrodi come schematizzato in Fig. 22,



A



B

Figura 22 Schema (A) e foto (B) della cella elettrolitica a tre elettrodi utilizzata per testare gli elettrodi stampati mediante MEX nel processo di elettrolisi dell'acqua.

È stata valutata la capacità catalitica degli elettrodi di promuovere la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER) con voltammogrammi lineari a stato stazionario (LSV - Linear Sweep Voltammetry) registrati in una soluzione 1,0 M di KOH, ad una velocità di scansione di 5 mV s^{-1} . L'intervallo di potenziale è stato selezionato intorno ai potenziali di inizio dell'HER per catturare l'inizio del processo (da 0 a -1.8V).

Gli elettrodi stampati a geometria complessa 3D-1, 3D-2 e 3D-3 sono stati confrontati con l'elettrodo stampato e non strutturato 3D-0, con l'elettrodo stampato con il filamento

homemade (3D-4) e con un elettrodo costituito da una barretta di acciaio 316L non ottenuta da stampa 3D (chiamata SS316L). Le correnti elettriche acquisite sono state normalizzate rispetto all'area geometrica calcolata dei campioni in modo da renderle confrontabili tra loro. I potenziali misurati sono stati standardizzati rispetto all'elettrodo ad idrogeno (RHE) secondo la seguente equazione: $E_{RHE} = E_{Ag,AgCl} + E^0_{Ag,AgCl} + 0.059 \cdot pH$.

La Fig. 23 mostra le curve di polarizzazione per la reazione di sviluppo di idrogeno per gli elettrodi precedentemente descritti rappresentando la densità di corrente in funzione del potenziale standardizzato. La curva dell'elettrodo non stampato (SS316L) è stata diagrammata in nero e messa a confronto con le curve relative agli elettrodi stampati.

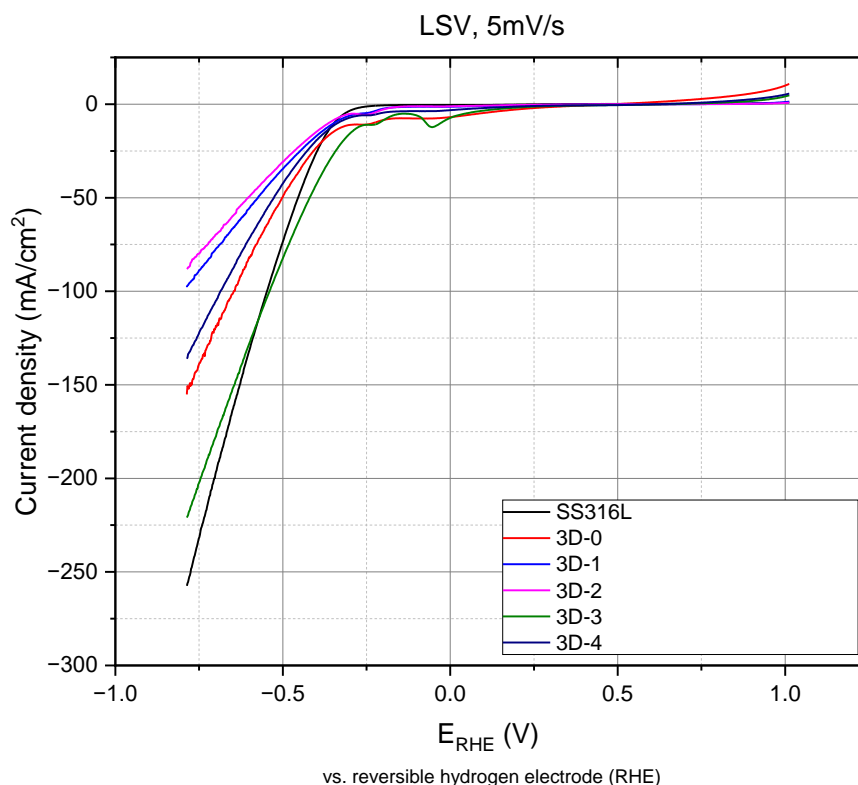


Figura 23 Voltammogrammi lineari a stato stazionario (LSV- Linear Sweep Voltammetry) per gli elettrodi di acciaio non stampato (SS316L), stampati in 3D con filamento Basf Ultrafuse (3D-0,3D-1, 3D-2, 3D-3) e con il filamento homemade (3D-4)

Le LSV registrate in presenza degli elettrodi stampati mostrano, differentemente dall'elettrodo SS316L, prima dell'inizio del processo di riduzione dell'idrogeno, un picco catodico di bassa intensità, che risulta più pronunciato nel caso dell'elettrodo 3D-3.

La presenza di queste irregolarità potrebbe essere attribuita ad un fenomeno di riduzione catodica a carico dell'elettrodo, probabilmente dovuto alla trasformazione di un ossido o di fasi miste o minori (es. ferrite) presenti nell'elettrodo [2]. Ulteriori indagini sono in corso per studiare il fenomeno.

Dalle LSV sono stati ottenuti gli onset secondo la procedura indicata da Giacomo de Falco et. Al. [3]. in cui viene proposta una metodologia per la valutazione del potenziale di onset a partire dalla derivata seconda discreta di curve di voltammetria a scansione lineare (LSV) e, in

particolare, valutati come il primo estremo della derivata seconda della densità di corrente rispetto al potenziale elettrico standardizzato (E_{RHE}).

Il potenziale di inizio (onset) riportato è il potenziale al quale inizia il processo di trasferimento elettronico per la reazione di evoluzione dell'idrogeno (Hydrogen Evolution Reaction), cioè il potenziale al quale la corrente catodica comincia ad aumentare indicando la transizione tra un regime di attività non faradico ad uno faradico. Un più basso potenziale di onset rispetto all'elettrodo SS316L è indice di un'attivazione più facile e/o di un trasferimento di massa più agevole per la reazione considerata, esso può dunque essere utilizzato per stimare le prestazioni, nel caso specifico, degli elettrodi "nudi" (in assenza di elettrocatalizzatori) nei processi di sviluppo di idrogeno.

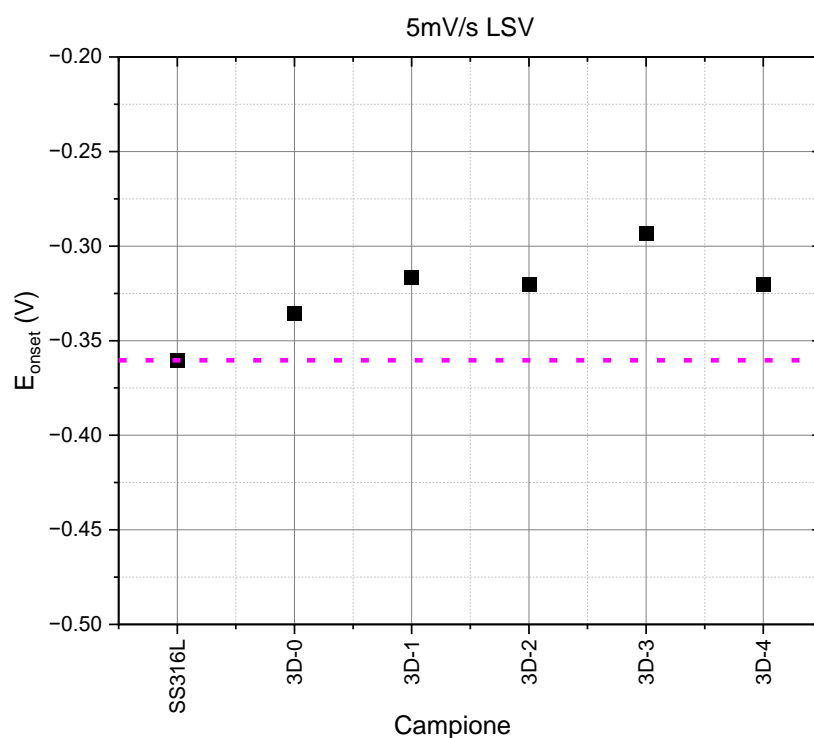


Figura 24 Potenziali di onset degli elettrodi di acciaio non stampato (SS316L), stampati in 3D con filamento Basf Ultrafuse (3D-0, 3D-1, 3D-2, 3D-3) e con il filamento homemade (3D-4)

Nella Figura 24 sono stati messi a confronto i potenziali di onset per reazioni di sviluppo di idrogeno per gli elettrodi SS316L, 3D-0, 3D-1, 3D-2, 3D-3, 3D-4 e si può osservare che per tutti i campioni stampati i valori di onset sono più bassi di quelli dell'elettrodo SS316L. Il migliore risultato si è ottenuto con l'elettrodo 3D-3. Inoltre, l'elettrodo 3D-4 prodotto da filamento homemade ha dato risultati analoghi a quelli dell'elettrodo 3D-0, di geometria paragonabile ma stampato con il filamento Basf.

Sono stati inoltre calcolati i valori di sovratensione (overpotential) secondo la seguente equazione:

$$\eta = E_{app} - E_{eq}$$

dove E_{app} è il potenziale applicato (V) vs Ag,AgCl|KCl(sat), ed E_{eq} è il potenziale di equilibrio della reazione HER a pH 14.

Una densità di corrente di 10 mA/cm^2 è un valore comunemente utilizzato come riferimento standard per confrontare le prestazioni di elettrodi e materiali catalitici. Inoltre, la sovratensione a 10 mA/cm^2 è un parametro chiave per valutare l'efficienza di un elettrodo o di un elettrocatalizzatore nella produzione di idrogeno tramite elettrolisi dell'acqua, in particolare nella reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER). Infatti, il potenziale a cui si raggiunge questa densità di corrente indica quanto "facilmente" l'elettrodo può promuovere la reazione HER. Più basso è questo potenziale, più efficiente è l'elettrodo, perché richiede meno energia elettrica per produrre una certa quantità di idrogeno. Come si vede dal grafico in Fig. 25 i campioni 3D mostrano valori più bassi o confrontabili all'elettrodo SS316L; tra questi il 3D-3 mostra un valore nettamente migliore.

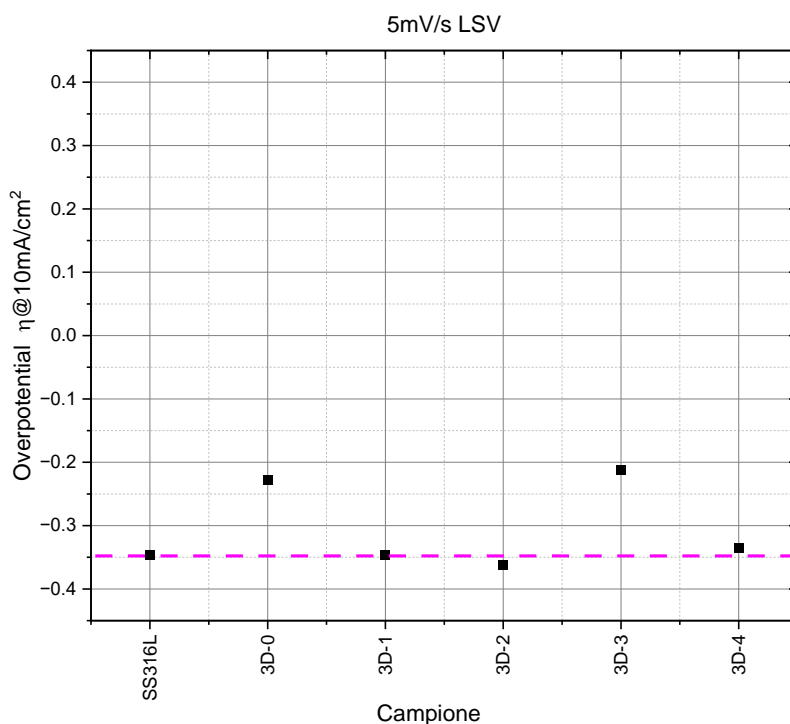


Figura 25 Overpotential a 10 mA/cm^2 degli elettrodi di acciaio non stampato (SS316L), stampati in 3D con filamento Basf Ultrafuse (3D-0,3D-1, 3D-2, 3D3) e con il filamento homemade (3D-4)

Poiché il materiale costruttivo è sempre SS316L, le differenze registrate sono da attribuire a fattori di forma e rugosità introdotte dal processo di stampa.

I risultati suggeriscono che gli elettrodi, seppur in modo limitato, possono essere utilizzati per l'elettrolisi dell'acqua. La conducibilità del materiale, unita alle geometrie realizzabili per stampa 3D rende i manufatti ottimi candidati per supportare una fase attiva, mediante deposizione, per migliorare il comportamento elettrolitico.

Ulteriori approfondimenti sperimentali sono già in corso.

7.5 Riferimenti bibliografici

- [1] S. Bocchi, G. D'Urso, C. Giardini, M. Carminati, C. Borriello, L. Tammaro, S. Galvagno, Reuse of green parts for metal material extrusion: A recycling approach for improved sustainability, *Journal of Cleaner Production*, 434, 2024, 140165, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.140165>.
- [2] L. Li, Y. Ji, X. Luo, S. Geng, M. Fang, Y. Pi, Y. Li, X. Huang, Q. Shao, Compressive Strain in N-Doped Palladium/Amorphous-Cobalt (II) Interface Facilitates Alkaline Hydrogen Evolution, *Small*, 17, 2021, 2103798.
- [3] G. de Falco, M. Florent, A. De Rosa, T. J. Bandosz, Proposing an unbiased oxygen reduction reaction onset potential determination by using a Savitzky-Golay differentiation procedure, *J. of Colloid and Interface Science*, 586, 2021, 597-600, ISSN 0021-9797, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.127>.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non sono state utilizzate consulenze all'interno della LA per l'esecuzione delle attività di ricerca e l'ottenimento dei risultati.

9 Pubblicazioni scientifiche

È stato pubblicato un articolo dal titolo "Reuse of green parts for metal material extrusion: A recycling approach for improved sustainability" su "Journal of Cleaner Production", giornale peer reviewed edito da Elsevier; (<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.140165>).

È stato pubblicato un articolo dal titolo "Spheroidization of Alumina Powders for Additive Manufacturing Applications by DC Plasma Technology" su "Molecules", giornale peer reviewed edito da MDPI; (<https://doi.org/10.3390/molecules30030453>).

10 Eventi di disseminazione

Presentazione poster PS.69 a Nanoinnovation 2024-Roma, C. Borriello, R. Miscioscia, S. Portofino, L. Tammaro, P. Iovane, A. De Girolamo Del Mauro, G. Pandolfi, S. Galvagno titolo Metal Material Extrusion 3D-printed stainless-steel electrodes for water electrolysis.