



Consiglio Nazionale delle Ricerche

# **Piano Annuale della Ricerca CNR PAR 2013-2014**

---

III Accordo di Programma MSE/CNR

**CONSUNTIVO DELLE ATTIVITÀ CNR**

**RELAZIONE TECNICA PROGETTO MATERIALI**

Dipartimento di Ingegneria,  
ICT e Tecnologie per  
l'Energia e i Trasporti

1 Aprile 2014  
28 febbraio 2016

Il presente documento è stato creato dall'Unità di coordinamento del Dipartimento di Ingegneria, ICT e Tecnologie per l'Energia e i Trasporti con il contributo dei Coordinatori Scientifici di Progetto e dei Responsabili Amministrativi delle unità operative degli Istituti CNR e delle Università.

Si ringraziano tutti coloro che hanno attivamente e pazientemente collaborato . Un particolare ringraziamento va ai colleghi che operano negli uffici amministrativi degli Istituti CNR e delle Università.

Ideazione, realizzazione grafica e impaginazione a cura della sig.ra Silvia Presello.  
La costruzione del documento in PDF è a cura della sig.ra Silvia Presello  
Redazione finale delle tabelle amministrative riassuntive a cura della dott.ssa Valentina Cozza

---

## Tecnologie abilitanti per la ricerca di sistema elettrico: materiali e componentistica

---

### Premessa

Di particolare interesse è il settore delle applicazioni a temperatura medio-alta e degli impianti destinati agli impieghi di processo, che rappresentano una opportunità di innovazione tecnologica. Vi sono ancora notevoli potenzialità da esplorare, in particolare per ciò che riguarda le applicazioni di vettori termici a base di nanofluidi e di incremento dell'efficienza degli impianti termoelettrici nell'intervallo di temperatura tra 450 e 1000 °C, il miglioramento della componentistica negli impianti di termovalorizzazione sottoposta a forti sollecitazioni chimiche e meccaniche alle alte temperature.

I mercati nazionali ed internazionali percepiscono sempre più come strategico il ruolo dei materiali e lo ritengono strettamente correlato con l'intensità della competizione: l'attrattività verso l'innovazione indotta dai materiali è condizionata dal livello delle conoscenze in una determinata area, dalla possibilità di realizzare trasferimenti tecnologici, dalle strategie aziendali e da quelle pubbliche in grado di aiutare scelte importanti che comportano spesso elevati rischi di insuccesso. Sulle questioni dell'energia e della sostenibilità ambientale sono già state sviluppate diverse soluzioni innovative, ma spesso manca l'informazione, scientificamente e tecnologicamente supportata, di quello che si può già fare e delle risorse tecnico-scientifiche già disponibili.

I materiali giocano un ruolo chiave in tutti gli aspetti della filiera della fornitura di energia, dalla generazione di energia elettrica negli impianti di produzione fino alla sua fruizione da parte degli utenti finali. Il nostro paese ha una lunga tradizione di ricerca accademica e industriale nell'ambito della scienza e tecnologia dei materiali per l'energia e in questo periodo di grandi cambiamenti industriali è stato necessario creare valore aggiunto mediante l'integrazione di competenze derivanti dalla ricerca orientata e industriale. Sul piano tecnologico-industriale si è assistito negli ultimi quindici anni allo sviluppo di progetti nazionali ed internazionali che hanno stimolato la collaborazione fra ricercatori provenienti dalla ricerca istituzionale e dall'industria per affrontare insieme i temi dell'efficienza energetica, del ricorso a fonti alternative e non convenzionali, della valutazione dell'impatto ambientale connesso al ciclo di vita di materiali e processi. Grazie a questa sinergia multidisciplinare, che ha permesso di superare molte problematiche legate all'integrazione dei processi produttivi tradizionali, materiali, componentistica e sistemi energetici sono stati oggetto di profonde innovazioni tecnologiche volte ad un miglioramento dell'efficienza nell'utilizzo dell'energia ed una diminuzione dei consumi.

*Le attività e i risultati di seguito descritti sono analiticamente spiegati ed illustrati negli allegati tecnici presentati dalle singole unità operative di beneficiari e co-beneficiari.*

### Quadro generale di riferimento programmatico del progetto

Le attività di ricerca proposte sono mirate allo sviluppo di materiali per l'energia e delle relative tecnologie abilitanti, rientrano fra le linee strategiche del CNR nell'ambito dei materiali per l'energia e sono state elaborate sulla base di considerazioni contenute nel documento Strategic Energy Technology (SET) Plan della Commissione Europea e del Basic Energy Science Advisory Committee del US Department of Energy.

Alla base di questa proposta vi è la considerazione di carattere generale che una barriera significativa allo sviluppo di un dispositivo e quindi all'impiego di un nuovo materiale è la scarsità di conoscenza e quindi l'impossibilità di mettere a punto le necessarie tecnologie produttive. In questo ambito metodologie di ricerca multidisciplinari sui materiali possono contribuire efficacemente alle conseguenti scelte di sviluppo sperimentale e quindi, se opportunamente supportate, possono innescare un loop di coinvolgimento, crescita e sviluppo tecnologico dell'industria nazionale.

Tutte le linee di attività proposte si prestano a divenire strumento di coordinamento con gli altri Enti partecipanti alla Ricerca di sistema elettrico anche grazie alle collaborazioni scientifiche già esistenti fra i singoli gruppi di ricerca.

L'attività si è articolata lungo su 4 direttrici:

1. Studio e sviluppo di membrane ceramiche a conduzione mista per la valorizzazione di gas da biomasse (separazione di H<sub>2</sub>). – Area B.1.1;
2. Nanofluidi per la lubrificazione – Area C.1;
3. Materiali Termoelettrici – Area C.1;
4. Rivestimenti per la protezione da corrosione ed usura di materiali strutturali – Area B.1.1.

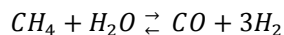
Nel dettaglio:

1. **Studio e sviluppo di membrane ceramiche a conduzione mista per la valorizzazione di gas da biomasse (separazione di H<sub>2</sub>).**

L'attività è finalizzata alla sperimentazione di componentistica innovativa a base di conduttori ceramici compositi a conduzione mista (cer-cer BCZY-MDC) da impiegarsi per la separazione selettiva di H<sub>2</sub> in funzione di un accumulo più efficiente del vettore energetico.

Attualmente la produzione di idrogeno viene condotta principalmente mediante reforming del gas naturale e, in misura minore, da processi di ossidazione parziale o reforming catalitico di altri combustibili fossili o derivati. Alternative "verdi", ancora in fase di sviluppo, per la produzione di H<sub>2</sub> si basano sull'elettrolisi dell'acqua e sul trattamento delle biomasse condotti utilizzando elettricità ottenuta da fonti rinnovabili. La gassificazione della biomassa vegetale per la produzione di energia o di idrogeno è un settore in continua espansione, essendo la biomassa una fonte rinnovabile e neutra relativamente al bilancio di emissione di CO<sub>2</sub> in atmosfera. Lo sviluppo di tecnologie di utilizzo delle biomasse per la produzione di energia in generale e di combustibili per veicoli è attualmente orientato all'impiego di piattaforme multicombustibile che permetterebbero di effettuare la scelta del combustibile ottenibile dalle biomasse, in base, per esempio, alla direzione prevalente del mercato. Così facendo, la scelta può orientarsi su benzine (processo di Fisher Tropsch), metanolo, dimetiletere o direttamente sulla produzione di idrogeno, ma richiede un'importante implementazione tecnologica degli impianti attualmente impiegati. La produzione a costi sostenibili di gas di sintesi prodotti da biomasse richiede l'ottimizzazione di diversi processi, molti dei quali basati sulla filtrazione e separazione delle diverse componenti, tra cui il cleaning, condotto ad alta temperatura prima dell'unità di reforming, e l'upgrading, che deve essere effettuato con materiali chimicamente resistenti ai metalli pesanti e ai sali di alcalini ed alcalino-terrosi presenti nelle biomasse.

Il processo di steam reforming è attualmente il metodo più utilizzato per la produzione di idrogeno dal gas proveniente dalla pirolisi delle biomasse. Nel caso del metano il processo è altamente endotermico e limitato dall'equilibrio:



La reazione deve essere condotta a ≈850°C, riducibile a ≈600° se l'idrogeno viene rimosso in continuo dal sistema. La produzione di H<sub>2</sub> su scala industriale comprende sistemi di separazione e purificazione dai gas co-prodotti quali la pressure swing adsorption (PSA) e la distillazione criogenica (alte temperature, processi altamente energivori a cui la separazione mediante membrane può diventare una valida alternativa. A queste temperature potrebbero essere ancora utilizzate le membrane metalliche che però sono soggette ad avvelenamento da idrocarburi già per concentrazioni ≥ 0.5 ppm ed è per questo motivo che per la separazione dell'idrogeno da combustibili fossili o o syngas alle alte temperature (> 500°C) stanno suscitando un notevole interesse le membrane ceramiche dense. Nel caso di conduttori ionici ceramici densi, la molecola di H<sub>2</sub> viene ionizzata e dissociata all'interfaccia e i protoni migrano attraverso il bulk della membrana fino a raggiungere l'altra interfaccia dove avviene la riduzione ad H<sub>2</sub> molecolare. In particolare, quelle a base di conduttori misti protonici-elettronici (MPEC) hanno la caratteristica di essere selettive verso l'H<sub>2</sub> e permettono quindi di limitare il numero degli step di purificazione. Inoltre, la separazione dell'idrogeno è ottenuta in modo non galvanico, perché la driving force del processo di trasporto dell'idrogeno (diffusione accoppiata di elettroni e protoni) è il gradiente della pressione parziale di idrogeno attraverso il materiale. Nel caso dei conduttori protonici ceramici, è generalmente necessario aumentarne la conducibilità elettronica con l'aggiunta di un conduttore elettronico (metallo) o misto (ceramico) cosicché il composito finale, cer-met o cer-cer, abbia  $t_{H^+} = t_e$ . Tra questi Ni-La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>O<sub>2-d</sub> e Ni-BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> sono attualmente i materiali più studiati e più promettenti, ma necessitano di

---

ulteriori messe a punto in termini di composizione al fine di migliorarne la stabilità chimica agli inquinanti provenienti dalle biomasse trattate.

## 2. Nanofluidi per la lubrificazione

L'attività è finalizzata a sperimentare l'impiego di nanolubrificanti in un microgeneratore per il miglioramento dell'efficienza di conversione del motore a c.i.

Gli studi più recenti applicati a sistemi di multi-generazione hanno dimostrato, su scala di laboratorio, l'efficacia anti-usura di nanorefrigeranti/lubrificanti che, a parità di potenza efficace dei sistemi di multi-generazione, permetterebbero di diminuire i volumi di fluido impiegato, e quindi gli ingombri, e aumentare i tempi di vita dei motori. Da queste osservazioni è nata la linea di attività svolta nel PAR precedente e i cui risultati hanno permesso di mettere a punto le metodologie di sintesi di nanofluidi di interesse per lo scambio termico e di sviluppare un impianto per la misura del coefficiente di scambio termico in condizioni di flusso termico imposto. Oltre alle proprietà di scambio termico è stato recentemente osservato che i nanofluidi ottenuti da oli possiedono proprietà lubrificanti notevolmente superiori ai fluidi base. Quindi, anche se i nanofluidi, nel senso generale del termine, nascono principalmente per applicazioni di tipo termico, i nanolubrificanti rappresentano una nuova categoria sviluppata per applicazioni di tipo energetico e nel settore dei trasporti. Con la scoperta delle nanostrutture di carbonio, in particolare il fullerene ed ora il grafene, si è aperta una nuova gamma di potenziali utilizzi delle nanoparticelle nel campo della tribologia, ipotizzando che le nano-sfere possano essere impiegate alla stregua di cuscinetti di rotolamento per minimizzare gli effetti negativi legati ai fenomeni di attrito e usura negli accoppiamenti meccanici.

Applicazioni presenti e future, sia in dispositivi convenzionali che in prototipi richiedono sempre di più di velocizzare i moti reciproci dei componenti accoppiati, ridurre i carichi applicati e garantire sufficiente affidabilità per milioni di cicli di funzionamento. In queste condizioni l'impiego di sistemi di lubrificazione più efficienti è diventata la nuova sfida da affrontare per ricercatori e progettisti.

Negli ultimi vent'anni si è assistito ad un forte incremento dell'interesse verso additivi di nuova generazione, in particolare su scala nanometrica. Questi ultimi hanno mostrato caratteristiche anti-attrito ed anti-usura e diversi studi sperimentali hanno messo in evidenza che in film sottili, le sospensioni colloidali penetrano nella zona di contatto formando uno strato limite di spessore superiore a 1 o 2 volte le dimensioni delle particelle.

Le recenti norme e direttive che regolano i settori dell'energia e dei trasporti richiedono lo sviluppo ed il consolidamento di tecnologie atte a diminuire i consumi di combustibile e a limitare le emissioni inquinanti, e per fare questo bisogna migliorare sia i combustibili sia i sistemi di lubrificazione. A questo scopo la riduzione degli attriti e dell'usura dei dispositivi meccanici si posiziona tra gli aspetti prioritari da considerare nell'ambito del risparmio energetico in sistemi di cogenerazione con motori a combustione, dove trovano posto centinaia di accoppiamenti tribologici, dai cuscinetti a rotolamento e strisciamento, ai pistoni, agli organi di trasmissione, frizioni, e l'applicazione dei principi della tribologia diventa essenziale per garantire migliori prestazioni e affidabilità.

L'approccio tribologico si occupa di quantificare l'efficienza della lubrificazione di tutti i costituenti in movimento del motore, allo scopo di ridurre attriti e usura dei componenti. Le condizioni di lubrificazione spaziano fra due estremi legati principalmente ai valori del carico applicato, della velocità di strisciamento e della viscosità del lubrificante: la lubrificazione a film spesso (o idrodinamica) e la lubrificazione limite. Il passaggio da un regime all'altro avviene in maniera graduale con variazione delle percentuali di carico sopportate dal film fluido e dalle asperità superficiali ricoperte dallo spessore molecolare di lubrificante. I fluidi lubrificanti, nell'assolvere le tradizionali funzioni protettive, contribuiscono in maniera determinante alla riduzione dei consumi ed alla longevità di esercizio del motore e gli effetti di un additivo lubrificante possono risultare determinanti, specie in condizioni caratterizzate da un elevato carico. Per limitare l'attrito e l'usura sono attualmente utilizzati, tra gli altri, lubrificanti contenenti additivi organici solubili. L'esposizione di questi additivi alle alte pressioni e temperature durante l'esercizio delle coppie cinematiche ne provoca infatti la degradazione termica e la formazione di uno strato "antiusura" all'interfaccia che previene il deterioramento delle parti meccaniche coinvolte. Lo svantaggio principale nell'utilizzo di queste tipologie di lubrificanti è però la necessità di utilizzare delle grandi quantità di costosi additivi che, ad elevate velocità di strisciamento ed alto carico, presentano un'efficacia limitata. I meccanismi attraverso i quali i nano-fluidi svolgono un'azione lubrificante sono essenzialmente di due tipi. Il primo si basa su un'azione di rotolamento delle nano-particelle e

sulla formazione di un film protettivo all'interfaccia che aumenta la scorrevolezza delle due superfici a contatto e ne impedisce lo sfregamento diretto. La seconda invece è un'azione di abbassamento del grado di rugosità delle superfici coinvolte grazie alla penetrazione, al "riempimento" e all'effetto levigante delle nano-particelle sulle irregolarità superficiali. L'aggiunta di nanoparticelle negli oli lubrificanti sembra ridurre significativamente il coefficiente di attrito e aumentare la capacità di carico delle superfici a contatto nei sistemi meccanici. Un'ampia varietà di meccanismi di interazione tra nanoparticelle, fluido e superfici è stata proposta dalla letteratura negli ultimi anni, allo scopo di spiegare il ruolo effettivo svolto dalle nanoparticelle nei diversi regimi di lubrificazione.

### 3. Materiali Termoelettrici

Nell'ambito del risparmio dell'energia elettrica, l'attività prevede lo sviluppo e la caratterizzazione di moduli TE efficienti e stabili a temperature tra 400 e 600 °C e lo studio di fattibilità dell'integrazione di un generatore termoelettrico in un sistema complesso di generazione.

Il recupero dei calori dispersi e la loro conversione diretta in energia elettrica è di primaria importanza per aumentare l'efficienza di diversi sistemi utilizzatori e incrementare pertanto il risparmio energetico.

I generatori termoelettrici (TEG), date la loro dimensione contenuta, la capacità di sfruttare sia differenze di temperatura notevoli che gradienti modesti, l'assenza di parti in movimento e la scarsa manutenzione che richiedono sono stati frequentemente proposti ed applicati sia per il recupero di cascami termici sia per la produzione di energia elettrica in sistemi cogenerativi.

I TEG, proprio per le caratteristiche sopra citate, risultano interessanti per alimentare dispositivi e sensori non collegati alla rete elettrica, ad esempio lungo i gasdotti o in stabilimenti industriali di grandi dimensioni, ma le applicazioni più interessanti sono attualmente quelle di piccola taglia dove si dimostra l'utilità dell'impiego di TEG come dispositivo ancillare nella razionalizzazione della spesa energetica attraverso il miglioramento dell'efficienza complessiva del sistema di conversione dell'energia complessiva in energia elettrica.

La realizzazione di moduli per temperature medio-alte sta seguendo negli ultimi anni percorsi differenti in funzione delle applicazioni e degli intervalli di temperatura previsti. Le soluzioni proposte sia come prototipi da laboratorio che come primi moduli commerciali sono principalmente a base di:

-Tellururo di piombo: è probabilmente ad oggi il materiale con le migliori proprietà termoelettriche e l'unico per il quale è possibile trovare alcuni moduli in commercio. Il suo punto di forza è certamente l'elevata figura di merito (valori  $\geq 1.5$  sono spesso riportati in letteratura). La temperatura di servizio è limitata a 550-600°C. La sua elevata densità ( $>8 \text{ g/cm}^3$ ) e la scarsa disponibilità di Te ne limitano in parte l'impiego, in particolare in applicazioni mobili e i limiti imposti dalla Comunità Europea all'uso del Pb riducono drasticamente le prospettive di diffusione di TEG basati su questo materiale. Assieme al siliciuro di germanio (e in futuro alle skutteruditi) questo materiale è usato per la produzione di TEG per applicazioni spaziali.

-Skutteruditi: come il tellururo di piombo presentano elevate figure di merito, elevata densità e il limite superiore di temperatura di circa 600° C. Hanno composizione generale  $\text{RTE}_4\text{Sb}_{12}$ , con R metallo alcalino o terra rara e T e E metalli di transizione e per questo possono potenzialmente porre problemi di tossicità. Anche in questo caso sono stati proposti alcuni prototipi di modulo.

-Siliciuri: bassa densità, temperature di esercizio fino ai 600°C, costo contenuto, assenza di tossicità e figura di merito piuttosto elevata rendono questi materiali degli ottimi candidati per la realizzazione di moduli termoelettrici per temperatura medio-alta. In particolare sono in fase di studio per la realizzazione di TEG pensati anche per il settore automotive, nel quale costo e leggerezza dei dispositivi sono parametri essenziali.

Il metodo che viene comunemente utilizzato in microelettronica per la misura della resistenza di contatto è il cosiddetto TLM o transfer length method. Questa tecnica prevede la deposizione sul materiale semiconduttore di una serie di elettrodi a distanze progressivamente maggiori. Dalla resistenza totale misurata in funzione della distanza degli elettrodi è possibile ricavare la resistenza di contatto all'intercetta, ovvero per  $L$  che tende a zero. Questa efficace tecnica è tuttavia poco adatta per i dispositivi termoelettrici perché utilizza processi fotolitografici e non permette di verificare tutti i tipi di contatti utilizzati nella costruzione dei moduli.

La realizzazione di moduli termoelettrici da impiegare sia come moduli Peltier per il raffreddamento, sia come moduli per la generazione elettrica richiede naturalmente la possibilità di testare le loro caratteristiche di funzionamento. Questo risulta importante sia a fini diagnostici per la loro messa a punto, sia per poter certificare le proprietà dei moduli prodotti, in particolare in termini di potenza e efficienza di conversione.

A questo scopo la stazione di test deve permettere sia di caratterizzare elettricamente la risposta di un modulo TE sottoposto ad una prefissata coppia di temperature calda (da qui in poi  $T_h$ ) e fredda ( $T_c$ ) che di determinare sperimentalmente il flusso di calore che attraversa il modulo stesso. Infatti, per definizione, l'efficienza di conversione del calore in energia per un modulo TE è data dalla potenza elettrica prodotta dal modulo divisa per il calore assorbito al lato caldo.

#### 4. Rivestimenti per la protezione da corrosione ed usura di materiali strutturali

Per migliorare l'efficienza dei materiali strutturali delle turbine a gas impiegate per la produzione di energia elettrica da biogas, sono stati studiati rivestimenti multilayer protettivi delle palette in condizione di corrosione a caldo.

Considerando che l'efficienza di una turbina a gas aumenta di  $\approx 1\%$  per  $10^\circ\text{C}$  di incremento della temperatura del gas in ingresso, si pone grande attenzione alla valutazione e all'incremento delle temperature massime applicabili.

In numerose applicazioni per la produzione di energia, la componentistica opera in condizioni estremamente gravose che inducono un rapido degrado delle proprietà funzionali dei materiali strutturali. Secondo dati disponibili per gli Stati Uniti, il costo della sola corrosione dei metalli negli USA è stimato in 300 miliardi di dollari l'anno (circa il 4,2% del PIL), maggiore del costo annuo causato da inondazioni e incendi, e si valuta che il 40% della produzione totale di acciaio degli Stati Uniti sia impiegata nella sostituzione di parti erose/corrosive.

Impianti ad alta efficienza per la produzione di energia elettrica sono quelli a ciclo combinato, ma utilizzando biomasse come fonte combustibile, il rendimento di questi sistemi è fortemente limitato dai fenomeni di erosione/corrosione. Sono stati condotti esperimenti su sistemi alternativi per abbassare la temperatura in ingresso turbina da  $980 \div 1200^\circ\text{C}$  a  $700 \div 750^\circ\text{C}$ , ma ciò ne ha ulteriormente peggiorato il rendimento, dal momento che l'efficienza di una turbina a gas aumenta di oltre l'1% per ogni  $10^\circ\text{C}$  di incremento nella temperatura del gas in ingresso. L'accoppiamento diretto tra combustore e turbina a gas è stato quindi finora impiegato solo con combustibili "puliti", soprattutto a causa dei processi di erosione e corrosione della turbina provocati dall'utilizzo di combustibili *low grade* quali sono le biomasse, e dovuti alla grande quantità di particolato e catrame ma soprattutto di composti alcalini, ammoniacali, di HCN e  $\text{H}_2\text{S}$  nel gas combustibile.

La corrosione a caldo è il fenomeno di degrado più evidente e maggiormente accelerato dalla presenza di chemicals aggressivi e può essere sintetizzato come l'ossidazione accelerata del materiale metallico indotta dalla formazione di un film sottile di sali fusi. La corrosione a caldo che si osserva nelle turbine è normalmente classificata in due tipologie: LTHC (Low Temperature Hot Corrosion), osservata principalmente nell'intervallo di temperatura  $650 \div 800^\circ\text{C}$ , e HTHC (High Temperature Hot Corrosion), osservata principalmente nell'intervallo  $850 \div 950^\circ\text{C}$ . Tra i diversi tipi di sali un ruolo fondamentale è svolto da  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaCl}$  che sono conduttori ionici. Il meccanismo di corrosione a caldo, non ancora completamente compreso, ha natura elettrochimica. In particolare, gli ioni  $\text{SO}_4^-$  e  $\text{Cl}^-$  sembrano essere responsabili della dissoluzione del film di ossido protettivo normalmente presente sulla superficie del materiale metallico. Oltre ai fenomeni chimici è importante menzionare i fenomeni di erosione, quali quelli che si osservano nelle palettature delle parti in movimento e degli statori dovuti al particolato contenuto nei gas. Altre parti sono soggette a fretting dovuto a moti oscillatori causati dalla vibrazione. Altre ancora a fenomeni di usura dovuti allo sfregamento di parti in movimento reciproco, con conseguente perdita delle tolleranze dimensionali.

Per migliorarne le prestazioni, nelle parti calde della maggior parte delle turbine a gas sono utilizzate superleghe a base Ni contenenti una decina di differenti alliganti: la complessità di queste leghe è dettata principalmente dalla necessità di migliorare le proprietà meccaniche ad alta temperatura e la resistenza all'ossidazione-corrosione a caldo. In questo caso i rivestimenti protettivi possono essere di grande aiuto nell'allungare il tempo di vita dei materiali strutturali. Le motivazioni per cui l'impiego di materiali rivestiti è spesso non accettato sono principalmente 1) le tecnologie di deposizione finora usate che rendono difficoltoso l'ottenimento in tempi compatibili con i processi industriali di film densi e omogenei in spessore ( $2\text{-}30\ \mu\text{m}$ ) e composizione su ampie superfici; 2) la tossicità dei componenti dei rivestimenti più performanti che ne rende sconsigliabile l'applicazione. Un compromesso accettabile è dato dagli alluminuri, usati singolarmente o come bond coating per rivestimenti barriera ceramici (TBC) a base di YSZ impiegati per fornire isolamento termico alla superlega che costituisce il substrato.

Una possibile alternativa alle superleghe a base nichel è data dalle leghe di alluminuro di titanio, in particolare dalle leghe  $\gamma\text{-TiAl}$ , che, grazie a caratteristiche quali l'alto punto di fusione, la bassa densità, l'alta resistenza

specifici, l'alto modulo specifico, la bassa diffusività, la buona stabilità strutturale e la discreta resistenza ad ossidazione e corrosione trovano impiego soprattutto per le palettature degli stati a bassa pressione delle turbine a gas. Nate per la propulsione aeronautica, queste turbine sono attualmente allo studio anche per la produzione di energia alle basse temperature (650÷850°C), a causa della formazione superficiale di ossidi misti allumina/titanio non protettivi. Per aumentare la T di ingresso, analogamente a quanto è correntemente fatto nel caso delle superleghe di nichel, l'applicazione di rivestimenti multifunzione a queste leghe potrebbe quindi essere una soluzione efficace per poter effettivamente usare le turbine a gas con sorgenti rinnovabili complesse quali le biomasse.

### Obiettivo generale del Progetto

Obiettivo generale del progetto è contribuire a colmare il divario tra ricerca di base orientata e R&D del sistema elettrico, puntando allo sviluppo di componentistica per l'impiego in tecnologie mirate alla razionalizzazione e al risparmio nell'uso dell'energia elettrica. Questo obiettivo, attualmente indicato come prioritario dalle maggiori istituzioni nazionali ed internazionali, viene perseguito perché può efficacemente concorrere ad attivare un circuito virtuoso di coinvolgimento industriale per lo sviluppo di dispositivi efficienti ed economicamente vantaggiosi

### Elenco dei Partecipanti al Progetto

Unità di Ricerca
CNR IENI – Istituto per l'Energetica e le Interfasi
CNR IM – Istituto Motori
CNR ISTEC – Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici
CNR ITC – Istituto per le Tecnologie della Costruzione
CNR ITM – Istituto per la Tecnologia delle Membrane
Politecnico di Torino – Dipartimento Scienza Applicata e Tecnologia
Università Roma Tre – Dipartimento di Ingegneria

### Partecipazione a progetti su tematiche affini

#### Linea 1:

ENI - Progetto Industria 2015 "Produzione di energia rinnovabile con il minimo impatto da un mix di biomasse e rifiuti speciali non pericolosi attraverso processi innovativi" in cui il CNR partecipa allo studio di membrane per la purificazione di biogas (2014-2016)

ITM – Progetto «H<sub>2</sub> production in membrane reactors with latest generation of catalysts» in the framework of the Scientific Cooperation Agreement between CNR and SRNSF (Georgia). (2014-2015)

ITM - Progetto "OMPA - Osmotic Pressure Actuator". Funded The Research Council of Norway, through Statoil. (2012-2015)

ITM - Progetto "METT – New highly innovative membrane operations for CO<sub>2</sub> separation (capture) at medium and high temperature: Experimental preparation and characterization, theoretical study on elementary transport mechanisms and separation design", funded by Ministry of Foreign Affairs and International Collaboration of Italy (2013-2015)

#### Linea 2:

ITC-CNR al progetto Europeo Cheap-GSHPs (CHeap and Efficient APplication of reliable Ground Source Heat exchangers and PumpS) - Innovation Actions, Horizon2020 LCE3 – 2014/2015: Demonstration of renewable electricity and heating/cooling technologies. Shallow geothermal energy: Improved vertical borehole drilling technologies to enhance safety and reduce costs. (2015-2019).



**Linea 4:**

ENI - Progetto Europeo "Materials' Innovations for a Safe and Sustainable nuclear in Europe – MATISSE".

L'attività riguarda la produzione e caratterizzazione mediante tecnologie PVD innovative di rivestimenti ad elevate prestazioni adatti ad essere impiegati nel campo della fissione nucleare, in particolare in reattori di IV generazione con ricadute sull'efficienza della produzione dell'energia elettrica.

**Coordinamento tra le attività del presente PAR e le attività condotte dagli altri due beneficiari (ENEA ed RSE spa) nell'ambito dei rispettivi AdP**

Le attività condotte nel Progetto 5 si caratterizzano per essere trasversali agli altri progetti e comprese in valori di TRL tra 2 e 4. Date queste specifiche caratteristiche, gli studi condotti nel presente PAR non presentano aspetti di sovrapposizione con le attività di ENEA e RSE SpA.

Per favorire il coordinamento e le collaborazioni scientifiche già in atto su temi di interesse comune, sono state organizzate due riunioni presso RSE SpA, durante le quali sono state presentate le quattro linee di attività del Progetto 5 (4 aprile 2014) e il loro stato di avanzamento (29 ottobre 2015).

Analogamente, nell'ambito del coordinamento con le attività del PAR di ENEA, sono state organizzate due riunioni presso i laboratori della Casaccia (4 febbraio 2015) e presso la Sede Centrale ENEA a Roma (9 luglio 2015) per presentare le attività di progetto della linea 1 relative alla separazione selettiva dell'idrogeno alle alte temperature.

**Relativamente al piano triennale in corso (2012-2104) specificare quali linee di attività (o sottolinee), si concluderanno e quali si intendono proseguire nel prossimo piano triennale (2015-2017)**

Nelle attività sviluppate in questo progetto sono stati investigati aspetti specifici relativi a materiali e componentistica che presentano un'ampia gamma di possibili finalizzazioni nell'ambito delle applicazioni per l'energia. Secondo quanto previsto dal piano triennale 2015-2017, si ritiene quindi di grande utilità per il sistema elettrico proseguire le attività di ricerca nell'ambito di: 1) separazione selettiva di H<sub>2</sub> mediante tecnologia a membrana; 2) impiego di nanolubrificanti per l'aumento dell'efficienza in dispositivi energivori; 3) realizzazione di moduli n-p basati sulla coppia Mg<sub>2</sub>Si- tetraedriti; 4) ottimizzazione e ingegnerizzazione dei processi di deposizione per l'ottenimento di rivestimenti su componenti di turbine a gas di geometria complessa (palettatura, statori, ...) ingegnerizzati in funzione del tipo di sollecitazione a cui tali elementi sono sottoposti.

Nel dettaglio:

**Linea 1:**

Si propone di studiare architetture innovative, in termini di microstruttura e di numero di strati, di membrane asimmetriche volte ad ottimizzare le proprietà meccaniche e fluidodinamiche dei dispositivi per arrivare a valori di permeabilità compatibili con lo sviluppo sperimentale di questi reattori. L'ingegnerizzazione di strutture a meso-porosità graduata può portare al sensibile aumento della permeabilità all'idrogeno riducendo sensibilmente le perdite di carico all'interno dell'impianto. Grazie alla dotazione strumentale e alle competenze presenti nel CNR possono essere sviluppare le metodiche e le procedure per lo scale-up di tali membrane a dimensioni compatibili con il testing in impianto pilota in condizioni di esercizio, necessario per valutarne l'impiego nella separazione di miscele da gas di sintesi o da biogas riformato.

**Linea 2:**

Si propone di valutare l'impiego di nanolubrificanti in frigoriferi per uso domestico, la cui diffusione sta velocemente crescendo anche nei paesi in via di sviluppo. Solo per applicazioni domestiche, si calcola che siano attualmente in uso nel mondo circa 1,4 miliardi di frigoriferi e congelatori che rappresentano circa il 14% del consumo totale di elettricità del settore residenziale. Un aumento della loro efficienza energetica può svolgere un ruolo importante nella riduzione dei costi e consumi energetici. Su questa base, grazie alle competenze e alla strumentazione presente al CNR, possono essere sviluppati nanolubrificanti da testare in impianto pilota. Per valutarne l'impatto di questi lubrificanti sui consumi energetici e sull'efficienza complessiva dell'impianto, è stato messo a punto un test-rig che simuli il funzionamento di un circuito frigorifero, comprensivo di scambiatori di calore (per il condensatore e l'evaporatore), valvola di laminazione e compressore (da testare), allestito con i necessari strumenti di controllo e misura.

---

**Linea 3:**

Le tetraedriti usate come semiconduttore di tipo p in un modulo termoelettrico presentano, nell'intervallo 100-400°C, una figura di merito di circa 0.43 rispetto a quello di circa 0.32 delle fasi HMS usate attualmente in abbinamento con termoelettrici a base di Mg<sub>2</sub>Si. Questo range di temperatura è interessante per l'accoppiamento della termoelettricità a tecnologie diverse da quelle per cui sono stati sviluppati i moduli studiati nell'ambito dell'Accordo di Programma.

Purtroppo la conducibilità elettrica e termica delle tetraedriti e dei siliciuri sono sensibilmente differenti. Questo implica perciò lo studio di geometrie di modulo diverse e la realizzazione e testing di questa coppia che si presenta molto interessante ai fini di un miglioramento dell'efficienza complessiva del modulo.

**Linea 4:**

I risultati ottenuti a 950°C, che hanno evidenziato come i sistemi substrato/coating sviluppati manifestino ottima resistenza all'ossidazione, necessitano di una validazione per il loro eventuale impiego a fini applicativi. In particolare devono essere ricoperti e sottoposti a prova su banco componenti con geometrie complesse. Recentissimamente sono inoltre stati proposti substrati a base di leghe TiAl di nuova generazione, ingegnerizzate per operare a temperature superiori a 850°C. Nell'ottica della sostituzione delle superleghe con leghe intermetalliche leggere, si propone quindi di riorientare la ricerca anche considerando queste nuove leghe intermetalliche in grado di lavorare a temperature prossime a 1000°C. Si prevede perciò di riproporre la sequenza di attività di ricerca e sviluppo già impiegata con successo nel precedente Accordo di Programma, così da arrivare a dare indicazioni in merito al tempo di vita nelle condizioni di esercizio dei materiali studiati.

**Costi**

Contributo totale previsto del progetto € 800.000

Il dettaglio dei costi è riportato nelle tabelle di rendicontazione.

## Linea progettuale 1: Studio e sviluppo di membrane ceramiche a conduzione mista per la valorizzazione di gas da biomasse (separazione di H<sub>2</sub>)

### Elenco dei Partecipanti alle attività

Unità di Ricerca	Sottolinea
CNR IENI – Istituto per l’Energia e le Interfasi	1.1
CNR ISTEC – Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici	1.2
CNR ITM – Istituto per la Tecnologia delle Membrane	1.3

### Stato dell’arte

Circa l’80% dell’idrogeno prodotto su scala industriale deriva dallo *steam reforming* del gas naturale, processo altamente endotermico e limitato dall’equilibrio. Da questo processo viene generata una miscela di gas contenente idrogeno assieme ad azoto, monossido e diossido di carbonio e altri contaminanti, per cui sono necessarie successive procedure di separazione per l’ottenimento di idrogeno puro. In questo campo, le membrane separatrici si stanno rivelando efficaci alternative ai sistemi convenzionali e spesso energivori di purificazione del idrogeno (PSA e distillazione criogenica).

Inoltre, la produzione di biogas/syngas da biomasse ha avuto un sorprendente aumento negli ultimi anni favorendo, grazie alle nuove incentivazioni, la messa in opera di impianti di piccola taglia (vedi “Report sulle Rinnovabili Elettriche Non Fotovoltaiche 2013” dell’Energy&Strategy Group del Politecnico di Milano). La purificazione dell’idrogeno ottenuto da biogas riformato e/o syngas è a sua volta di grande interesse tecnologico per l’ottenimento di combustibili e vettori energetici. Un mezzo, quindi, per favorire la ricaduta economica dell’investimento per la messa in opera di impianti ad alto contenuto tecnologico è la valorizzazione dei gas prodotti mediante la separazione delle componenti nobili (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) che ne faciliterebbe sia l’utilizzo in condizioni di generazione distribuita sia il trasporto per un diverso utilizzo finale. Da queste premesse, nell’ambito del precedente PAR è stato introdotto lo studio della messa a punto di membrane ceramiche da impiegarsi in processi per la separazione di idrogeno da miscele gassose ad alte temperature.

Le membrane possono essere classificate in base ai materiali costitutivi (Tabella 1). Attualmente, le membrane più efficienti in termini di purezza e selettività sono quelle basate su metalli preziosi e leghe (specialmente leghe a base di Palladio). Tuttavia il loro costo risulta elevato ed è stato stimato che, per soddisfare target di costo quali quello del Dipartimento dell’Energia degli Stati Uniti (1000\$ per m<sup>2</sup>), elementi come il Palladio devono essere eliminati o ridotti a spessori inferiori a 5 mm. La loro applicabilità viene inoltre limitata da criticità quali infragilimento da H<sub>2</sub> e avvelenamento da zolfo. Per superare tali problemi, la ricerca più recente è focalizzata sia sullo sviluppo di nuovi materiali (membrane ceramiche porose o dense) sia sulla riduzione del contenuto di platinoidi in quelli già noti.

**Tabella 1-** Confronto dei diversi tipi di membrana

	T (°C)	Selettività H <sub>2</sub>	Vantaggi	Svantaggi
<b>Polimeriche</b> Poliesteri, Uretani	<100°C	Bassa	Basso costo Facilmente scalabili	Resistenza chimica Forza meccanica
<b>Ceramici microporosi</b> Silice, Allumina	200-600°C	Moderata	Costo Scalabilità	Stabilità limitata in vapore Fragile
<b>Metalli densi</b> Pd, V, Ta, Nb, loro leghe	300-600°C	Estremamente alta	Selettività	Molto fragile Ossidazione
<b>Carbone poroso</b> C	500-900°C	Moderata-Bassa	Range di temperature	Molto fragile Ossidazione
<b>Ceramici densi</b> Ceramici a conduzione protonica	600-900°C	Molto alta	Selettività	Stabilità (CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O) In fase di sviluppo

Le membrane ceramiche sono particolarmente interessanti perché presentano buona stabilità meccanica, chimica e termica. La tecnologia delle membrane ceramiche può essere integrata in numerosi sistemi avanzati per la produzione e l'accumulo dei vettori energetici liquidi e gassosi e le membrane ceramiche dense a base di conduttori misti protonici-elettronici (MPEC) stanno suscitando un notevole interesse a causa del loro possibile utilizzo come membrane per la separazione di idrogeno. Infatti, una delle applicazioni più promettenti di questi materiali risiede nella separazione dell'idrogeno da combustibili fossili e da syngas alle alte temperature (> 500°C).

Nel caso delle membrane conduttrici dense, la separazione dell'idrogeno è ottenuta in modo non galvanico, essendo il gradiente della pressione parziale di idrogeno attraverso la membrana la driving force per il trasporto di idrogeno e questo offre notevoli vantaggi economici rispetto alle tecnologie attualmente impiegate.

A questo scopo, la membrana ceramica deve contenere un conduttore ceramico che mostri sia conduzione protonica (per il trasporto di ioni  $H^+$ ) sia conduzione elettronica (per mantenere la neutralità della membrana). Purtroppo, attualmente i materiali che possiedono queste caratteristiche sono rari, come ad esempio  $SrCeO_3$  o  $Ln_6WO_{12}$ . Alcuni gruppi di ricerca hanno cercato di migliorare le prestazioni, in termini di flusso di idrogeno e stabilità chimica, di membrane monofasiche formate da questo tipo di materiali, mediante strategie di drogaggio con metalli aventi multipli stati di ossidazione, ma i risultati riscontrati fino ad oggi non sono stati molto incoraggianti<sup>1</sup>. Una possibile soluzione è quella di disegnare dei sistemi compositi, con una fase ceramica a conduzione protonica e un conduttore elettronico. I sistemi compositi hanno l'enorme vantaggio di offrire materiali con un ampio range di proprietà funzionali. Infatti, si è visto dai più recenti studi che la soluzione del composito sembra garantire migliori conducibilità e quindi migliori permeabilità. Una possibilità è quella di disegnare un composito formato da un conduttore protonico ceramico e un metallo (cer-met). Infatti, questo tipo di membrane sono state studiate con discreto successo<sup>2, 3</sup>. Una alternativa è quella di considerare un composito tutto ceramico, formato da una fase ceramica come conduttore protonico e un'altra fase ceramica come conduttore elettronico. Questi sistemi presentano importanti vantaggi come una adeguata resistenza chimica e meccanica, possibilità di essere integrati direttamente in processi industriali (reattori a membrana), costi relativamente bassi, e non condividono molte delle difficoltà nel processing dei sistemi cer-met (come essudazione della fase metallica, perdita di omogeneità nella microstruttura, agglomerazione della fase metallica...)<sup>2</sup>.

I sistemi ricercati non solo devono essere selettivi verso l'idrogeno ma inoltre devono essere stabili chimicamente e meccanicamente nelle condizioni di lavoro, che prevedono la presenza di altri gas come  $CH_4$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$ . La famiglia di ossidi  $BaCe_{0.85-y}Zr_yY_{0.15}O_{3-\delta}$  ( $0.2 \leq y \leq 0.3$ , BCZY) possiede elevati valori di conducibilità protonica (circa  $10^{-2} \Omega^{-1}cm^{-1}$  a 600 °C) assieme ad una adeguata stabilità chimica e meccanica, requisiti imprescindibili per l'impiego in tali processi.

Per il ceramico a conduzione elettronica, la ceria ( $CeO_2$ ) opportunamente drogata mostra una considerevole conduttività elettronica di tipo n in condizioni riducenti (come quelli operative) sopra i 600 °C come conseguenza della riduzione del cerio dal  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$ <sup>4,5</sup>. Inoltre, i compositi a base di BCZY e ossido di cerio dovrebbero esibire una migliore stabilità chimica in syngas, preservando la struttura perovskitica del BCZY dall'attacco acido della  $CO_2$ <sup>6</sup>.

La valutazione delle proprietà di trasporto è la determinazione della curva caratteristica permeazione-forza spingente delle membrane oggetto di studio. Ciò passa attraverso una misura di portata della specie permeante, ovvero l'idrogeno, in funzione della relativa forza spingente alla permeazione stessa. Le misure sperimentali, pertanto, richiedono la determinazione di alcune variabili: portata e composizione delle correnti in ingresso (alimentazione e sweep) e di quelle in uscita (retentato e permeato) al modulo a membrana,

<sup>1</sup> T. Norby and R. Haugrud, in Nonporous inorganic membranes for chemical processing, ed. A. F. Sammels and M. V. Mundschaue, Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, ch. 1, pp. 1–48.

<sup>2</sup> H. Kim, B. Kim, J. Lee, K. Ahn, H.-R. Kim, K. J. Yoon, B.-K. Kim, Y. W. Cho, H.-W. Lee and J.-H. Lee, *Ceram. Int.*, 2014, 40, 4117–4126.

<sup>3</sup> S. Fang, K. S. Brinkman and F. Chen, *J. Membr. Sci.*, 2014, 467, 85–92.

<sup>4</sup> M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, *Solid State Ionics* 129 (2000) 63–94.

<sup>5</sup> J.B. Goodenough, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2003, 33, 91–128.

<sup>6</sup> S. Elangovan, B. G. Nair, T. Small and B. Heck, *US Pat.*, 8 012 380 B2, 2011.

pressioni ai lati della membrana, temperatura di esercizio. Dalla misura di queste variabili e tenendo conto dello specifico meccanismo di permeazione si determina la forza spingente alla permeazione. Misurata la portata di idrogeno attraverso la membrana, si calcola il relativo flusso, la permeanza e, conoscendo lo spessore della membrana, la relativa permeabilità.

Aspetto di fondamentale interesse per lo sviluppo della separazione è l'individuazione di una valida procedura di valutazione delle proprietà di trasporto delle membrane ceramiche fornite da IENI e ISTEC.

### **Obiettivo della linea**

Sviluppo di membrane ceramiche simmetriche dense stabili chimicamente e meccanicamente in atmosfere di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O con valori di permeabilità di idrogeno conformi allo stato dell'arte ( $10^{-7}$ - $10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>).

La linea progettuale 1 è stata suddivisa nelle seguenti attività:

#### **1.1 –Preparazione e caratterizzazione di membrane simmetriche**

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR IENI – Istituto per l'Energetica e le Interfasi

#### **1.2 – Studio e sviluppo di membrane ceramiche asimmetriche a conduzione mista**

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR ISTEC – Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici

#### **1.3 – Messa a punto di strumentazioni e metodi per le misure di permeabilità di H<sub>2</sub> su membrane ceramiche dense**

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR ITM – Istituto per la Tecnologia delle Membrane

### **Attività 1.1 Preparazione e caratterizzazione di membrane simmetriche**

#### **Obiettivi**

Sviluppo di membrane ceramiche simmetriche dense stabili chimicamente e meccanicamente in atmosfere di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O con valori di permeabilità di idrogeno conformi allo stato dell'arte ( $10^{-7}$ - $10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)

#### **Risultati conseguiti**

Sono state realizzate membrane dense che mostrano permeabilità all'idrogeno al di sopra dello stato dell'arte. Sono infatti stati ottenuti valori di permeabilità compresi tra  $2 \times 10^{-7}$  mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> (750°C) e  $1.5 \times 10^{-6}$  mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> (1000°C) in flusso di 50% H<sub>2</sub>. Le membrane sviluppate in questo progetto sono quindi assolutamente promettenti per la separazione selettiva ad alta temperatura.

#### **Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati**

Non si sono riscontrati scostamenti negativi rispetto alle previsioni.

#### **Deliverables**

- Membrane simmetriche dense (densità relativa ≥ 93%) cer-cer BCZ20Y15/YDC15 e BCZ20Y15/GDC15 al 50% e 60% in volume in pastiglie di dimensioni finali di ≈ 12 mm x 2 mm x 2 mm estesamente caratterizzate.

- Membrane simmetriche dense (densità relativa ≥ 92%) cer-cer di BCZ20Y15 e BCZ30Y15 con YDC15 oppure GDC15 al 50% e 60% in volume in pastiglie cilindriche di diametro finale di ≈ 20 o di ≈ 15 mm o di ≈ 10 mm e spessore di ≈ 1 mm estesamente caratterizzate anche dal punto di vista funzionale (permeabilità  $2 \times 10^{-7}$  mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> a 750°C in 50% H<sub>2</sub>, permeabilità  $1.5 \times 10^{-6}$  mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> a 1000°C)

- Sviluppo di membrane asimmetriche cer-cer di BCZ20Y15-GDC15 al 50% in volume usando amido o PMMA come agenti porizzanti in pastiglie cilindriche di diametro finale di  $\approx 15$  mm e spessore di  $\approx 1$  mm.
- Pubblicazioni scientifiche su riviste internazionali e presentazioni a convegni internazionali.

#### Diffusione dei risultati (indicare anche le modalità di diffusione)

1. Elena Rebollo, Cecilia Mortalò, Stefano Boldrini, Simona Barison, Monica Fabrizio, "*BaCe<sub>0.85-y</sub>Zr<sub>y</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> – Y/Gd -Doped CeO<sub>2</sub> cer-cer composites for H<sub>2</sub> separation*", XXV CONGRESSO NAZIONALE DELLA SCI "SCI2014", Arcavacata (CS), 7-12/09/2014 (**contributo orale**).
2. E. Rebollo, C. Mortalò, S. Boldrini, S. Barison, S. Escolástico, S. Escorihuela, J. M. Serra, M. Fabrizio, "High hydrogen permeability and CO<sub>2</sub>-resistance of cer-cer composite membranes based on BaCe<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.20</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> and Y- or Gd-doped CeO<sub>2</sub>", PROSPECTS ON PROTONIC CERAMIC CELLS PPCC2015, Bordeaux (Francia), 8-10/07/2015 (**Contributo orale**).
3. Mortalò C., Rebollo E., Escolástico S., Boldrini S., Barison S., Escorihuela S., Serra J. M., Fabrizio M., "Notable hydrogen permeation and CO<sub>2</sub>-stability of ceramic-ceramic composite membranes based on BaCe<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.20</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> and Y- or Gd-doped CeO<sub>2</sub>", CERAMICS FOR ENERGY CEn 2015, 14-15/05/2015 Faenza (Italy) (**Poster**).
4. E. Rebollo, C. Mortalò, S. Boldrini, S. Barison, S. Escolástico, S. Escorihuela, J. M. Serra, M. Fabrizio, "H<sub>2</sub> permeability and CO<sub>2</sub>-resistance of cer-cer composite membranes based on BCZ20Y15 and Y- or Gd-doped CeO<sub>2</sub>", 5<sup>th</sup> Meeting GREEN-CC, RSE, Milano 27 – 29 October 2015 (**contributo orale**).
5. E. Rebollo, C. Mortalò, S. Boldrini, S. Barison, S. Escolástico, S. Escorihuela, J. M. Serra, M. Fabrizio, "BaCe<sub>0.85-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> and Y- or Gd-doped CeO<sub>2</sub> ceramic-ceramic composite membranes for Hydrogen separation", 1<sup>st</sup> Congress of the Interdivisional Group of the Italian Chemical Society on Chemistry of Renewable Energies (ENERCHEM), February 18–20, 2016 Florence (**contributo orale**).
6. Elena Rebollo, Cecilia Mortalò, Sonia Escolástico, Stefano Boldrini, Simona Barison, José M. Serra and Monica Fabrizio, "Exceptional hydrogen permeation of all-ceramic composite robust membranes based on BaCe<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.20</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> and Y- or Gd-doped ceria", *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 3675-3686. **Paper DOI: 10.1039/C5EE01793A.**

#### Apparecchiature disponibili e acquisite

- Potenziostato-galvanostato/Forno/Flussimetri/Generatore di idrogeno e umidificatore per la caratterizzazione elettrica delle membrane
- Stazione di misura Probo-Stat™ (NorECs)
- Fornaci e forni (in aria o in atmosfera controllata) per trattamenti termici e sinterizzazioni fino a 1500°C
- Mulini planetari per macinazione meccanica per reazioni allo stato solido
- Diffrattometro a raggi X
- Microscopio elettronico (FE-SEM) con analisi EDS
- Stazione per termogravimetria TGA/DTA
- Microscopio metallografico
- Presse fino a 40 t

### Attività 1.2 Studio e sviluppo di membrane ceramiche asimmetriche a conduzione mista

#### Obiettivi

Ottimizzazione del processo di produzione di membrane asimmetriche poroso-denso a conduzione mista protonica-elettronica a base di BCZY. Le membrane con tale architettura sono state realizzate mediante collaggio su nastro e successiva laminazione dei diversi strati prodotti.

**Risultati conseguiti**

Nell'ambito di questa attività sono stati ottimizzati e prodotti con successo:

- Tapes integri ed omogenei di BCZY di spessori di circa 600  $\mu\text{m}$  per la realizzazione del supporto poroso. L'ottimizzazione della composizione della sospensione per colaggio su nastro e dei trattamenti termici hanno permesso l'ottenimento di substrati con porosità superiore al 40 vol%;
- Tapes sottili integri e flessibili a base di un composito ceramico (BCZY + fase a conduzione elettronica) di spessori di circa 30  $\mu\text{m}$  per la realizzazione dello strato denso.
- Membrane asimmetriche poroso-denso integre e planari con microstruttura adeguata all'applicazione.

**Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati**

Non sono stati rilevati scostamenti dagli obiettivi indicati ai punti precedenti.

**Deliverables**

Sono state prodotte ed inviate per la caratterizzazione funzionale otto membrane ceramiche multistrato poroso-denso a conduzione mista che presentano le caratteristiche strutturali e microstrutturali adatte all'applicazione. Le membrane asimmetriche poroso-denso così ottenute, di diametro di circa 20.50 mm e spessore superiore ad 1 mm, sono costituite da costituite da un supporto con porosità maggiore del 50 vol% ed un layer attivo denso.

**Diffusione dei risultati (indicare anche le modalità di diffusione)**

Sono stati redatti i seguenti documenti:

- Tesi di Laurea Magistrale di Montaleone Daniel (2014) "Studio ed ottimizzazione di processi per la produzione di membrane ceramiche per la separazione di idrogeno", Università di Bologna, Corso di Studio in Chimica industriale [LM-DM270]
- Rapporto interno "Studio ed ottimizzazione di processi per la produzione di membrane ceramiche per la separazione di idrogeno" n° 01 del 2016.

E' inoltre in preparazione un articolo scientifico connesso con l'attività realizzata.

**Apparecchiature disponibili e acquisite**

Apparecchiature per il processo:

- Mulini per la macinazione meccanica per reazioni allo stato solido;
- Linee di preparazione per il colaggio su nastro;
- Pressa per laminazione;
- Fornaci e forni (in aria o in atmosfera controllata).

Apparecchiature per la caratterizzazione:

- Diffratometro a raggi X;
- Microscopio elettronico FE-SEM completo di sonda EDS;
- Stazione per termogravimetria (TG/DTA);
- Stazione dilatometrica (DIL);
- Porosimetro ad intrusione di mercurio.

---

### **Attività 1.3 Messa a punto di strumentazioni e metodi per le misure di permeabilità di H<sub>2</sub> su membrane ceramiche dense**

#### **Obiettivi**

Definizione di una procedura per la valutazione delle proprietà di trasporto di membrane ceramiche dense per la separazione ad alta temperatura di correnti gassose contenenti idrogeno per il loro impiego in reattori a membrana.

#### **Risultati conseguiti**

È stata messa a punto una procedura per la misura sperimentale delle proprietà di trasporto in funzione delle variabili di maggiore interesse operativo quali temperatura, pressione di alimentazione e di permeato, utilizzo di sweep gas (lato permeato), portate e composizioni delle correnti di alimentazione e di sweep.

Il modulo contenente la membrana deve essere portato alla temperatura di misura avendo cura di ridurre al minimo gli stress termici dovuti al riscaldamento e alla diversa natura dei componenti, ovvero, membrana, modulo in acciaio e sealing membrana-modulo in acciaio. A tal fine si è decisa una velocità di riscaldamento inferiore ad 1°C/min ovvero 0.5°C/min. Il sistema a membrana è alloggiato all'interno di un forno capace di raggiungere le temperature richieste di 800-1000°C. L'utilizzo di un forno è particolarmente indicato poiché consente un buon controllo della temperatura.

La tenuta idraulica deve essere in grado di isolare le due sezioni del modulo (retentato e permeato), ma anche sia abbastanza "duttile" da evitare la rottura della membrana durante il montaggio. A tal proposito, sono stati progettati e realizzati due moduli a membrana a diversa configurazione in entrambi i quali è sono utilizzati di anelli di grafite per la tenuta. È stata anche realizzata una terza tipologia di modulo con anelli in materiale polimerico atta a valutare l'assenza di difetti nello strato separativo della membrana che consente una verifica preliminare delle membrane a temperature fino a 100°C. Una volta valutata l'integrità, le membrane sono assemblate nei moduli progettati per le misure di alta temperatura. Attraverso la procedura così elaborata sono state testate varie membrane, fornite da IENI e ISTE. Punto critico rimane, comunque, la tenuta idraulica con gli anelli di grafite che, sebbene migliorato attraverso un opportuno "scasso" nell'anello di grafite necessario per il miglior alloggiamento della membrana, in molti casi porta alla formazione di microlesioni durante la fase di serraggio. A tal proposito è stato progettato un altro modulo di permeazione che prevede l'alloggiamento della membrana precedentemente fissata in un tubo ceramico attraverso cemento resistente alle alte temperature. Questa soluzione permette di affrontare separatamente la permeazione dalla tenuta idraulica. In questo modo la tenuta viene realizzata sulla parte meno fragile e, quindi, con maggiore resistenza meccanica.

#### **Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati**

Non sono stati rilevati scostamenti con i risultati attesi.

#### **Deliverables**

È stata sviluppata la procedura per la valutazione delle proprietà di trasporto di membrane ceramiche da utilizzare per la separazione di idrogeno ad alta temperatura. Sono stati progettati appositi moduli per l'alloggiamento delle membrane con tre diversi sistemi di serraggio sia per valutare le proprietà di trasporto delle membrane sia la loro integrità. Particolare attenzione è stata rivolta allo studio del sealing, aspetto cruciale per il corretto funzionamento del sistema di separazione. Attraverso la procedura così elaborata e i sistemi progettati sono state testate varie membrane, fornite da IENI e ISTE.

#### **Diffusione dei risultati (indicare anche le modalità di diffusione)**

1. Cersosimo M.; Rebollo E.; Barison S.; Brunetti A.; Fasolin S.; Mortalò C.; Sanson A.; Fabrizio M.; Barbieri G. "Hydrogen separation by ceramic membranes", ITM-CNR SEMINAR DAYS 2015, "The annual update of advances promoted at Institute on Membrane Technology, National Research Council (ITM-CNR)", November 25<sup>th</sup> - 26<sup>th</sup>, 2015, Aula Caldora, UNICAL, Rende (CS), Italy – (poster presentation)



### Apparecchiature disponibili e acquisite

Impianto di separazione gassosa ad alta temperatura costituito da:

- Forno di alta temperatura (fino a 1000°C)
- Controllori di portata
- Controllori di pressione
- Gas-cromatografo Agilent 7890
- Modulo di permeazione

## Linea progettuale 2: Nanofluidi per la lubrificazione

### Elenco dei Partecipanti alle attività

Unità di Ricerca	Sottolinea
CNR IENI – Istituto per l’Energia e le Interfasi	2.1
CNR ITC – Istituto per le Tecnologie della Costruzione	2.1
CNR IM – Istituto Motori	2.2

### Stato dell’arte

La messa in opera di motori a combustione interna più efficienti, in termini di consumo energetico e di carburanti, sta diventando la sfida che affronteranno le imprese nei prossimi anni, per ridurre l’impatto ambientale dei dispositivi, preservando le risorse naturali. La riduzione di attriti e usura nei suddetti dispositivi si posiziona tra gli aspetti prioritari da considerare nell’ambito dello sviluppo di nuovi motori.

L’approccio tribologico si occupa di quantificare l’efficienza della lubrificazione di tutti i costituenti in movimento del motore. Il miglioramento delle prestazioni dei sistemi di lubrificazione possono portare numerosi benefici<sup>7</sup>:

- riduzione dei consumi di carburante
- aumento della potenza in uscita
- riduzione del consumo di olio
- riduzione delle emissioni nocive
- incremento di durata, affidabilità e vita utile del motore
- minore necessità di manutenzione e intervalli di tempo superiori tra gli interventi.

Il motore è una macchina termica il cui massimo rendimento ideale, in base alle leggi della termodinamica, corrisponde a quello del ciclo di Carnot. Tuttavia le perdite totali sul potere energetico della reazione di combustione si attestano al 75%, pertanto si può assumere che solamente un quarto venga convertito in effettiva potenza erogata e utile al funzionamento del dispositivo. L’energia teorica ottenibile viene dissipata per il 60% in calore e per il 15% sotto forma di perdite dovute agli accoppiamenti meccanici, in particolare attriti<sup>8</sup>. Si può osservare in Fig. 1 come la frizione tra cilindro e pistone dia uno dei contributi di maggior rilievo al totale delle dissipazioni di tipo meccanico<sup>9</sup>. Si comprende da questi dati che un’efficace progettazione volta a minimizzare i fenomeni di attrito porterebbe notevoli vantaggi sia economici sia in termini di durata e affidabilità del motore.

<sup>7</sup> Tung, S. C., and McMillan, M. L., *Tribology International* (2004) 37 (7), 517

<sup>8</sup> Taylor, C. M., *Wear* (1998) 221 (1), 1

<sup>9</sup> Estupinan, E., and Santos, I., *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics* (2012) 17 (2), 279

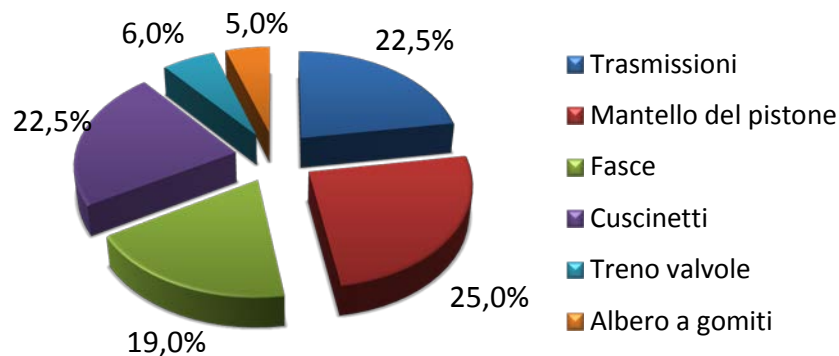


Fig. 1. Distribuzione delle perdite meccaniche in un motore a combustione interna

Tra le possibili strade che si aprono a ricercatori e progettisti vi è quindi lo sviluppo di nuovi lubrificanti con prestazioni migliorate rispetto a quelle degli oli convenzionali attualmente disponibili sul mercato. Gli oli lubrificanti sono normalmente composti da una base e da un insieme di additivi che compongono dal 10 al 30% del volume complessivo del lubrificante. L'additivazione è finalizzata al miglioramento della viscosità, dell'indice di viscosità, della detergenza, per inibire la formazione di schiuma o l'ossidazione, ecc... Si possono distinguere vari tipi di basi:

- minerali: sono le basi ottenute dalla raffinazione del petrolio;
- minerali idrogenate o semisintetiche: ottenute tramite idrogenazione da basi minerali o da gas naturale;
- sintetiche: ottenute per sintesi chimica e non dal petrolio, possono essere di vario tipo: PAO (poli-alfa-olefine), poliglicoli, ed altri;
- rigenerate: i lubrificanti che vengono raccolti dai consorzi oli usati, dopo accurate procedure di ri-raffinazione e ri-additivazione del prodotto, vengono reimmesse sul mercato.

I pacchetti di additivazione possono essere aggiunti da ogni singola casa costruttrice di lubrificanti secondo criteri "autocertificati", e distinti tra:

- sintetici: additivi ottenuti mediante processi chimici di laboratorio, che assicurano prestazioni superiori in condizioni estreme di temperatura, pressione e sollecitazioni;
- nanotecnologici: in oli che sfruttano le nanotecnologie
- semi-sintetici: additivi misti ottenuti mediante processi chimici o presenti in natura;
- minerali: additivi che non vengono generati da processi chimici di laboratorio.

Nel caso di utilizzo per motori, gli oli lubrificanti svolgono le seguenti funzioni:

- lubrificare gli organi meccanici in attrito volvente (ad esempio bronzine e alberi a camme) e in attrito radente (ad esempio tra pistone e cilindro);
- contribuire al raffreddamento del motore;
- assicurare una buona tenuta;
- proteggere le superfici metalliche dalla corrosione;
- contribuire a mantenere puliti i componenti con i quali entra in contatto;
- creare meno residui possibili.

Ogni tipologia di olio presenta valori differenti di densità e viscosità. Fino agli anni ottanta si richiedevano lubrificanti "spessi", molto viscosi, per creare uno spessore considerevole che andasse a ricoprire gli spazi tra le parti in scorrimento. Ad oggi con l'utilizzo di materiali con dilatazioni termiche ridotte, e giochi di accoppiamento ridotti dovuti principalmente al contenimento di sostanze inquinanti, le case costruttrici prediligono per i propri motori viscosità particolari, ad esempio SAE 0W30 o SAE 5W30, ovvero oli multigrado, che mantengono inalterate le prestazioni in condizioni di temperatura differenti. Tali oli sono classificati in base ad una sigla composta da due numeri intervallati da una W ("winter"); la prima cifra indica la viscosità dell'olio a temperature più rigide; la seconda cifra, più alta, indica la viscosità a temperature elevate.

Nel caso di questo studio è stato scelto un olio lubrificante commerciale, PEGASUS 1005 prodotto da Mobil, di grado SAE40, ovvero un olio monogrado in cui la viscosità aumenta con il ridursi della temperatura, mentre diminuisce con l'aumento della temperatura. Tale scelta è stata fatta perché questo olio viene comunemente usato in applicazioni di co-generazione, in cui il motore funziona in continuo e quindi in cui l'olio deve svolgere le migliori funzionalità principalmente a temperature più alte e in continuo.

L'aggiunta di nanoparticelle (NP) in oli lubrificanti sembra ridurre significativamente il coefficiente di attrito e aumentare la capacità di carico delle superfici a contatto di sistemi meccanici<sup>10</sup>. Un'ampia varietà di meccanismi di interazione tra nanoparticelle, fluido e superfici è stata proposta dalla letteratura negli ultimi anni, allo scopo di spiegare il ruolo effettivo svolto dalle nanoparticelle nei diversi regimi di lubrificazione:

- effetto cuscinetto a rotolamento<sup>11</sup>
- formazione di film protettivi<sup>12</sup>
- effetto di riempimento, riparazione e lisciatura della rugosità superficiale<sup>13</sup>
- effetto levigante e pulente sulle superfici<sup>14</sup>

Le nanoparticelle sospese nell'olio quindi possono svolgere il ruolo di cuscinetti di rotolamento tra le superfici a contatto e inoltre formare una sorta di film protettivo che segue il profilo della rugosità. I due meccanismi potrebbero attivarsi in diverse condizioni di carico e moto reciproco delle superfici di accoppiamento. Oppure queste possono avere un'azione indiretta che si esplica sia come compensazione della mancanza di massa in determinati punti della superficie, dove le valli della rugosità o eventuali danneggiamenti risultano particolarmente profondi, sia realizzando una pulizia profonda della superficie, levigando in parte la rugosità e asportando le particelle di materiale abraso durante il moto reciproco delle superfici a contatto.

Le prove effettuate sui tribometri di tipo convenzionale sono molto limitate in termini di rispondenza alle condizioni tribologiche reali che si ritrovano all'interno di un motore a combustione interna m.c.i. Il loro principale obiettivo è quello di creare delle condizioni di attrito controllato tra coppie di elementi e materiali, cercando di ottenere la massima ripetibilità dell'esperimento e di rigoroso controllo delle proprie condizioni al contorno. Le condizioni operative presenti nei motori a combustione interna sono peculiari dei motori e sono il frutto delle specifiche condizioni dinamiche che discendono dalla cinematica dei meccanismi presenti nel sistema. In particolare ci sono condizioni operative, riscontrabili in certi frangenti del ciclo termodinamico, caratterizzate da picchi di pressione molto intensi, che richiederebbero lo studio di lubrificanti efficaci anche in regime critico (per es. additivati con nanoparticelle). D'altro canto un test a carico di un lubrificante effettuato direttamente in un motore a c.i. risulterebbe non sempre significativo in fase di ricerca, in quanto esso stesso risente della presenza della combustione, la quale rappresenta un rumore di fondo di grande entità che può falsare la risposta puramente tribologica dell'olio e/o dei materiali utilizzati per la realizzazione degli elementi in moto relativo. È quindi necessario concepire un sistema che ricrei parzialmente la presenza delle forze di pressione agenti sul pistone e variabili con una legge assimilabile a quella di un motore.

### **Obiettivo della linea**

Sviluppo di nanofluidi lubrificanti con coefficiente di attrito ridotto di  $\approx 10\%$  rispetto al fluido base, estesamente caratterizzati (caratterizzazione tribologica, termica, dimensionale, reologica) e testati in condizioni di esercizio simulate a banco su un tribometro di nuova concezione.

La linea progettuale 2 è stata suddivisa nelle seguenti attività:

#### **2.1 –Preparazione e caratterizzazione tribologica di nanolubrificanti**

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR IENI – Istituto per l'Energetica e le Interfasi

<sup>10</sup> Lee, K., et al., Tribology Letters (2009) 35 (2), 127

<sup>11</sup> Wu, Y. Y., et al., Wear (2007) 262 (7–8), 819

<sup>12</sup> Zhou, J., et al., Materials Research Bulletin (1999) 34 (9), 1361

<sup>13</sup> Liu, G., et al., Tribology Letters (2004) 17 (4), 961

<sup>14</sup> Peng, D. X., et al., Industrial Lubrication and Tribology (2010) 62 (2), 111

- CNR ITC - Istituto per le Tecnologie della Costruzione

## 2.2 – Messa a punto di strumentazione e metodi per l'analisi di lubrificanti in condizioni di esercizio

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR IM – Istituto Motori

### Attività 2.1 Preparazione e caratterizzazione tribologica di nanolubrificanti

#### Obiettivi

Sviluppo di nanofluidi lubrificanti con coefficiente di attrito ridotto del 10% rispetto al fluido base, estesamente caratterizzati (caratterizzazione tribologica, termica, dimensionale, reologica) e testati in condizioni di esercizio.

#### Risultati conseguiti

Sono stati preparati e caratterizzati tre nanolubrificanti a base di olio commerciale monogrado SAE40 (Pegasus 1005) utilizzato nei motori CI per cogenerazione:

- Pegasus 1005 con Cu NPs  $\phi$ 130 nm (Cu\_08): 0.005%<sub>vol</sub> – 0.01%<sub>vol</sub> – 0.02%<sub>vol</sub>
- Pegasus 1005 con Cu NPs  $\phi$ 60 nm (Cu\_22): 0.005%<sub>vol</sub> – 0.01%<sub>vol</sub> – 0.02%<sub>vol</sub>
- Pegasus 1005 con TiO<sub>2</sub> NPs: 0.005%<sub>vol</sub> – 0.01%<sub>vol</sub> – 0.02%<sub>vol</sub>
- Pegasus 1005 con SWCNHs: 0.005%<sub>vol</sub> – 0.01%<sub>vol</sub> – 0.02%<sub>vol</sub>

I nanooli contenenti Cu e single walled C nanohorn (SWCN) si sono dimostrati efficaci nella riduzione di usura e attrito rispetto al lubrificante base. Il primo è stato ottenuto per dispersione di nanoparticelle di rame sintetizzate direttamente nei laboratori CNR, il secondo per dispersione di SWCN. Entrambi i nanolubrificanti si sono dimostrati stabili, con variazioni trascurabili della viscosità ma riduzioni molto importanti di attrito e usura, in particolare per concentrazioni attorno a 0.01%<sub>vol</sub> (riduzione di attrito > 10% e di usura dal 30 al 50%). I lubrificanti sono quindi stati testati utilizzando un apparato appositamente progettato e messo a punto, con cui le condizioni di prova risultano molto vicine a quelle di un motore reale (velocità media lineare del pistone > 10 m/s, due ordini di grandezza superiore a quella solitamente adottata nei tribometri di laboratorio) che tiene conto dei moti secondari del pistone (piston slap o "scampanio"), che rappresentano delle importanti variazioni della configurazione tribologia del sistema. Un terzo nanolubrificante contenete

Utilizzando come lubrificante base un olio per compressori per refrigerazione, è stato preparato un nanolubrificante ottenuto per dispersione di SWCNH in concentrazioni variabili. Come lubrificante è stato testato un olio PAG (poli-alchilene-glicole), il BREOX RFL-46-EP, adatto per sistemi di refrigerazione alimentati a CO<sub>2</sub>. La caratterizzazione ha mostrato buona stabilità delle sospensioni, trascurabili variazioni di viscosità e importanti riduzioni di attrito e usura per concentrazioni di 0.1% in peso (riduzione dell'usura anche del 70%). I primi test condotti su questo nanoolio indicano che anche le proprietà termiche migliorano in condizioni di flusso laminare, tipico della fase di accensione.

#### Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

Non si sono riscontrati scostamenti negativi rispetto alle previsioni.

#### Deliverables

- Sviluppo di due nanolubrificanti a base di un olio per motore a combustione: uno ottenuto per dispersione di nanoparticelle di rame sintetizzate direttamente nei nostri laboratori e disperse per sonicazione e l'altro ottenuto per dispersione di nanoparticelle commerciali basate su particolari nanostrutture di carbonio, i single walled carbon nanohorns (CNR IENI). Entrambi i nanolubrificanti hanno mostrato stabilità delle sospensioni nel tempo, variazioni trascurabili della viscosità ma riduzioni molto importanti di attrito e usura, in particolare per concentrazioni attorno a 0.01%<sub>vol</sub>.

- 
- Sviluppo di un nanolubrificante a base di un olio per compressori per refrigerazione, ottenuto per dispersione di SWCNHs in concentrazioni variabili. La caratterizzazione ha mostrato buona stabilità delle sospensioni, trascurabili variazioni di viscosità (CNR ITC) e importanti riduzioni di attrito e usura per concentrazioni di 0.1% in peso (CNR IENI). Inoltre le proprietà termiche migliorano in condizioni di flusso laminare (ad esempio in fase di accensione) (CNR ITC).

**Diffusione dei risultati (indicare anche le modalità di diffusione)**

1. "Temperature controlled photoacoustic device for thermal diffusivity measurements of liquids and nanofluids", Agresti F., Ferrario A., Boldrini S., Miozzo A., Montagner F., Barison S., Pagura C., Fabrizio M., pubblicato su *Thermochimica Acta*, 2015, 619, 48.
2. Articolo in fase di sottomissione: "Noteworthy tribological and thermal properties of Single-Walled Carbon Nanohorns based nanolubricants for refrigeration applications", V. Zin, S. Barison, F. Agresti, L. Colla, C. Pagura, M. Fabrizio.
3. "New materials for an internal combustion co-generator prototype", F. Agresti, S. Barison, P. Bassani, C.A. Biffi, P. Capaldi, S.M. Deambrosis, C. Fanciulli, A. Gondolini, M. Mazzocchi, V. Medri, E. Mercadelli, E. Miorin, F. Montagner, E. Papa, A. Sanson, A. Tuissi, V. Zin, M. Fabrizio, presentato al convegno LET'S - Leading Enabling Technologies for Societal Challenges a Bologna dal 29 Settembre al 1 Ottobre 2014.
4. "SWCNH as additives to improve thermal and tribological properties of conventional lubricating oils for refrigerant and air conditioning applications" V. Zin, F. Agresti, S. Barison, M. Fabrizio, C. Pagura, presentato al convegno ECOTRIB 2015 a Lugano (Svizzera) dal 3 al 5 Giugno 2015.
5. "Improved tribological properties of Single-Walled Carbon Nanohorns based nanolubricants for refrigeration applications", V. Zin, S. Barison, F. Agresti, L. Colla, M. Fabrizio, C. Pagura, presentato al convegno Nanotally 1st edition, a Roma dal 21 al 24 Settembre 2015.
6. "Thermal diffusivity measurements on Single Wall Carbon Nanohorns-based nanolubricants by a temperature controlled photoacoustic device", F. Agresti, S. Barison, S. Boldrini, V. Zin, A. Ferrario, F. Montagner, C. Pagura, M. Fabrizio, presentato al convegno XI Convegno Nazionale Materiali Nanofasici, a Roma dal 26-28 ottobre 2015.

**Apparecchiature disponibili e acquisite**

- Laboratori attrezzati per sintesi "wet chemistry"
- Sonicatore Sonics&Materials VCX130
- Strumentazione per misure di conducibilità termica da temperatura ambiente a 70 °C basato su effetto fotoacustico
- Fornaci e forni (in aria o in atmosfera controllata)
- Reometro rotativo, AR G2, TA Instruments, per misure di viscosità
- Zeta nanosizer per le misure di stabilità
- Glove Box
- Diffrattometro a raggi X
- Microscopio elettronico (FE-SEM SIGMA della Zeiss)
- Stazione per termogravimetria TGA/DTA
- Tribometro Bruker UMT-2
- Profilometro a stilo Bruker Dektak XT
- Stereomicroscopio

---

## **Attività 2.2 Messa a punto di un sistema a banco per la caratterizzazione tribologica dei nanofluidi in condizioni di esercizio e suo impiego sui nanolubrificanti di progetto**

### **Obiettivi**

Realizzazione di una macchina di testing dei fluidi lubrificanti in condizioni dinamiche prossime a quelle di un motore reale (con pari cinematica, velocità media lineare del pistone, con azione delle forze di pressione, spinte laterali, moti secondari e presenza del blow-by, etc.) ma priva di qualsiasi forma di combustione.

### **Risultati conseguiti**

Nell'ambito di questa attività si è arrivati alla definizione di un sistema di test per lubrificanti non ancora noto allo stato dell'arte e dotato di caratteristiche inedite; questo ha mostrato la propria funzionalità e potenzialità verso l'attuazione di diverse tipologie di esperimento. Durante il test relativo a lubrificanti di tipo non convenzionale il sistema ha consentito di evidenziare il diverso comportamento dinamico di quest'olio rispetto a quello standard, confermando quanto già evidenziato in altro contesto di prova. Il sistema ha mostrato pienamente la propria funzionalità e potenzialità verso l'attuazione di diverse tipologie di esperimento. Ha evidenziato il diverso comportamento dinamico di due diversi lubrificanti, confermando il trend già evidenziato con prove di laboratorio tramite tribometro convenzionale.

### **Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati**

Non sono stati rilevati scostamenti dagli obiettivi indicati ai punti precedenti.

### **Deliverables**

- Strumentazione di prova che permette di sostituire agevolmente le coppie cinematiche interessate al moto relativo così come per i tribometri convenzionali. Tale caratteristica consente di stabilire le stesse condizioni iniziali per tutti i campioni (fase di normalizzazione) e il successivo studio/analisi off-line degli stessi provini con altre metodologie di indagine.
- Protocolli di caratterizzazione tribologica in funzione delle condizioni di esercizio del lubrificante e a diverse temperature.

### **Diffusione dei risultati (indicare anche le modalità di diffusione)**

Sono in redazione le seguenti Tesi di Laurea Magistrale presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università Federico II di Napoli:

- "Ideazione e realizzazione di una macchina innovativa per il test di lubrificanti per motori automotive"
- "Confronto critico tra lubrificanti additivati con WS2 per impieghi in motori heavy-duty"

Sono in preparazione due articoli scientifici da inviare alle riviste di settore WEAR e TRIBOLOGY INTERNATIONAL, connessi con l'attività realizzata.

### **Apparecchiature disponibili e acquisite**

- Rugosimetro
- Termocamera
- Sistema di acquisizione delle temperatura, pressione e velocità.

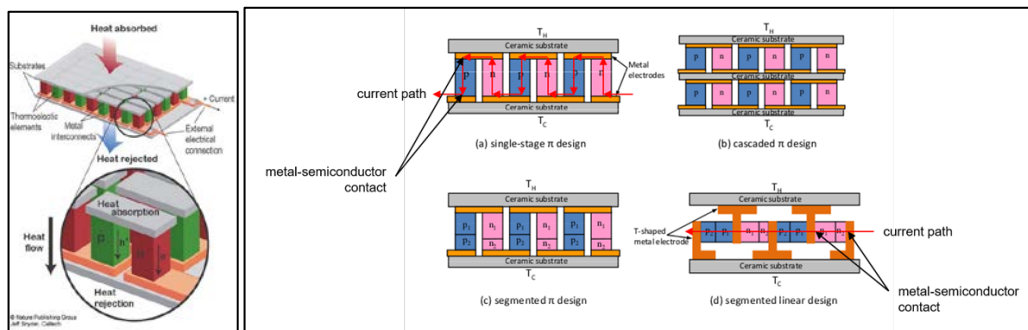
## Linea progettuale 3: Materiali termoelettrici

### Elenco dei Partecipanti alle attività

Unità di Ricerca	Sottolinea
CNR IENI – Istituto per l'Energetica e le Interfasi	3.1, 3.2

### Stato dell'arte

Le proprietà termoelettriche dei materiali vengono normalmente sfruttate o per la realizzazione di termocoppie (effetto Seebeck) o per la realizzazione di moduli termoelettrici (effetti Peltier o Seebeck). Questi vengono utilizzati o per la produzione di gradienti di temperatura in alcuni sistemi di refrigerazione o per la conversione diretta di gradienti esistenti in energia elettrica. In genere in un modulo diversi elementi termoelettrici (d'ora in poi TE) vengono connessi elettricamente in serie, così che la somma dei diversi potenziali di Seebeck sia dell'ordine dei Volt e in parallelo dal punto di vista termico, in modo da sfruttare al meglio il gradiente di temperatura (o da produrre il massimo flusso di calore). Per ottenere questo risultato generalmente si impiegano come materiali TE dei semiconduttori estrinseci pesantemente drogati, alternando elementi di tipo *n* e di tipo *p*. La geometria di gran lunga più impiegata nel caso di moduli TE planari è quella  $\pi$ , ma esistono anche diverse geometrie (vedi figura)



a) Schema e sezione di un modulo termoelettrico nella configurazione a  $\pi$ ; b) la stessa confrontata con alcuni esempi alternativi

Per quanto riguarda la generazione di energia elettrica notevoli sforzi vengono fatti per realizzare moduli TE che possano lavorare anche a temperature medio alte, in considerazione del fatto che maggiori differenze di temperatura si traducono, a parità di caratteristiche dei materiali, in maggiori efficienze di conversione. Vale la pena ricordare che si trova per il valore massimo di efficienza di una coppia di materiali TE o per un modulo l'espressione<sup>15</sup>:

$$\varphi_{max} = \frac{T_H - T_C}{T_C} \frac{\sqrt{1 + Z_C \bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z_C \bar{T}} + \frac{T_C}{T_H}}$$

Dove  $T_H$  e  $T_C$  sono le temperature al lato caldo e freddo, e ( $\alpha$  coefficiente di Seebeck,  $\lambda$  conducibilità termica e  $\sigma$  elettrica):

$$\bar{T} = \frac{T_H - T_C}{2} \quad e \quad Z_C = \frac{\alpha_{np}^2}{\left[ \left( \frac{\lambda_n}{\sigma_n} \right)^{1/2} + \left( \frac{\lambda_p}{\sigma_p} \right)^{1/2} \right]^2}$$

<sup>15</sup>D.M.Rowe in Thermoelectric Handbook: macro to nano, ed. D.M.Rowe

Per coppie di materiali dalle proprietà simili o per estensione per un singolo materiale la quantità adimensionale  $ZT = (\alpha^2 \sigma / \lambda)T$  viene detta figura di merito e risulta in prima approssimazione –e per bassi valori- proporzionale all'efficienza.

La realizzazione di moduli termoelettrici da impiegare sia come moduli Peltier per il raffreddamento, sia come moduli per la generazione elettrica richiede naturalmente la possibilità di testare le loro caratteristiche di funzionamento. Questo risulta importante sia a fini diagnostici per la loro messa a punto, sia per poter certificare le proprietà dei moduli prodotti, in particolare in termini di potenza e efficienza di conversione. A questo scopo la stazione di test deve permettere sia di caratterizzare elettricamente la risposta di un modulo TE sottoposto ad una prefissata coppia di temperature calda (da qui in poi  $T_h$ ) e fredda ( $T_c$ ) che di determinare sperimentalmente il flusso di calore che attraversa il modulo stesso. Infatti, per definizione, l'efficienza di conversione del calore in energia per un modulo TE è data dalla potenza elettrica prodotta dal modulo divisa per il calore assorbito al lato caldo

Il recupero dei calori dispersi e la loro conversione diretta in energia elettrica è di primaria importanza per aumentare l'efficienza di diversi sistemi utilizzatori e incrementare pertanto il risparmio energetico.

I generatori termoelettrici (TEG), date la loro dimensione contenuta, la capacità di sfruttare sia differenze di temperatura notevoli che gradienti modesti, l'assenza di parti in movimento e la scarsa manutenzione che richiedono sono stati frequentemente proposti ed applicati sia per il recupero di cascami termici sia per la produzione di energia elettrica in sistemi cogenerativi.

I TEG, proprio per le caratteristiche sopra citate, risultano interessanti per alimentare dispositivi e sensori non collegati alla rete elettrica, ad esempio lungo i gasdotti o in stabilimenti industriali di grandi dimensioni, ma le applicazioni più interessanti sono attualmente quelle di piccola taglia dove si dimostra l'utilità dell'impiego di TEG come dispositivo ancillare nella razionalizzazione della spesa energetica attraverso il miglioramento dell'efficienza complessiva del sistema di conversione dell'energia complessiva in energia elettrica.

La conversione termoelettrica presenta, però, allo stato dell'arte, bassa efficienza: i moduli commerciali, realizzati con materiali che presentano  $ZT \sim 1$  ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ , composti  $\text{SiGe}$ ), arrivano a valori di efficienza pari a 3-6%. Ciò non incoraggia l'utilizzo di generatori termoelettrici in sistemi autonomi per la conversione di grandi flussi di calore. In particolare, gli obiettivi da raggiungere per rendere più competitivo l'uso dei termoelettrici per la produzione di energia possono essere riassunti come segue <sup>16</sup>:

- migliorare le proprietà dei materiali ( $ZT \sim 2$  o superiore);
- aumentare la stabilità termica, chimica e meccanica degli elementi dei moduli;
- la riproducibilità dei processi di sintesi / fabbricazione;
- la stabilità a lungo termine alle condizioni di utilizzo industriale;
- bassi costi dei materiali e dei processi di realizzazione.

In generale, il calore disperso nelle attività industriali viene riutilizzato per la produzione di vapore o per preriscaldare fluidi. In alcune attività, però, cascami termici, anche grandi, non sono riutilizzabili termicamente. In queste applicazioni, tra cui figurano anche trattamenti in fornace (aluminum, glass, metal casting, non-metal melting, ceramic sintering, steel manufacturing), la generazione termoelettrica torna ad essere una soluzione interessante, come dimostrato da studi per applicazione in impianti di grossa taglia <sup>16, 17</sup>.

Sebbene nel 2015 siano stati pubblicati alcuni risultati ottenuti con prototipi di moduli TE basati su  $\text{Mg}_2\text{Si}$  e HMS, ad oggi non è ancora stato riportato un valore di efficienza misurato per moduli basati su questi due materiali. Nella seconda metà del 2015 tuttavia alcuni interessanti studi <sup>18,19,20</sup> hanno proposto delle

<sup>16</sup> T. Hendricks e W. T. Choate, Engineering Scoping Study of Thermoelectric Generator Systems for Industrial Waste Heat Recovery, U.S. Department of Energy, 2006

<sup>17</sup> T. Kuroki, K. Kabeya, K. Makino, H. Kaibe, H. Hachiuma e A. Fujibayashi, «Waste Heat Recovery in Steelworks Using a Thermoelectric Generator,» in *Proceedings of the 11th European Conference on Thermoelectrics: ECT 2013*, Springer, 2014, pp. 143 - 149

<sup>18</sup> T. Nakamura et al. *Power-generation performance of a  $\pi$ -structured thermoelectric module containing  $\text{Mg}_2\text{Si}$  and  $\text{MnSi}_{1.73}$* , J. Electron. Mater. 44(10), 2015.

<sup>19</sup> K.R.Tarantik et al., *Thermoelectric modules based on Silicides – development and characterization*, Mater. Today Proceed. 2, 2015, 588-595



---

realizzazioni molto promettenti, almeno in termini di potenze elettriche per unità di superficie, confermando l'interesse internazionale in questo ambito.

### **Obiettivo della linea**

Obiettivo della linea è fornire indicazioni quantitative sull'efficacia dell'abbinamento della tecnologia di conversione termoelettrica a sorgenti di calore, anche in ambito industriale, in particolare nella cogenerazione, per dimostrarne la versatilità e l'utilità nell'ambito del risparmio energetico e dell'aumento dell'efficienza.

La linea progettuale 3 è stata suddivisa nelle seguenti attività:

#### **3.1 – Realizzazione di moduli termoelettrici planari con efficienza >4% basati su siliciuri di magnesio e manganese e messa a punto della stazione di prova**

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR IENI – Istituto per l'Energetica e le Interfasi

#### **3.2 – Studio di fattibilità “Sistema combinato micro-turbina e TEG”**

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR IENI – Istituto per l'Energetica e le Interfasi

### **Attività 3.1 Realizzazione di moduli termoelettrici planari con efficienza >4% basati su siliciuri di magnesio e manganese e messa a punto della stazione di prova**

#### **Obiettivi**

Realizzazione di moduli termoelettrici planari con efficienza >4% basati su siliciuri di magnesio e manganese come dimostratori per la conversione di sorgenti di calore a temperature fino a 600°C e della stazione di testing. Si tratta di un obiettivo particolarmente ambizioso se si considera che ad oggi non sono ancora stati pubblicati i valori di efficienza e le relative modalità di misura per questi moduli basati sui due materiali ritenuti fra i più promettenti sul mercato.

#### **Risultati conseguiti**

Il lavoro necessario è stato portato a termine in modo soddisfacente: sono stati studiati approfonditamente gli aspetti progettuali, con il supporto di un'estesa modellazione FEM effettuata con Comsol, la scelta di materiali per i connettori metallici, per i piatti ceramici e per le leghe da utilizzare per le diverse brasature. Sono stati messi a punto i processi di brasatura e sono stati realizzati 5 moduli dimostratori (moduli 2x2) con materiali commerciali costituiti con due coppie  $n$  e  $p$  di  $Mg_2Si$  e HMS che mostrano valori di resistenza interna accettabili, ma potenza specifica, e quindi efficienza, inferiore a quanto previsto. I primi test di assemblaggio di moduli 4x4 (costituiti da 8 coppie TE) si sono scontrati con gli stessi problemi. Una serie di aggiustamenti costruttivi sono stati inoltre necessari per mitigare gli effetti di incompatibilità meccanica tra i diversi materiali impiegati. D'altra parte va notato come gli obiettivi previsti si siano rivelati particolarmente ambiziosi: se si escludono alcune geometrie di modulo difficilmente applicabili dal punto di vista commerciale, ad oggi non ci sono esempi di letteratura di moduli basati sui due materiali proposti per i quali sia stato riportato un valore di efficienza. L'analisi dei risultati ha mostrato che i bassi livelli di potenza registrati dipendono in gran parte dalle resistenze termiche di contatto durante i test, che dovranno essere minimizzate impiegando un nuovo design di prova.

---

<sup>20</sup> G.Skomedal et al., *Design, assembly and characterization of silicide-based thermoelectric modules*, Energy Conversion and Management, 110, 2016, 13-21

L'approfondimento di queste problematiche ha avuto come ricaduta l'acquisizione di competenze preziose per la realizzazione di altre tipologie di modulo anche con materiali diversi dai siliciuri.

La misura della resistenza di contatto ha permesso di studiare le proprietà elettriche delle varie giunzioni interessate nella realizzazione di moduli TE. Inoltre la tecnica è risultata molto accurata e di rapido utilizzo anche per fini diagnostici almeno per quanto riguarda la realizzazione dei primi prototipi costituiti da semplici coppie di materiali TE o da piccoli moduli.

La stazione di test, oltre a fornire un ottimo supporto per la caratterizzazione funzionale dei dispositivi TE realizzati e da realizzare nell'eventuale seguito dell'attività, è un'infrastruttura di interesse nazionale per lo sviluppo di dispositivi TE, non avendo analoghi in Italia. Le specifiche previste per la stazione di test sono state raggiunte e verificate.

In definitiva, per la realizzazione di moduli termoelettrici a base di siliciuri preparati in laboratorio e destinati all'uso a temperature medio-alte, sono state affrontate le principali problematiche relative all'assemblaggio del modulo. Sono stati studiati approfonditamente gli aspetti progettuali, con il supporto di un'estesa modellazione FEM effettuata con Comsol, la scelta di materiali per i connettori metallici, per i piatti ceramici e per le leghe da utilizzare per le diverse brasature. Sono stati messi a punto i processi di brasatura e sono stati realizzati alcuni dimostratori.

Sono stati realizzati cinque dimostratori (moduli 2x2) costituiti con due coppie  $n$  e  $p$  di  $Mg_2Si$  e HMS con resistenza interna accettabile che hanno prodotto fino a  $225 \text{ mW/cm}^2$  con valori di efficienza attorno all'1.1% tra temperatura ambiente e  $600^\circ\text{C}$ .

#### **Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati**

Non si sono riscontrati scostamenti rilevanti rispetto alle previsioni.

#### **Deliverables**

- Modellazione e analisi FEM di elementi e di moduli termoelettrici sottoposti ad elevate differenze di temperatura (contenuta nella pubblicazione: Finite element approach for the evaluation and optimization of silicide-based TEG, A. Miozzo, S.Boldrini, S.Battiston, A.Famengo, S.Fiameni, T.Sakamoto, S.Barison, Proceeding of the 11<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectric, Springer, 2014, 99-108)
- 5 moduli termoelettrici (2x2,  $n-p$   $Mg_2Si$ -HMS) che hanno prodotto fino a  $225 \text{ mW/cm}^2$  con efficienza =1.1%, T compresa tra RT e  $600^\circ\text{C}$
- Stazione di test per la caratterizzazione dei moduli TE (Rapporto Tecnico interno: "Progettazione e realizzazione di una stazione di test per moduli termoelettrici operanti ad alta temperatura", Stefano Boldrini, Alberto Ferrario, Francesco Montagner, Alvise Miozzo. Protocollo in entrata: CNR-IENI N.0002758 del 18/09/2015)
- Strumentazione per la misura della resistenza di contatto.

#### **Diffusione dei risultati (indicare anche le modalità di diffusione)**

##### *Presentazione a convegno*

1. S. Boldrini, A. Ferrario, F. Motagner, A. Miozzo, P. Bison, M. Fabrizio, "Efficiency Testing System for Intermediate Temperature Thermoelectric Modules", Giornate Italiane sulla Termoelettricità, GiTe 2016, 24-25/02/2016, Pisa (presentazione orale)
2. A. Miozzo, S. Boldrini, A. Ferrario, M. Fabrizio, Microturbine and thermoelectric generator combined system: a case study, Giornate della Termoelettricità (GiTe 2016), 24-25/02/2016, Pisa (presentazione orale).
3. A. Famengo, S. Boldrini, S. Battiston, S. Fiameni, T. Sakamoto, A. Ferrario, M. Fabrizio. "Thermoelectric properties of n-doped  $Mg_2Si$ " XXV Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana, 07-12 Settembre 2014 Arcavacata di Rende, CS, Italia. (Oral Presentation)

4. A. Famengo, T. Sakamoto, S. Battiston, S. Fiameni, S. Boldrini, A. Ferrario, M. Fabrizio, T. Iida, Y. Takashi "Thermoelectric properties of Sb-doped Mg<sub>2</sub>Si synthesized in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crucibles" 12th European Conference on Thermoelectrics, Madrid 2014, 24th-26th September (Oral Presentation)
5. A. Ferrario, S. Battiston, S. Boldrini, T. Sakamoto, E. Miorin, A. Famengo, A. Miozzo, S. Fiameni, T. Iida, M. Fabrizio "Mechanical and electrical characterization of low-resistivity contact materials for Mg<sub>2</sub>Si" 12th European Conference on Thermoelectrics, Madrid 2014, 24th-26th September (Poster)
6. S. Boldrini, A. Ferrario, A. Miozzo, A. Famengo, S. Fiameni, S. Battiston, M. Saleemi, M.S. Toprak, M. Fabrizio "Silicide based material and uncouple test under large temperature" 12th European Conference on Thermoelectrics, Madrid 2014, 24th-26th September (Poster)
7. A. Ferrario, S. Boldrini, S. Battiston, E. Miorin, A. Famengo, A. Miozzo, S. Fiameni, M. Fabrizio. "Specific contact resistance of ohmic contacts on Mg<sub>2</sub>Si and HMS thermoelectric materials", Giornate sulla Termoelettricità 2015, Milano 2015, 18th-19th February (Oral presentation)
8. S. Boldrini, A. Ferrario, F. Montagner, A. Miozzo, P. Bison, M. Fabrizio, "Development of a Testing System for Intermediate Temperature Thermoelectric Modules", al 34th Annual International Conference on Thermoelectrics, 28/06-02/07/2015, Dresda
9. S. Boldrini, A. Ferrario, F. Montagner, A. Miozzo, P. Bison, M. Fabrizio, "High temperature testing system for silicide-based prototype thermoelectric module", EERA AMPEA workshop on "Low temperature heat recovery", Torino 2015, 24th November (Poster)

#### Articoli su rivista

10. A. Miozzo, S. Boldrini, S. Battiston, A. Famengo, S. Fiameni, T. Sakamoto, S. Barison, Finite element approach for the evaluation and optimization of silicide-based TEG, Proceeding of the 11th European Conference on Thermoelectric, Springer, 2014, 99-108
11. S. Fiameni, A. Famengo, F. Agresti, S. Boldrini, S. Battiston, M. Saleemi, M. Johnsson, M. S. Toprak, M. Fabrizio, Effect of Synthesis and Sintering Conditions on the Thermoelectric Properties of n-Doped Mg<sub>2</sub>Si Journal of Electronic Materials. 2301-2306 (2014) 43.
12. M. Saleemi, A. Famengo, S. Fiameni, S. Boldrini, S. Battiston, M. Johnsson, M. Muhammed, M. S. Toprak, Thermoelectric performance of higher manganese silicide nanocomposites, Journal of Alloys and Compounds (2015) 619 31-37.
13. A. Ferrario, S. Battiston, S. Boldrini, A. Miozzo, S. Fiameni, T. Sakamoto, E. Miorin, T. Iida, M. Fabrizio, Mechanical and electrical characterization of low-resistivity contact materials for Mg<sub>2</sub>Si, Materials Today: Proceedings (2015) 2(2) 573-582.

#### Apparecchiature disponibili e acquisite

- Stazione di misura per le proprietà elettriche (conducibilità elettrica e coefficiente di Seebeck) di materiali termoelettrici.
- Laser Flash 457 Microflash (Netzsch) per le misure di diffusività e conducibilità termica.
- Apparato per la misura della resistenza elettrica di contatto, realizzata nell'ambito del progetto e ampliamento descritta nella sezione 3.1.
- Stazione di test per moduli termoelettrici, realizzata nell'ambito del progetto.
- Nano-voltmetri, alimentatori di precisione, Source Measure units, etc per le misure elettriche.
- Fornaci e forni (in aria o in atmosfera controllata) per i trattamenti termici e le brasature.
- Generatore di idrogeno per trattamenti termici in atmosfera riducente.
- Microscopio elettronico FE-SEM, con analizzatore EDS.
- Dilatometro Netzsch DIL 402 PC per misure di coefficiente di espansione termica dei materiali.
- TGA Thermo SDT Q 600 per misure di stabilità in aria e atmosfera inerte dei materiali.
- Strumentazione per deposizioni PVD (DC magnetron sputtering) per la realizzazione di film barriera metallici.
- Termocamera FLIR SC660

---

### **Attività 3.2 Studio di fattibilità “Sistema combinato micro-turbina e TEG”**

#### **Obiettivi**

Dimostrazione della fattibilità dell'integrazione di un generatore termoelettrico in un sistema di generazione a microturbina

#### **Risultati conseguiti**

Oggetto dello studio di fattibilità è l'accoppiamento di generatore termoelettrico (TEG) con una microturbina a gas per la realizzazione di un sistema integrato. L'idea alla base dello studio è quella di sfruttare il calore inutilizzato all'uscita della macchina per la generazione di potenza elettrica tramite il TEG, possibilmente inserito in un sistema di cogenerazione per la produzione di acqua calda. Obiettivo dello studio è valutare la convenienza dell'accoppiamento TEG – microturbina. La valutazione è fatta in base alle potenze generabili in relazione alle tre tipologie considerate di recupero del calore dai fumi in uscita e all'aumento dei costi rispetto al sistema di cogenerazione senza TEG. La microturbina a gas considerata è il modello Turbec T100 P.

Lo studio di fattibilità dell'integrazione di un generatore termoelettrico (TEG) con una microturbina a gas, è stato effettuato focalizzando l'attenzione su tre possibili tipologie costruttive per il recupero del calore disperso. Sono state prese in considerazione: 1) la configurazione con moduli termoelettrici alloggiati a diretto contatto con il camino dei fumi; 2) utilizzo di uno scambiatore a batteria di tubi alettata e TEG esterno; 3) heat-pipes per il trasporto del calore al di fuori del tubo.

I moduli commerciali che operano con gradiente di temperatura  $30\text{ °C} \div 200\text{ °C}$  presentano un'efficienza pari a  $\eta_c = 4.6\% \div 5\%$ . È stato inoltre osservato che una diminuzione della temperatura al lato caldo verso i  $150\text{ °C}$  abbasserebbe l'efficienza su valori attorno al 3.6%, mentre un innalzamento fino a  $220\text{ °C}$  porterebbe ad efficienze oltre il 5.9%. Si può quindi considerare un intervallo di variabilità dell'efficienza tra i valori  $3.6\% \div 6.0\%$ . Nei calcoli presentati nell'allegato tecnico di riferimento è stato assunto che  $\eta = 4.0\%$ .

Oltre alle valutazioni sull'efficienza dei moduli termoelettrici, le analisi svolte nello studio riguardano problemi di scambio termico. La simulazione multifisica utilizzata per lo studio di fattibilità in oggetto è stata sviluppata con il metodo degli elementi finiti (Finite Element Method, FEM), con il software COMSOL Multiphysics Release 4.4. La procedura FEM offre la soluzione numerica di un sistema differenziale alle derivate parziali, che costituisce la formulazione *forte* del problema da risolvere, partendo da una forma integrale equivalente (formulazione *debole*).

La potenza termica da recuperare dai fumi, per produrre una potenza elettrica  $P_{\min} = 500\text{ W}$ , risulta pari a  $Q_{\min} = 12.5\text{ kW}$ . Pur con risultati differenti in termini di ingombro, versatilità, scalabilità e costo, le tre soluzioni sono risultate adeguate a recuperare potenza termica dispersa sufficiente per generare circa 500 W elettrici. Dalla microturbina Turbec T100 P, che produce 100 kW con efficienza 30%, escono fumi a  $270\text{ °C}$  con portata (a massimo regime) che può efficacemente essere utilizzata in un sistema di cogenerazione per la produzione di acqua calda. L'inserimento di un TEG nel sistema di cogenerazione è possibile per la generazione di potenze elettriche inferiori a 1 kW. Le analisi presentate in questo studio sono state realizzate considerando un TEG con potenza in uscita pari a 500 W. La configurazione che risulta garantire maggiore uniformità dei profili di temperatura ai lati caldo e freddo del TEG con ingombri ridotti, è la 2) con recupero di calore mediante scambiatore a flussi incrociati (come la batteria alettata). La soluzione con alloggiamento diretto dei moduli sulla superficie esterna del camino ha il pregio di non richiedere l'utilizzo di una pompa di ricircolo, a differenza della precedente. Presenta, però, lo svantaggio di rendere necessarie lunghezze maggiori di 1.5 m contro le decine di cm della batteria alettata. Infine, la soluzione con utilizzo di heatpipe presenta lo svantaggio di richiederne un numero elevato, 25 per ogni banco da 100 W elettrici prodotti. Una difficoltà costruttiva di questa soluzione è legata alla necessità di dover limitare la lunghezza degli heatpipe, per non ridurne la resa. Offre però maggiore flessibilità rispetto alla batteria alettata, potendo essere scalata in rapporto alla potenza da generare.

Rispetto all'importo per la realizzazione di un sistema di cogenerazione, l'inserimento di un generatore termoelettrico comporta il costo aggiuntivo dei moduli (con cablaggio e inverter). L'indagine in merito al costo dei moduli rileva valori intorno a € 10 per watt prodotto.

**Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati**

Non sono stati rilevati scostamenti rispetto agli obiettivi previsti.

**Deliverables**

*“Studio di fattibilità di un sistema integrato TEG – microturbina a gas”*, Alvise Miozzo, Stefano Boldrini, Alberto Ferrario, Francesco Montagner, Monica Fabrizio, Protocollo in entrata: CNR-IENI N. 0000400 del 15/02/2016

**Diffusione dei risultati (indicare anche le modalità di diffusione)**

1. Microturbine and thermoelectric generator combined system: a case study, A. Miozzo, S. Boldrini, A. Ferrario, M. Fabrizio, Giornate sulla Termoelettricità (GiTe 2016), 24-25/02/2016, Pisa (presentazione orale)

**Apparecchiature disponibili e acquisite**

Workstation + software COMSOL Multiphysics Release 4.4

**Linea progettuale 4: Rivestimenti per la protezione da corrosione ed usura di materiali strutturali****Elenco dei Partecipanti alle attività**

Unità di Ricerca	Sottolinea
CNR IENI – Istituto per l’Energistica e le Interfasi	4.1
Politecnico di Torino – Dipartimento Scienza Applicata e Tecnologia	4.2
CNR IM – Istituto Motori	4.3

**Stato dell’arte**

I  $\gamma$ -TiAl sono stati ampiamente studiati negli ultimi venti anni poiché considerati come materiali molto promettenti per applicazioni aeronautiche ed automotive<sup>21,22</sup>. Questi materiali presentano una interessante combinazione di proprietà che li rendono particolarmente promettenti per applicazioni a temperature elevate. Essi infatti sono caratterizzati da: elevata temperatura di fusione, bassa densità, elevata resistenza e rigidità, buona resistenza alla corrosione, all’ossidazione ed al creep. In passato l’applicazione pratica di questi materiali è stata frenata dalla scarsa duttilità e tenacità a frattura a temperatura ambiente. Più recentemente sono state sviluppate leghe commerciali che presentano proprietà migliorate sotto questo profilo e altre leghe sperimentali sono oggetto di studi ulteriori. Più recentemente i progressi nelle tecniche di fabbricazione, la migliore comprensione della loro microstruttura e dei meccanismi di deformazione nonché i progressi nella micro-alligazione ha consentito il loro uso commerciale per la realizzazione di turbochargers per autovetture da competizione e sportive e per valvole motore alternative a quelle realizzate tradizionalmente in leghe di titanio

<sup>21</sup> E.A. Loria “Gamma titanium aluminides as prospective structural materials”, Intermetallics, 8 (2000) 1339-1345.

<sup>22</sup> K. Kothari, R. Radhakrishnan, N.M. Werely, “Advances in gamma titanium aluminides and their manufacturing technologies”, Progress in Aerospace Sciences, 55 (2012) 1-16.

e superleghe a base nichel<sup>23 24</sup>. Un'ulteriore applicazione di grande interesse riguarda l'utilizzo degli alluminuri di titanio nelle turbine a gas con elevate prestazioni. Grazie alla bassa densità ed elevata resistenza queste leghe intermetalliche sono considerate una valida alternativa alle leghe di titanio e alle superleghe a base nichel per la realizzazione di componenti di motori a turbina a gas. La sostituzione delle superleghe a base nichel con gli alluminuri di titanio comporta una riduzione del peso di componenti strutturali delle turbine a gas del 20-30%, il che comporta un miglioramento delle prestazioni della turbina e un uso più efficiente del combustibile. La General Electric ha adottato gli alluminuri di titanio per la fabbricazione delle palette di turbina nello stadio di bassa pressione del motore aeronautico GENex utilizzato per la propulsione del velivolo Boeing 787 Dreamliner<sup>25</sup>. Tali applicazioni sono state possibili anche in conseguenza dello sviluppo di metodi alternativi di fabbricazione di componenti con questi intermetallici basati sul "Additive manufacturing" ed in particolare dei processi di fabbricazione mediante electron beam melting<sup>22</sup>. Anche l'ottimizzazione di trattamenti termici dedicati a queste leghe intermetalliche ha consentito di ottenere combinazioni di proprietà ottimizzate (resistenza specifica, resistenza a creep ed a fatica a caldo, duttilità) per l'applicazione nelle turbine a gas<sup>26 27</sup>. Il principale limite di queste leghe intermetalliche di prima generazione, come la lega Ti-48Al-2Cr-2Nb, risiede nella massima temperatura di utilizzo di 850°C. Sono state recentemente proposte leghe intermetalliche TiAl ad alto contenuto di niobio e alluminuri di titanio microlegati con silicio o molibdeno che presentano migliore resistenza ad ossidazione e comportamento a creep ed a fatica idonee per applicazioni a temperature più elevate nelle turbine a gas e nei turbocharger di uso automotive<sup>28 29</sup>. Il conseguimento del miglioramento di queste proprietà è indispensabile per fornire un'alternativa alle superleghe a base nichel con cui sono attualmente realizzati i componenti delle parti più calde delle turbine a gas (per esempio le palette rotoriche). Un ulteriore settore di possibile utilizzo delle leghe intermetalliche riguarda le turbine per la generazione di energia elettrica. Le caratteristiche meccaniche a caldo delle leghe intermetalliche di attuale utilizzo aeronautico sono infatti già compatibili con applicazioni in microturbine per la cogenerazione. Inoltre gli impianti di generazione di potenza elevata (2-3 MW) impiegano turbine che rappresentano un adattamento delle turbine aeronautiche e ne replicano la struttura. La tecnologia basata sull'utilizzo di leghe intermetalliche sviluppata per i motori aeronautici potrebbe pertanto essere trasferita agli impianti di produzione di energia elettrica. L'incremento della massima temperatura di esercizio di componenti in TiAl, che ne estenderebbe l'applicazione anche agli stadi più caldi delle turbine a gas, richiede anche un ulteriore miglioramento della loro resistenza all'ossidazione. Nel caso delle palette di turbina tradizionali in superlega a base nichel la necessaria resistenza all'ossidazione è garantita da barriere termiche con struttura complessa<sup>30</sup> che sono depositate sulla superficie della lega con varie tecniche (plasma spray, physical vapour deposition, electron beam deposition). Queste barriere protettive (TBC) sono però soggette a danneggiamento progressivo a causa degli stress che si manifestano in esercizio a seguito sia della crescita di strati passivanti di allumina (con conseguente variazione

<sup>23</sup> D. Dimiduk, P.L. Martin, R. Dutton, in: Y.W. Kim, H. Celerns, A.H. Resenberg, editors. Gamma titanium aluminides 2003. TMS:2003.

<sup>24</sup> H. Banz, D.B. Wortberg, H. Cemens, in: Y.W. Kim, H. Celerns, A.H. Resenberg, editors. Gamma titanium aluminides 2003. TMS: 2003.

<sup>25</sup> GE Aviation. GE-aviation:GENx [online], 2007. <http://www.geae.com/engines/commercial/genx/>

<sup>26</sup> M. Terner, S. Biamino, P. Epicoco, A. Penna, O. Hedin, S. Sabbadini, P. Fino, M. Pavese, U. Ackelid, P. Gennaro, F. Pelissero, C. Badini, "Electron Beam Melting of high niobium containing TiAl alloy: feasibility investigation", Steel Research International, 83/10 (2012), pp. 943-949, doi: 10.1002/srin.201100282.

<sup>27</sup> S. Biamino, A. Penna, U. Ackelid, S. Sabbadini, O. Tassa, P. Fino, M. Pavese, P. Gennaro, C. Badini, "Electron beam melting of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy: microstructure and mechanical properties investigation" Intermetallics, vol. 19/6 (2011), pp. 776-781, doi: 10.1016/j.intermet.2010.11.017.

<sup>28</sup> F.Appel, O. Oering, R. Wagner "Novel design concepts for gamma-base titanium aluminide alloys", Intermetallics, 8 (2000) 1283-1312.

<sup>29</sup> E. Schwaighofer, H. Clemens, S. Mayer, J. Lindemann, J. Klose, W. Smarsly, V. Guter, "Microstructural design and mechanical properties of a cast and heat-treated intermetallic multi-phase  $\gamma$ -TiAl based Alloy", Intermetallics, 44 (2014) 128-140.

<sup>30</sup> N. S. Woo, "Single Crystal Blade for a Gas Turbine Engine : A Review of the Characteristics and Recent Research Trends for Thermal Barrier Coating" Korean Journal of Metals and Materials, 53 (2015) 833-843.

dimensionale) sia della differenza di espansione termica tra rivestimento e substrato<sup>31</sup>. Per i motivi sopra menzionati, in particolare quando i componenti della turbina sono soggetti a variazioni di temperatura, gli stress residui possono causare la perdita di adesione tra coating protettivo e substrato e formazione di cricche di frattura all'interno della TBC. Le TBC sono state sviluppate per minimizzare tali fenomeni tenendo conto delle caratteristiche chimico-fisiche delle superleghe di nichel. Anche per l'applicazione degli alluminuri di titanio nelle turbine a gas dovrebbero essere sviluppati analoghi rivestimenti superficiali. I rivestimenti del tipo TiAlN sembrano particolarmente promettenti per l'affinità chimico-fisica con le leghe intermetalliche TiAl. Infatti il coefficiente di dilatazione termica di TiAlN è di  $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  e quello della lega intermetallica Ti-48Al-2Cr-2Nb (da noi misurato) è di  $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  a 150°C. I coatings di TiAlN sono stati inizialmente sviluppati per applicazioni in utensili per lavorazioni meccaniche poiché presentano ottima resistenza all'usura e buona resistenza all'ossidazione a caldo<sup>32</sup>. Tali proprietà sono di notevole utilità anche per applicazioni in componenti delle turbine a gas ed inoltre la presenza di Ti e Al sia nel coating che nel substrato intermetallico dovrebbe garantire buona compatibilità chimica ed adesione interfacciale. Infine la conducibilità termica del coating (crescente da 12,5 a 13,5  $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ <sup>33</sup> all'aumentare della temperatura nell'intervallo 300-500°C) è inferiore a quella della lega intermetallica Ti-48Al-2Cr-2Nb (misurato dai partner in precedenti studi) che varia da 16,3  $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a 300°C a 21,3  $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a 600°C.

La resistenza all'ossidazione dei coatings TiAlN dipende sia dalla composizione e struttura sia dal metodo di deposizione adottato<sup>32</sup>. La metodologia HiPIMS adottata per la deposizione del coating di TiAlN in questo lavoro consente di ottenere uno strato privo di porosità e, operando a temperature non molto elevate (<350°C) consente di minimizzare gli stress di natura termica al momento della deposizione.

### Obiettivo della linea

Obiettivo generale dell'attività di ricerca è lo sviluppo di rivestimenti che permettano un aumento della temperatura di esercizio di componenti di turbine a gas in lega TiAl in ambiente ossidante e della tecnologia per la loro deposizione, verificandone l'efficacia nell'incremento delle prestazioni di superleghe a base nichel.

La linea progettuale 4 è stata suddivisa nelle seguenti attività:

#### 4.1 – Deposizione e caratterizzazione di rivestimenti protettivi a base di TiN via HiPIMS

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR IENI – Istituto per l'Energetica e le Interfasi

#### 4.2 – Studio del comportamento alla fatica termica in ambiente ossidante di rivestimenti superficiali di protezione di componenti di turbine a gas mediante burner rig

Unità di ricerca coinvolte:

- Politecnico di Torino – Dipartimento Scienza Applicata e Tecnologia

#### 4.3 – Studio della modifica delle proprietà microstrutturali e meccaniche di rivestimenti a seguito di test di durabilità in esercizio ad alta temperatura

Unità di ricerca coinvolte:

- Università Roma Tre – Dipartimento di Ingegneria

<sup>31</sup> M. Martena, D. Botto, P. Fino, S. Sabbadini, M.M. Gola, C. Badini, Modelling of TBC system failure: Stress distribution as a function of TGO thickness and thermal expansion mismatch", Engineering Failure Analysis, 13 (2006) 409-426.

<sup>32</sup> P. Panjan, B. Navinsek, M. Cekada, A. Zalar, "Oxidation behavior of TiAlN coatings sputtered at low temperature", Vacuum, (1999), 127-131; C.M. Koller, R. Hollerweger, R. Rauchbauer, P. Polcik, J. Paulitsch, P.H. Mayrhofer, "Thermal stability and oxidation resistance of TiAlN/TaAlN multilayer coatings" 18th Plansee Seminar (2013); H. Caliskan and C.A. Karaoglanli, "Oxidation behavior of AlTiN/TiN nanolayer hard coating at high temperature", Acta Phys. Polonica A, 125(2014), 456-458.

<sup>33</sup> H.C. Barshilia, K. Yogesh, K.S. Rajam, "Deposition of TiAlN coatings using reactive bipolar-pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering", Vacuum, (2009), 427-434.

---

## **Attività 4.1 Deposizione e caratterizzazione di rivestimenti protettivi a base di TiN via PVD**

### **Obiettivi**

- Messa a punto del processo di deposizione di film a base AlTiN + Ir via HiPIMS e con sistemi ibridi HiPIMS/Pulsed DC Magnetron Sputtering.
- Studio della deposizione su geometrie complesse per la realizzazione di un dimostratore.

### **Risultati conseguiti**

Sono state preparate tre diverse serie di campioni AlTiN a diverso rapporto Ti/Al su dischi di acciai strutturali, leghe TiAl e superlega Nimonic90<sup>®</sup> variando le condizioni dell'interfaccia film/substrato mediante trattamento al plasma e l'apposizione di *glue layer* ed è stato studiato l'effetto della modifica dell'interfaccia sulle proprietà dei film e sul loro comportamento funzionale. Sono inoltre state ottenute due serie di campioni AlTiNIr su dischi di lega TiAl e su dischi di superlega Nimonic90<sup>®</sup> a diversa concentrazione di Ir, valutandone l'effetto sulle caratteristiche funzionali dei film e valutando l'influenza del tipo di substrato sulle proprietà dei film e sul loro comportamento funzionale. Per migliorare l'efficienza della tecnica di deposizione, è stato implementato un sistema multi-magnetron ed è stata messa a punto la geometria *closed field*.

Sono state effettuate con successo prove di deposizione su campioni con superfici complesse (provini di trazione normali e con intaglio).

È stato realizzato un dimostratore costituito dalla sezione della girante di una micro turbina in lega intermetallica TiAl.

I rivestimenti di TiAlN hanno dato risultati notevolmente superiori alle aspettative. I campioni hanno mostrato ottima resistenza fino a 950 °C, circa 150 °C in più rispetto a quanto riportato in letteratura come temperatura limite di esercizio.

I rivestimenti, pur presentando un sottile strato di ossidazione superficiale, sono risultati presenti e inalterati sia per quanto riguarda la loro struttura sia per le proprietà di adesione al substrato, anche dopo 200 cicli a 950°C seguiti da severi shock termici in aria.

Il drogaggio con Ir è stato programmato specificamente per il miglioramento del comportamento ad ossidazione alle elevate temperature. A basse concentrazioni (contenuto percentuale atomico inferiore al 3%) non ha prodotto effetti peggiorativi sulle proprietà meccaniche. Al contrario ha permesso un notevole abbassamento della velocità di usura dei coating *as deposited* su cui è stato possibile effettuare la caratterizzazione.

### **Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati**

Non si sono riscontrati scostamenti negativi rispetto alle previsioni.

### **Deliverables**

- Produzione di rivestimenti di AlTiN su superleghe a base nichel di applicazione industriale (Nimonic90<sup>®</sup>), su leghe leggere innovative a base di alluminuri di titanio (TiAl) e su acciai speciali. Nei film prodotti il rapporto tra il contenuto di Ti a Al è pari a Ti/Alat=1.
- Produzione di rivestimenti di AlTiNIr su superleghe Nimonic90<sup>®</sup> e su leghe leggere innovative a base di TiAl (Ti/Alat=1; Ir > 6%at)
- Implementazione del sistema di deposizione HiPIMS con la realizzazione di una nuova camera a geometria sferica per l'utilizzo contemporaneo di più magnetron e la realizzazione della modalità di deposizione "closed field" per il rivestimento di substrati di maggiori dimensioni e geometrie complesse.
- Deposizione di rivestimenti di AlTiN omogenei in composizione e spessore su una sezione di turbina prototipale in lega Intermetallica TiAl.
- Pubblicazioni scientifiche su riviste internazionali e comunicazioni a congressi internazionali.



---

**Diffusione dei risultati (indicare anche le modalità di diffusione)**

1. S. M. Deambrosis, E. Miorin, F. Montagner, V. Zin, S. Battiston, M. Fabrizio, "Thin Films for Extreme Conditions by HiPIMS", XXII Congresso AIV Genova 20-22 May 2015.
2. Deambrosis S. M., Miorin E. , Montagner F., Zin V., Fabrizio M., Sebastiani M., Bemporad E., "HiPIMS AlTiN Coatings", 6th International Conference on Fundamentals and Industrial Applications of HIPIMS – HiPIMS2015– 10th – 11th June 2015 Braunschweig, Germany.

I risultati conclusivi saranno esposti in 2 pubblicazioni scientifiche redatte in collaborazione con tutti i partner del progetto e sottoposte a riviste scientifiche internazionali. In tali pubblicazioni sarà menzionato il progetto di ricerca e l'Ente finanziatore.

**Apparecchiature disponibili e acquisite**

Strumentazione custom-built per deposizioni via HiPIMS equipaggiata con:

- alimentatori True Plasma High Pulse 4002 da 10 KW, TRUMPF Hüttinger;
- bias unit mod. 3018 HBP specifica per HiPIMS da 18kW;
- alimentatore Pulsed DC Magnetron sputtering TruPlasma DC Series 4001 ;

Diffrattonometro a raggi X (Philips - PW 1830, Bragg-Brentano geometry, CuK $\alpha$ );

Microscopio elettronico (Carl Zeiss - Sigma FE-SEM), dotato di sonda EDS (Oxford Instruments);

Tribometro (UMT-2 tribotester, CETR);

Profilometro meccanico (Bruker Dektak XT);

Microscopio metallografico;

Calotest (CSM Instruments)

**Attività 4.2 Studio del comportamento alla fatica termica in ambiente ossidante di rivestimenti superficiali di protezione di componenti di turbine a gas mediante burner rig****Obiettivi**

Studio della resistenza allo shock termico ed all'ossidazione a temperature elevate di campioni di lega intermetallica TiAl rivestiti da coatings protettivi del tipo TiAlN.

**Risultati conseguiti**

La resistenza all'ossidazione ed allo shock termico dei compounds costituiti da rivestimenti di TiAlN depositati sulla superficie di una lega intermetallica TiAl è stata verificata su un banco prova, in grado di simulare le condizioni operative nelle parti calde delle turbine a gas. Tutti i campioni hanno superato test severi di ciclaggio termico prolungato (fino a 200 cicli) fino a temperature massime di 850°C e 950°C: non sono mai stati riscontrati fenomeni di perdita di adesione tra rivestimento e substrato ed è stata osservata la crescita di strati di ossido di spessore molto contenuto (fino a poche centinaia di nanometri). L'efficacia dei rivestimenti depositati con diverse modalità o di diversa composizione è stata confrontata mediante lo studio delle modificazioni microstrutturali intervenute durante il test.

I risultati conseguiti dimostrano l'efficacia del rivestimento e la sua buona compatibilità con substrati di TiAl suggerendo l'adozione di tale tipo di rivestimenti in abbinamento con leghe TiAl di ultima generazione ed in fase di sviluppo, progettate per operare nelle turbine a gas nelle condizioni maggiormente critiche e quindi potenzialmente idonee a sostituire per tale applicazione le superleghe a base di nichel.

**Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati**

Non sono stati rilevati scostamenti dagli obiettivi indicati ai punti precedenti.

---

**Deliverables**

È stata confermata la stabilità termo-meccanica e chimica della lega rivestita nelle condizioni di servizio molto severe simulate su banco prova (temperatura massima superiore a quella di corrente utilizzo della lega).

I test con burner rig hanno mostrato l'efficacia e compatibilità dell'abbinamento tra rivestimenti di TiAlN e substrati in lega TiAl.

Le prove condotte fanno positivamente considerare la prospettiva di estendere il campo di applicazione nelle turbine a gas delle leghe TiAl, utilizzando formulazioni capaci di lavorare nelle condizioni in cui attualmente operano solo le superleghe a base di nichel e adottando specifici rivestimenti superficiali di protezione.

**Diffusione dei risultati (indicare anche le modalità di diffusione)**

- Evento con partner Italiani e partner Europei in ambito dei Joint program di EERA: EERA AMPEA meeting , November 20th and 21th, 2014, Valencia (Spagna), talk about "Exploitation of specifically designed burner rig for testing of materials and coatings for turbine applications"
- X Convegno Nazionale INSTM sulla Scienza e Tecnologia dei Materiali, Favignana, 28 Giugno-1° Luglio 2015, poster.
- Workshop "PhD day 2015" (annual seminar of PhD course on Materials Science and Technology of Politecnico di Torino).

I risultati conclusivi della ricerca saranno esposti in pubblicazioni scientifiche, al momento in fase di redazione, che saranno sottoposte per la pubblicazione su prestigiose riviste scientifiche internazionali appartenenti alla Subject Category "Materials Science". In tali pubblicazioni sarà menzionato il progetto di ricerca e l'Ente finanziatore.

**Apparecchiature disponibili e acquisite**

- Banco prova (burner rig) progettato in modo specifico per testare, in condizioni che simulano quelle operative, il comportamento di materiali utilizzati nella fabbricazione di componenti di turbine a gas
- Microscopio ottico Leica DMI 5000 M
- Microscopio elettronico a scansione SEM-FEG Assing SUPRA 25, equipaggiato con analizzatore EDS Oxford INCA X-sight
- Diffrattometri di raggi X: Panalytical X'PERT PRO PW3040/60, radiazione Cu K $\alpha$ ; Micro-XRD Rigaku D/max probe 100 micron
- XPS PHI 5000 VersaProbe con radiazione monocromatica Al K $\alpha$
- Dilatometro TMA Setaram Instrumentation
- Strumento laser flash Anter Corporation; FlashLine 4010
- Microtronicatrice con lama diamantata e stazione di lucidatura per la preparazione di campioni destinati alle indagini microstrutturali

**Attività 4.3 Studio della modifica delle proprietà microstrutturali e meccaniche di rivestimenti a seguito di test di durabilità in esercizio ad alta temperatura****Obiettivi**

Obiettivo dell'attività è stato la definizione delle funzioni di correlazione tra il comportamento funzionale dei rivestimenti (Burner-Rig) e le proprietà microstrutturali (spessori, dimensioni dei grani, strato dell'ossido) e nanomeccaniche (stress residui, modulo elastico, nano-durezza) dei rivestimenti prodotti. Per conseguire gli obiettivi preposti sono state utilizzate tecniche di nanoindentazione dinamica (per la misura di durezza e modulo elastico, e relativi profili lungo lo spessore del film), microscopia a fascio ionico focalizza (FIB) per l'analisi delle microstrutture e degli ossidi formati durante le prove funzionali, ed infine una tecnica innovativa

---

basata su micro-lavorazione FIB (ring-core milling) e correlazione digitale di immagine (DIC), sviluppata dal gruppo di Roma TRE.

### **Risultati conseguiti**

Dalle analisi condotte durante questa attività si può dire che il trattamento (burn-rig) al quale sono stati sottoposti i campioni standard, porta alla formazione di uno strato di ossido superficiale sui campioni. Tale strato aumenta di spessore con l'incremento di temperatura e di numero di cicli al quale il provino è stato sottoposto. Questo viene messo in evidenza nei risultati ottenuti con la nanoindentazione nei quali si è notata una riduzione significativa della durezza e del modulo elastico dopo trattamento, se confrontati con i campioni standard. In generale si può dire che i campioni 3166 (AlTiN\_001) e 3168 (AlTiN\_002) mostrano performance migliori rispetto agli altri.

Per quanto riguarda gli stress residui, i campioni investigati presentano elevati stress di compressione dell'ordine dei -5.5 GPa; si può dire inoltre che il campione che mostra performance peggiori dopo il trattamento di burn-rig, è lo stesso che presenta il più alto stress di compressione.

### **Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati**

Non sono stati rilevati scostamenti dai risultati previsti.

### **Deliverables**

- Analisi microstrutturale dei rivestimenti prodotti dalla unità CNR-IENI
- Analisi delle tensioni residue dei rivestimenti prodotti, in prima istanza tramite diffrazione ai raggi X e in seguito (se ritenuto necessario) tramite microscopia FIB
- Analisi delle proprietà micro e nano-meccaniche dei rivestimenti, tramite tecniche di nanoindentazione dinamica e micro-scratch.

### **Apparecchiature disponibili e acquisite**

Nanoindenter  
Focused Ion Beam (SEM-FIB)