

POLITECNICO DI TORINO

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Meccanica**

Tesi di Laurea Magistrale

Impiego dell'AM per lo sviluppo di strutture per lo stoccaggio del gas naturale



Relatori

Prof. Luca Iuliano

Ing. Flaviana Calignano

Candidato

Tiziana Fraccola

243633

A.A 2019 - 2020

Indice

Indice.....	ii
Abstract	1
Introduzione.....	3
1. MOF	5
1.1 Schiume metalliche e spugne metalliche	7
1.1.1 Schiume metalliche.....	8
1.1.2 Spugne metalliche.....	10
1.2 Sviluppo attuale delle schiume metalliche e applicazioni.....	11
1.3 Cenni su AM.....	15
1.4 Sviluppo delle schiume metalliche in AM	19
1.5 Tecniche AM per metalli	19
1.6 Selective laser melting	21
2. Stoccaggio del gas naturale	22
3. Procedure sperimentali	24
3.1 Strutture geometriche.....	24
3.2 Struttura Kelvin	25
3.3 Struttura Wearie-Phelan	27
4. Evoluzione della progettazione.....	28
5. Provini realizzati	32
6. Prove sperimentali e risultati	34

7.	Progettazione di strutture con porosità maggiore	38
8.	Conclusioni	40
9.	Bibliografia	41

Abstract

Lo stoccaggio e la separazione di gas sono strettamente associati alla riduzione dell'effetto serra, all'uso diffuso di energia pulita, al controllo dei gas tossici e ad altri aspetti della società umana.

In questo studio l'obiettivo è stato quello di sviluppare delle strutture nanoporose metalliche dette *Metal Organic Frameworks* (MOF) per lo stoccaggio del gas naturale, sfruttando la tecnologia dell'*Additive Manufacturing* (AM).

A tale scopo inizialmente è stato condotto un lavoro di ricerca volto ad individuare le geometrie che meglio si prestano all'applicazione; dal momento che, uno dei requisiti per lavorare in AD è possedere il file CAD del prodotto che si vuole realizzare, le geometrie ritenute più adatte sono state modellate con l'ausilio del software CAD 3D, *Solidworks*.

Una volta realizzato il file CAD, le strutture sono state prodotte presso il laboratorio IAM del Politecnico di Torino, utilizzando la macchina adatta per la tecnica Selective Laser Melting (SLM), la quale prevede come materiale di partenza una polvere di metallo, in questo caso una lega di Alluminio.

Le strutture ottenute sono state poi sottoposte ad alcuni test chimici per verificare la crescita dei MOF la quale avviene in maniera diversa in funzione delle dimensioni, della forma e della distribuzione dei pori nella struttura.

Dai test chimici è emerso che i trattamenti cui sono sottoposte le strutture tendono a corrodere il materiale e impediscono la crescita uniforme dei MOF, quindi occorre, in fase di progettazione, prevedere alcuni strati di protezione della struttura contro la corrosione e dimensionare i pori tenendo presente di questi ulteriori strati di protezione aggiuntivi. Tra i

trattamenti quello più efficiente è la galvanizzazione in rame in quanto con essa si riesce ad ottenere sia la crescita uniforme dei MOF sia una buona protezione del pezzo dalla corrosione, anche in strutture geometricamente complesse.

Introduzione

Con l'approvazione del Piano Nazionale Integrato per l'Energia e il Clima (PNIEC) da parte della Commissione Europea, l'Italia, insieme a tutti i paesi dell'Unione Europea, ha fatto una scelta irreversibile a favore della decarbonizzazione del proprio sistema entro il 2030.

Gli obiettivi del documento (figura 1) riguardano la diminuzione delle emissioni di gas serra, un maggiore impiego delle fonti rinnovabili, il miglioramento dell'efficienza energetica e la riduzione delle emissioni di CO₂. In questo contesto le fonti fossili passano completamente in secondo piano e con esse anche il ruolo del petrolio e del carbone a vantaggio del più pulito gas naturale. Per quanto riguarda quest'ultima fonte, il PNIEC insiste sulla sicurezza sia nella diversificazione delle importazioni sia nel sistema di stoccaggio.



Figura 1. Obiettivi del PNIEC

Lo stoccaggio è finalizzato a soddisfare diverse esigenze tra cui rispondere in tempo reale alle richieste di gas del mercato, ad assicurare un alto margine di elasticità alla gestione delle

strutture produttive e di trasporto ed a garantire il mantenimento di riserve “strategiche” da utilizzare per fronteggiare situazioni eccezionali sia di tipo climatico che di tipo politico come le interruzioni di forniture dall'estero.

Attualmente lo stoccaggio avviene o in giacimenti di produzione di gas esauriti o in miniere non più utilizzate; la capacità delle esistenti infrastrutture di stoccaggio è ritenuta idonea a garantire la sicurezza del sistema ma, in prospettiva, il ruolo degli stoccaggi è destinato ad aumentare e, per questo motivo, attualmente è in corso una sfida tra gli studiosi di tutto il mondo volta alla progettazione di sistemi che consentano una maggiore capacità di stoccaggio del gas naturale.

In questo contesto si collocano i *Metal Organic Framework* (MOF), materiali innovativi, simili a schiume metalliche, dotati di pori nanoscopici e rapporti tra area e volume molto elevati, in grado di immagazzinare ingenti quantità di gas come idrogeno, metano o anidride carbonica. Il problema di tali schiume, sta nell'identificare, tra le infinite possibili strutture, quelle più adatte allo scopo.

1. MOF

I Metal Organic Frameworks (MOF) sono dei materiali cristallini porosi caratterizzati da ioni, gruppi di ioni metallici o cluster metallici coordinati con opportuni leganti organici detti linker. (1)

Per adsorbimento si intende il processo per cui un soluto aderisce ad una superficie solida e, la capacità di adsorbimento dei gas da parte di questo tipo di materiali, è superiore rispetto a quella dei materiali comunemente usati per lo stoccaggio e la separazione dei gas come carbone attivo e zeoliti.

Questi materiali sono caratterizzati da una porosità tale che lo spazio vuoto può arrivare ad occupare fino al 90% del volume complessivo di conseguenza sono dotati di un'elevatissima area superficiale. Il punto di forza dei MOF sta nella possibilità di ottenere una grande varietà strutturale ingegnerizzando la presenza di un grande numero di specifici siti attivi per la cattura dei gas. Questi aspetti rendono i MOF molto promettenti soprattutto in applicazioni che riguardano lo stoccaggio e la separazione di gas come idrogeno, metano, idrocarburi o anidride carbonica.

Alcuni studiosi della Northwestern University sono riusciti a mettere a punto un algoritmo in grado di generare automaticamente e di testare i MOF che potrebbero essere utilizzati per lo stoccaggio del metano. (2)

Quando le molecole di gas (metano, idrogeno, anidride carbonica) entrano in queste nanostrutture reticolari flessibili (fig.2) vengono catturate dalle forze di Van Der Waals e si collegano alle superfici formando uno strato liquido stabile ed emettendo un leggero calore. Per contro, l'immissione di analoghe quantità di calore consente il de-assorbimento, ovvero la liberazione dei gas dalla trappola delle superfici nanometriche (3).

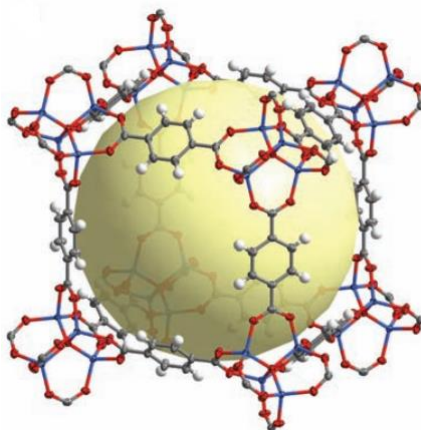


Figura 2. MOF

Inizialmente gran parte dei MOF sono stati prodotti a partire da derivati del petrolio poi si è pensato di ottenerli da prodotti naturali ma si è riscontrato il problema legato al fatto che i blocchi costituiti di origine naturale non sono simmetrici di conseguenza è impedita la cristallizzazione in forme altamente ordinate e porose.

La sintesi di strutture metallo-organiche (MOF) fornisce la possibilità di ottenere una grande varietà di strutture esteticamente interessanti che potrebbero anche essere di grande interesse per applicazioni in numerosi campi legati ai materiali porosi (4).

La conoscenza delle possibili topologie, la funzionalità delle molecole organiche linker multitopiche, così come la comprensione dei tipici ambienti di coordinazione dei metalli o delle condizioni di formazione dei tipici blocchi inorganici (a volte definiti mattoni) aiutano a comprendere e dirigere gli sforzi di sintesi. (5)

L'obiettivo principale nella sintesi MOF è stabilire le condizioni che portano a blocchi di costruzione inorganici definiti, senza decomposizione del linker organico. Infatti le condizioni di reazione dipendono sia dal metallo usato sia dalla parte organica che si vuole miscelare (6).

Inoltre anche la cinetica della cristallizzazione deve essere appropriata per consentire la nucleazione e la crescita della fase desiderata. A causa di queste complesse relazioni, la scoperta della maggior parte dei MOF avviene attraverso processi di sintesi di tipo esplorativo, in quanto, partendo dalle stesse miscele di reazione si possono ottenere diversi MOF semplicemente cambiando i parametri di processo.

Le possibili applicazioni dei MOF, come illustrato in figura 3, possono riguardare, oltre l'immagazzinamento reversibile di gas naturali, anche immagazzinamento di gas nocivi come il diossido di carbonio o il monossido di azoto, intrappolamento di vapori organici pericolosi o come nano-trasportatori per veicolare i principi attivi o mezzi di contrasto (7).

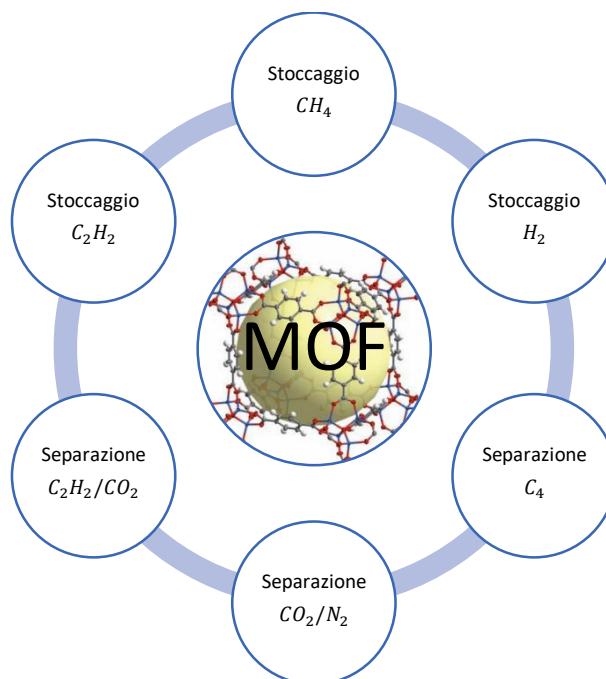


Figura 3. Applicazioni MOF

1.1 Schiume metalliche e spugne metalliche

Spesso nel linguaggio comune si utilizza il termine schiuma metallica come sinonimo di materiale metallico poroso, riferendosi a una qualsiasi massa metallica contenente una percentuale non trascurabile di porosità, indipendentemente da come esse siano state ottenute.

Tale definizione non è corretta e confonde le schiume metalliche con le spugne metalliche, due tipi di materiali con caratteristiche fisiche e meccaniche decisamente diverse e differenti campi di applicazione (8).

Per questo motivo occorre far chiarezza e specificare che le schiume metalliche possono suddividersi in schiume a celle chiuse oppure in schiume a celle aperte; quelle a cella aperta sono anche conosciute come spugne metalliche.

1.1.1 Schiume metalliche

Con il termine schiuma si intende una dispersione più o meno uniforme di un gas all'interno di una matrice metallica ottenuta solidificando una schiuma formata dal metallo allo stato liquido (figura 4).

Si tratta di un materiale che si ottiene solidificando una massa composta da bolle di metallo liquido e quindi la sua struttura non può che essere “a cella chiusa”, cioè le porosità presenti non sono interconnesse tra loro ma sono separate da pareti più o meno sottili di metallo.

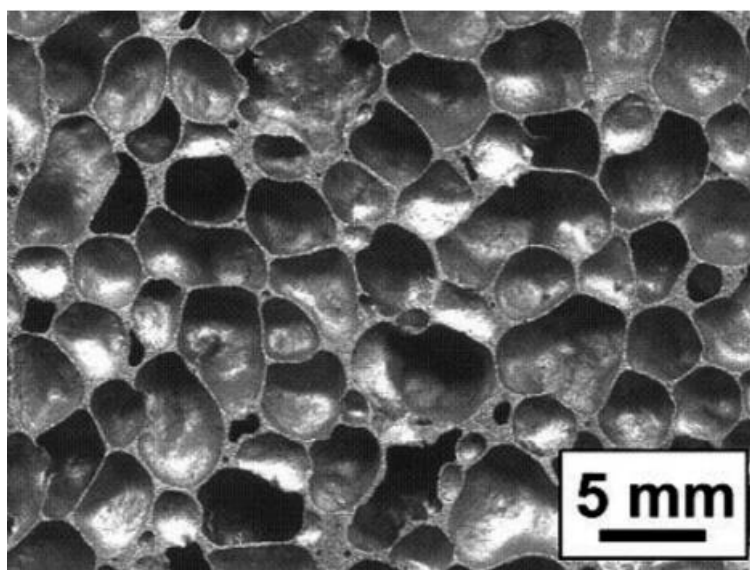


Figura 4. Schiuma metallica a cella chiusa

In commercio sono reperibili, con costi contenuti, schiume realizzate in alluminio, zinco, piombo; per applicazione di ricerca in laboratorio possono trovarsi anche schiume in magnesio, stagno, ottone e oro.

La percentuale di porosità ottenibile all'interno di una schiuma metallica è compresa tra 60% e 97% circa, a seconda del particolare processo di produzione utilizzato.

In funzione della loro microstruttura le schiume possono essere: stocastiche (random) e non-stocastiche (periodiche) (fig.5)

Le schiume non stocastiche sono caratterizzate da una geometria che si ripete ugualmente nello spazio; mentre le schiume stocastiche sono caratterizzate da celle che si ripetono nello spazio senza conservare né forma né dimensione (9).

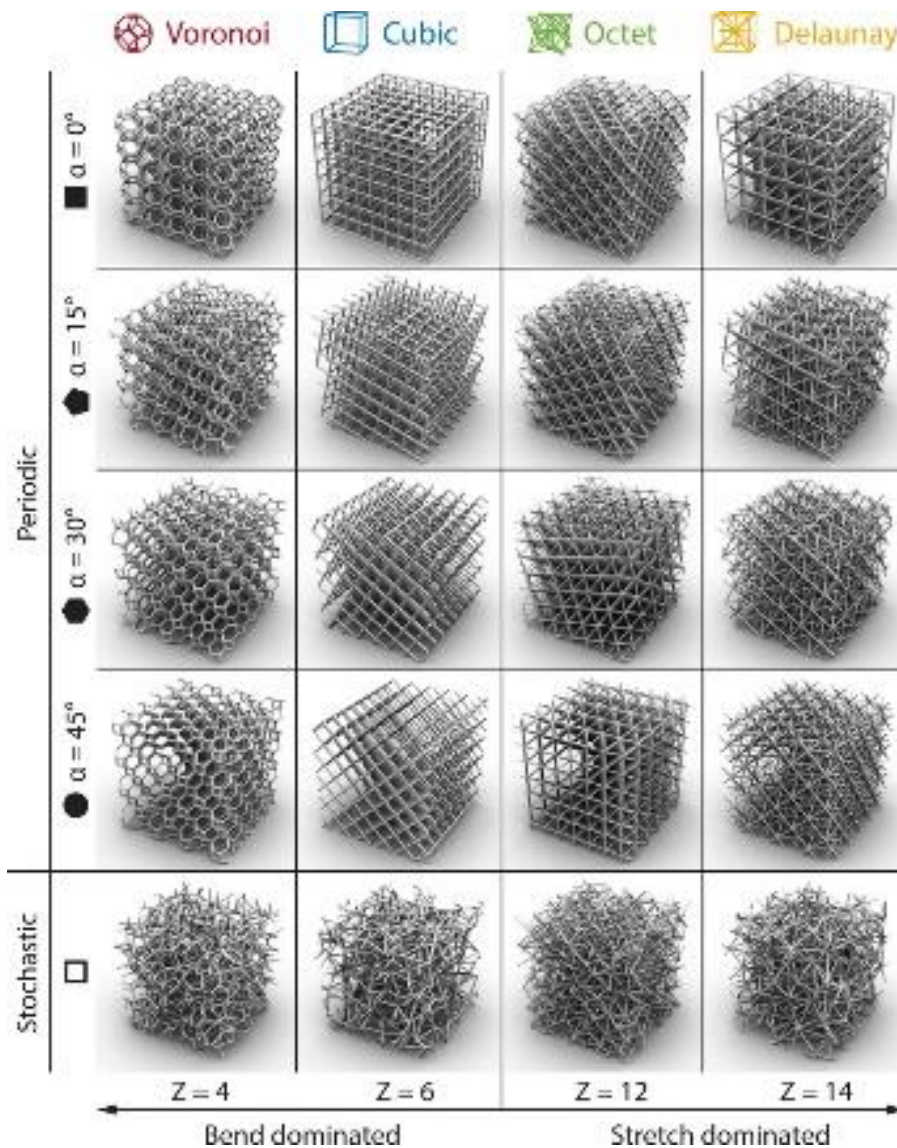


Figura 5. Schiume periodiche e stocastiche

1.1.2 Spugne metalliche

Si tratta di materiali a cella aperta ove le porosità sono interconnesse. Vengono realizzate con processi estremamente particolari che non partono da una schiuma liquida e quindi possono impiegare una gamma più ampia di materiali difatti si possono trovare in commercio spugne in rame, acciaio, bronzo, alluminio, zinco e nichel con percentuali di porosità comprese tra il 20% e il 97%. A differenza delle schiume metalliche, le spugne metalliche sono molto costose per cui, in genere, sono incompatibili con le comuni applicazioni. Un esempio di spugna metallica è illustrato in figura 6.

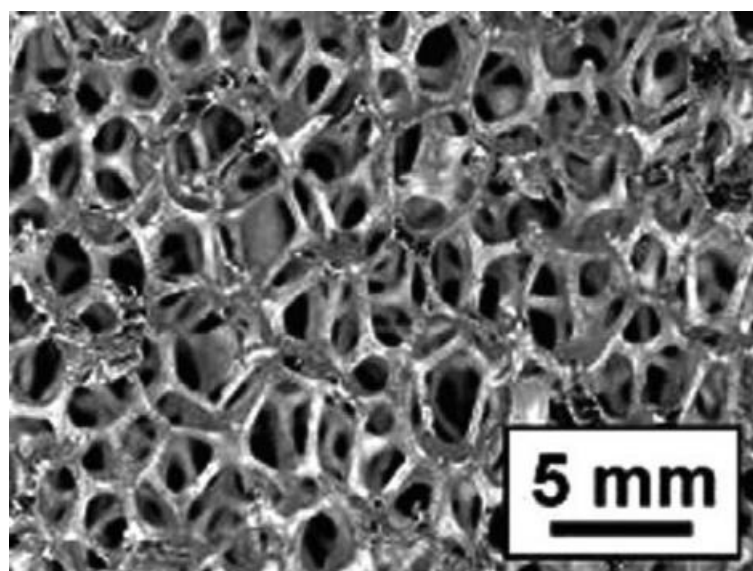


Figura 6. Spugna metallica a cella aperta

Tali materiali sono stati considerati per molto tempo una curiosità accademica piuttosto che come materiali ingegneristici e quindi solo nei primi anni Novanta si è assistito ad un reale interesse verso lo sviluppo di questa classe di materiali.

Le strutture porose metalliche, mostrano alcune caratteristiche che le rendono superiori rispetto ai solidi metallici, infatti sono strutture leggere con bassa densità, elevata resistenza specifica, resilienza, sono molto rigide, mostrano un'elevata superficie per frazione di

volume e interessanti proprietà di scambio termico e assorbimento acustico. Queste proprietà le rendono adatte per applicazioni come silenziatori, assorbitori di energia, scambiatori di calore, filtri e impianti biomedicali. (10)

1.2 Sviluppo attuale delle schiume metalliche e applicazioni

La prima produzione di schiuma metallica a cella chiusa è avvenuta nel 1943 quando B. Sosnick brevettò un metodo di produzione basato sulla vaporizzazione di costituenti basso fondenti di leghe metalliche. Tale metodo prevedeva di introdurre in un recipiente in pressione, a temperatura ambiente, 90% in volume di alluminio solido e 10% di mercurio liquido, e quindi di riscaldare il recipiente fino a portare a fusione l'alluminio. Operando il riscaldamento ad alta pressione era possibile mantenere liquida una parte di mercurio ben al di sopra della sua temperatura di ebollizione a pressione ambiente e quindi ottenere un miscuglio di alluminio fuso e mercurio liquido. Successivamente, abbassando bruscamente la pressione, si otteneva l'immediata vaporizzazione del mercurio disperso nell'alluminio fuso, con la conseguente formazione di bolle di vapore e quindi di una schiuma liquida di alluminio. Raffreddando rapidamente si otteneva una schiuma di alluminio solida a cella chiusa. (11)

Tale processo, illustrato in figura 7, risulta essere pericoloso, inquinante, costoso ma soprattutto adatto a pochissimi materiali per questo non ha trovato alcuna applicazione pratica degna di nota.

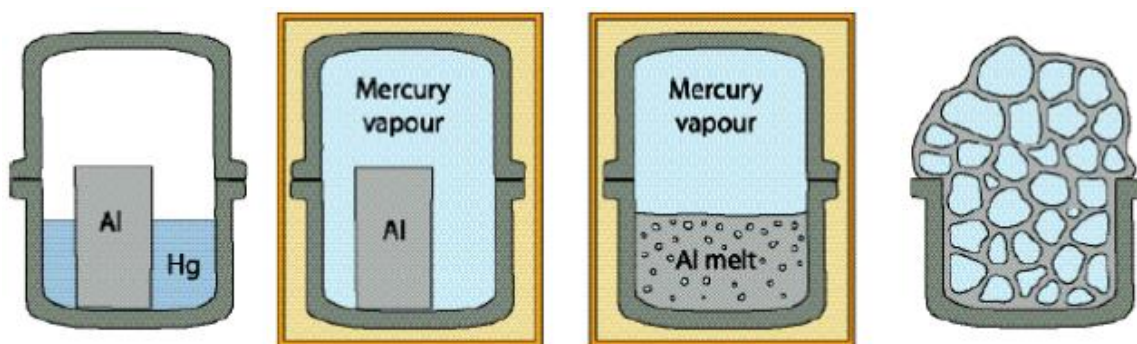


Figura 7. Processo di produzione di una schiuma metallica per vaporizzazione

Successivamente William Elliott e Stuart Fiedler svilupparono un processo per la produzione di schiume metalliche che si fondava sull'iniezione di gas nel metallo allo stato liquido il quale veniva parzialmente ossidato o additivato con particelle di ossido per ottenere un incremento della viscosità del liquido e quindi una stabilizzazione della schiuma.

Alla fine degli anni Settanta furono brevettati i due metodi che sono attualmente impiegati per la produzione delle schiume metalliche: il primo si basa sull'iniezione continua di gas nel metallo fuso; il secondo metodo si basa sull'introduzione nel metallo fuso di un agente schiumogeno in grado di rilasciare un gas per effetto termico.

Le tecniche produttive delle schiume metalliche sono numerose e ognuna di esse consente di generare schiume con caratteristiche morfologiche differenti e quindi con proprietà sia meccaniche che funzionali diverse. (12)

I processi produttivi sono suddivisi in base allo stato del materiale di partenza e sono riportati in figura 8:

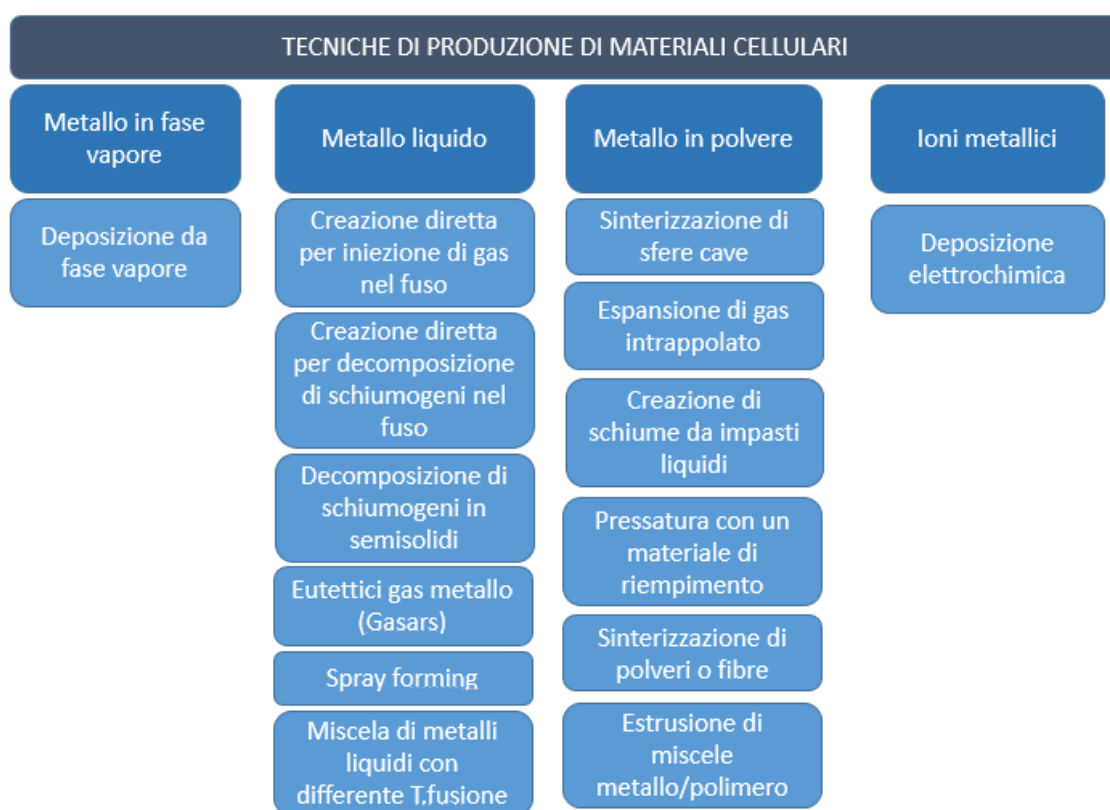


Figura 8. Principali processi di produzione di metalli porosi

Una tecnica di produzione a partire da metallo liquido è illustrata in figura 9 ed è definita *Decomposizione di schiumogeni in semisolidi*.

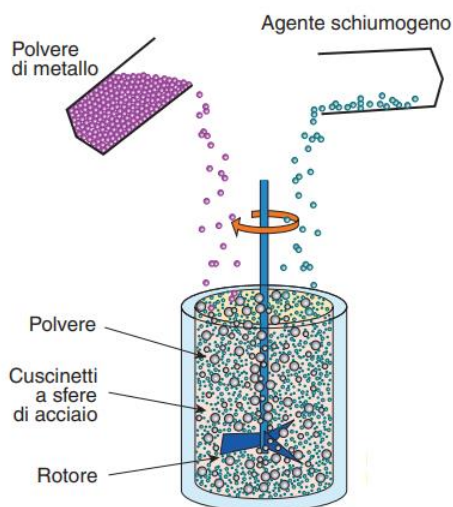


Figura 9. Decomposizione di schiumogeni in semisolidi

Tale metodo può essere riassunto nei seguenti passaggi:

- Accurata miscelazione della polvere di metallo e dell'agente schiumogeno.
- Sinterizzazione a freddo della miscela di polveri per rompere la pellicola di ossido che ricopre i grani metallici.
- Estrusione a caldo del blocco di precursore sinterizzato con densità prossima a quella teorica del materiale base (fig.10).

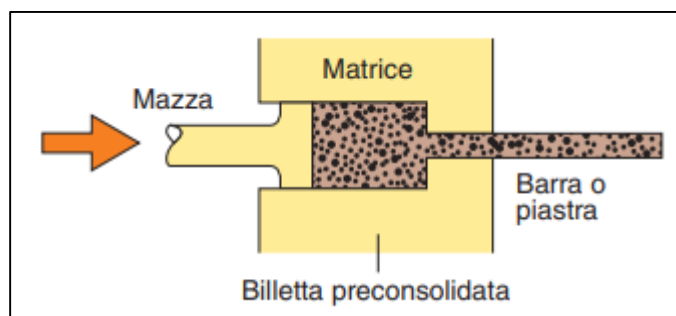


Figura 10. Estrusione blocco sinterizzato

- Taglio della barra estrusa di precursore

- Dosaggio ed inserimento in una preforma componibile sigillata (fig.11)

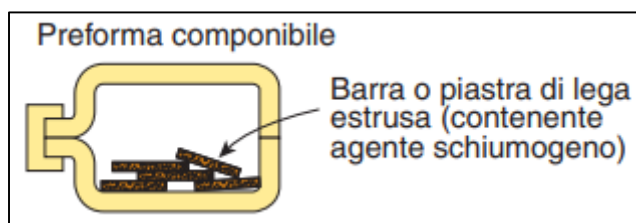


Figura 11. Inserimento del precursore nella preforma

- Riscaldamento ad una temperatura di poco superiore rispetto alla temperatura del solidus della lega con conseguente decomposizione dell'agente schiumogeno in gas e formazione della schiuma (fig.12).

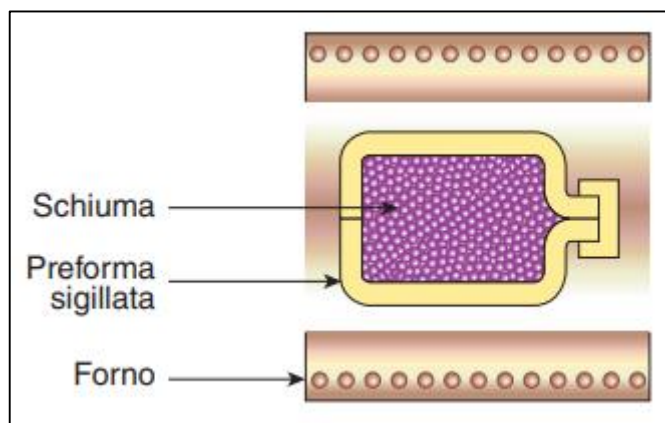


Figura 12. Riscaldamento e formazione della schiuma

- Raffreddamento ed estrazione

L'entusiasmo iniziale sviluppatosi attorno a questi materiali porosi si perse in pochi anni e le cause furono di carattere tecnologico, relative alla scarsa riproducibilità nelle caratteristiche meccaniche dei manufatti ed al loro alto costo realizzativo e di carattere sociale in quanto in quel periodo non si sentiva da parte dell'industria la necessità di alleggerire le strutture, soprattutto dei mezzi di trasporto, per ridurre i consumi energetici e di conseguenza l'impatto ambientale.

Solo alla fine degli anni Ottanta si è assistito a un ritorno delle schiume metalliche sia nell'ambito della ricerca sia in quello industriale.

Così nuove tecniche produttive e miglioramenti permisero di ridurre i costi di produzione rendendo quindi più accessibili tali materiali.

Il crescente interesse verso le schiume metalliche è stato determinato dalle proprietà esclusive che le costituiscono: bassa densità, elevata rigidità, elevata capacità di assorbire energia durante gli urti in qualsiasi direzione di impatto, bassa conduttività termica, bassa permeabilità magnetica, elevato assorbimento acustico ed elevato smorzamento delle vibrazioni.

Tutte queste proprietà sono impossibili da ottenere contemporaneamente utilizzando un materiale tradizionale e per questa ragione le schiume risultano essere dei materiali molto promettenti.

Le caratteristiche di una schiuma metallica dipendono fortemente dalla densità relativa, dalla morfologia e dalla distribuzione delle celle. Questi parametri geometrici sono influenzati dal processo produttivo adottato tuttavia, per ogni processo produttivo è possibile modulare le caratteristiche della schiuma metallica agendo sull'interrelazione processo-struttura-caratteristiche macroscopiche del materiale; in questo modo si rende possibile designare e realizzare il materiale in funzione dell'applicazione cui è destinato.

Per produrre schiume metalliche stocastiche i processi sopra descritti possono essere vantaggiosi, ma nel caso di produzione di schiume metalliche periodiche i processi diventano lunghi e quindi molto costosi. Proprio per questa ragione una delle strade percorribili per la produzione delle suddette consiste proprio nell'adozione della tecnologia dell'*Additive Manufacturing*.

1.3 Cenni su AM

Per *Additive Manufacturing* o fabbricazione additiva si intende una tecnologia innovativa che rende possibile la produzione, in poche ore e senza l'utilizzo di utensili, di oggetti di geometria molto complessa a partire direttamente dal modello matematico del componente realizzato su di un sistema CAD 3D. (13)

L'adozione della tecnica AM comporta una serie di vantaggi di seguito elencati:

- Utilizzo di una sola macchina per ottenere forme illimitate
- Assenza di attrezzature
- Assenza di dispositivi di bloccaggio
- Sottosquadri ammessi
- Un solo step produttivo
- Minimo intervento dell'operatore
- Tempi e costi legati solo alle dimensioni e non alla complessità geometrica
- Libertà di progettazione
- Strutture leggere
- Parti integrate
- Design ergonomico
- Personalizzazione

A questi vantaggi seguono però alcuni svantaggi, di seguito riportati:

- Volumi di lavoro limitati
- Dimensioni dei pezzi limitate dalle dimensioni della macchina
- Velocità di costruzione limitate
- Disponibilità di materiali limitata
- Necessità di avere supporti per evitare il distacco del componente dalla piattaforma a causa del ritiro di solidificazione.

Oggi la fabbricazione additiva è una tecnica adottata in ambito aerospaziale, medicale, nel settore automotive e in ambito gioielliero. In figura 13 è illustrato un grafico in cui viene evidenziata la convenienza della tecnologia AM per la produzione di componenti molto complessi, rispetto alle tecnologie convenzionali.

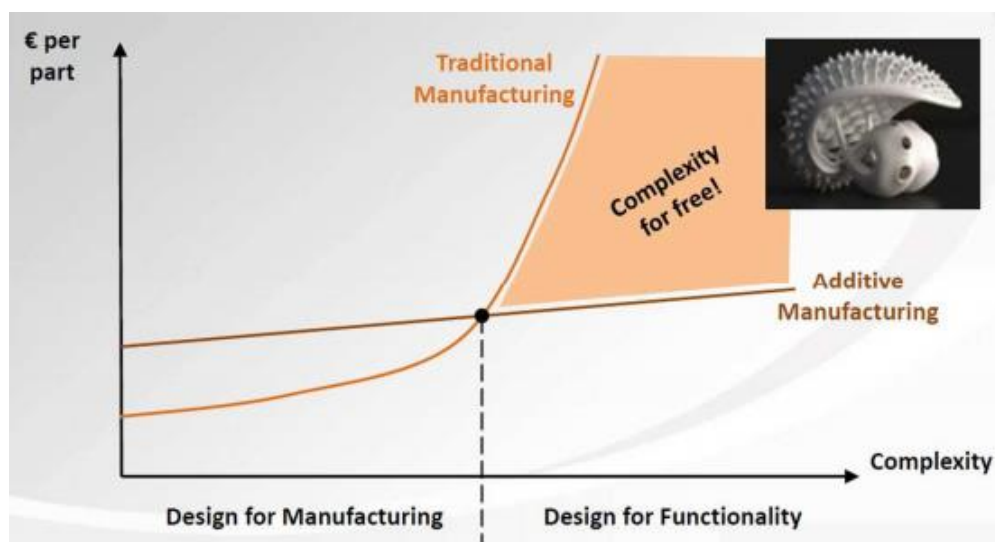


Figura 13. Confronto tra AM e le tecnologie convenzionali considerando la variazione dei costi in funzione della complessità del componente da realizzare.

Per la realizzazione del pezzo reale a partire da un modello virtuale CAD occorre seguire alcuni step fondamentali:

1. Creazione o acquisizione di un modello CAD 3D;
2. Conversione del modello CAD di tipo solido (3D) in un modello tipo “Shell”. Con tale modello la superficie esterna del componente viene approssimata con triangoli di diverse dimensioni in modo da seguire il profilo del modello quanto più fedelmente possibile; questo processo porta alla definizione del modello STL (Standard Triangulation Language) che è lo standard universale dell’AM. Durante la conversione del file CAD in file STL sorgono dei problemi (intersezioni e gap tra triangoli, normali invertite etc) che possono essere risolti utilizzando degli opportuni software correttivi;
3. Manipolazione del file STL su dei software macchina specifici per l’AM come ad esempio Materialise Magics, che è universale per le macchine per AM. In questa fase si stabilisce:
 - l’orientamento del componente, e quindi determinare come dovrà crescere sulla piastra di lavoro fondamentale per la facilità e il tempo di costruzione;
 - i supporti, necessari per l’additive manufacturing in metallo, che hanno la funzione di supportare le parti sporgenti rispetto alla normale alla piastra di lavoro, permettere

la fabbricazione di sottosquadri, ridurre al minimo la possibilità di avere distorsioni del componente e dissipando calore tra i diversi layer;

- lo slicing, cioè la suddivisione del componente in layers. Il componente, in formato STL, viene intersecato da piani paralleli avente normale parallela all'asse z, e distanti di una quantità Δz . Le sezioni così create sono poi effettivamente quelle usate dalla macchina per la fabbricazione del componente. Molto importante è aver orientato il pezzo all'inizio in maniera corretta, in modo tale da ridurre il numero di sezioni da creare e di conseguenza il tempo di costruzione.
4. Costruzione fisica del componente stato per strato;
 5. Estrazione del componente;
 6. Operazioni di post processo come la pulizia del componente dalla polvere in eccesso, la rimozione meccanica dei supporti ed eventuali lavorazioni superficiali e/o trattamenti termici di distensione.

Tutti questi passaggi (14) sono riportati in maniera più sintetica nella figura 14:



Figura 14. Ciclo FA

Le tecniche per la produzione di manufatti con FA si distinguono in base al materiale con cui si vuole realizzare il componente; per cui ci sono tecnologie FA per la produzione di componenti in materiale polimerico e tecnologie FA per la produzione di componenti in materiale metallico.

1.4 Sviluppo delle schiume metalliche in AM

Lo sviluppo delle schiume metalliche con struttura stocastica risulta, ancora oggi, molto complicato da realizzare sia con tecniche di lavorazione convenzionali che con tecniche più innovative come l'AM, a causa della complessità e della distribuzione imprevedibile dei vuoti all'interno della struttura piena di una schiuma. Per questo motivo, per ragioni soprattutto economiche e di contenimento dei tempi, la loro produzione si ottiene attraverso altri processi, ad esempio di natura corrosiva. (15)

Le schiume metalliche con struttura periodica invece, avendo una cella che si ripete allo stesso modo nello spazio, possono essere prodotte con i processi produttivi tradizionali ma, a causa della loro complessità, richiederebbero molto tempo; inoltre, dal momento che i processi tradizionali lavorano per sottrazione di materiale, la produzione delle schiume periodiche comporterebbe un importante spreco di materiale e questo si ripercuote sul costo del prodotto finito.

Per queste ragioni l'AM risulta essere la tecnica più adatta, perché, operando per addizione di materiale non comporta sprechi importanti e, lavorando *layer-by-layer*, consente di ottenere prodotti con geometrie molto complesse in poco tempo, a patto di avere a disposizione il modello CAD del componente che si desidera realizzare.

1.5 Tecniche AM per metalli

La produzione di componenti metallici in AM si ottiene a partire da polvere metallica. I metalli disponibili per l'AM sono: alluminio, titanio, superleghe di nichel, cobalto-cromo, oro, platino, acciaio inossidabile. (16)

I processi si distinguono nel caso in cui il prodotto è a un componente o un componente + legante.

In figura 15, sono illustrati i processi sopra definiti:

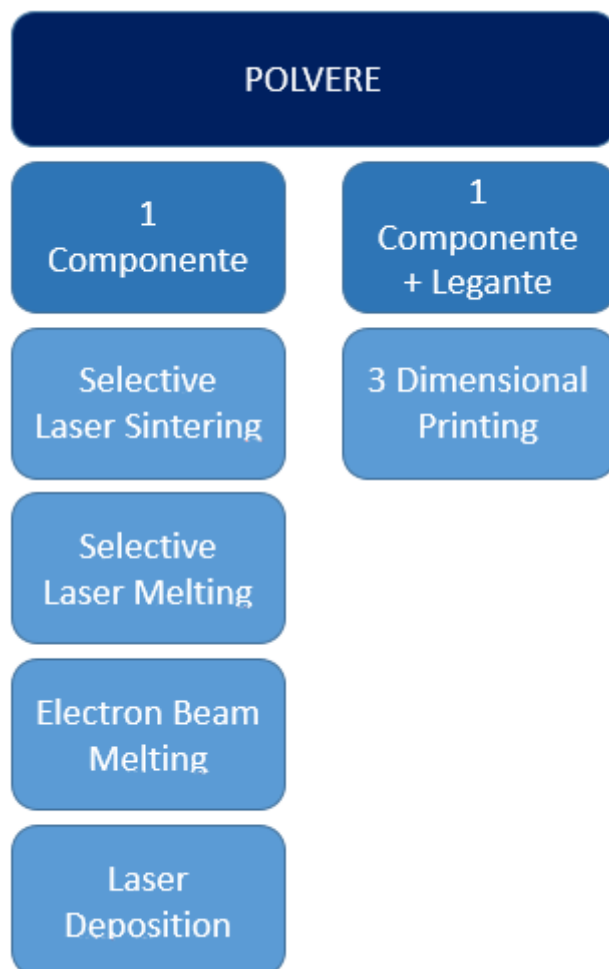


Figura 15. Processi di produzione in AM per metalli

1.6 Selective laser melting

Tale tecnica prevede la presenza di una sorgente laser fissa e un sistema di specchi che focalizza il raggio laser sulla polvere portandola a fusione. La funzione del sistema di specchi è quella di rendere il fascio laser perpendicolare al piano di lavoro in ogni punto.

Nella parte inferiore vi sono tre zone: il collector, la piattaforma di costruzione e il dispenser. Durante la costruzione, il dispenser si solleva di un'altezza pari allo spessore dello strato scelto. A questo punto la lama, che può essere in acciaio, silicone o ceramico, stende la polvere sulla piattaforma di costruzione. La polvere in eccesso cade nel collector per essere poi recuperata. Le macchine operano con camera di lavoro aventi quantità di ossigeno inferiori allo 0.1% grazie al flusso di un gas inerte, in genere argon. Il fascio laser fonde selettivamente la polvere seguendo le sezioni del modello CAD. (17)

Una volta concluso il job, il componente sarà completamente immerso nella polvere. I supporti, realizzati nello stesso materiale del componente, hanno la funzione di supportare le strutture a sbalzo, disperdere il calore in eccesso per ridurre gli stress termici fonti di deformazione e fissare il componente alla piattaforma. Alla fine della costruzione, i supporti andranno rimossi manualmente o in casi particolari tramite elettroerosione. (18)

A causa della rapida solidificazione si generano delle tensioni residue interne che vengono ridotte eseguendo, una volta rimossa la piattaforma dalla camera, un trattamento termico chiamato di stress relieving. Lo schema di una macchina SLM è illustrato in figura 16.

In sintesi, il processo può essere riassunto in 3 fasi:

- Deposizione della polvere
- Fusione della sezione mediante sorgente laser
- Discesa elevatore e costruzione del componente.

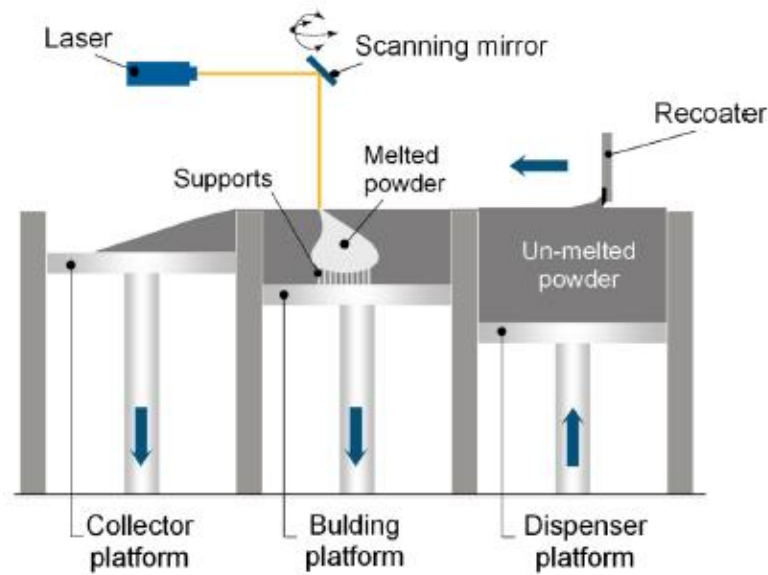


Figura 16. Schema di una macchina SLM

2. Stoccaggio del gas naturale

Una delle fonti primarie di produzione dell'energia è il gas naturale. Lo stoccaggio garantisce la sicurezza energetica consentendo al sistema di affrontare eventi imprevedibili ma non improbabili come inverni particolarmente rigidi o cali nelle importazioni di gas.

I servizi di stoccaggio messi a disposizione sono costituiti prevalentemente dal servizio di modulazione e della riserva strategica di gas: il primo soddisfa l'andamento stagionale, giornaliero e di punta dei consumi; il secondo garantisce la disponibilità di gas anche in casi di eventi critici quali la riduzione degli approvvigionamenti o aumenti della domanda dovuti a condizioni climatiche particolarmente rigide che si protraggono per lunghi periodi di

tempo. Ogni ciclo completo di stoccaggio di gas comprende una fase di iniezione e una fase di erogazione: durante il periodo primaverile ed estivo, il gas viene immagazzinato nel giacimento; durante la stagione invernale, quando i consumi civili triplicano per il maggiore uso di gas per il riscaldamento, il gas viene estratto dal giacimento e messo a disposizione della rete di trasporto. Lo stoccaggio del gas naturale sotto terra avviene in giacimenti di gas naturale ormai esauriti e ritenuti idonei all'immagazzinamento e al prelievo di gas dal Ministero dello sviluppo economico; i siti di stoccaggio risiedono in strutture geologiche profonde costituite da configurazioni rocciose con particolari caratteristiche di permeabilità e porosità. La struttura tipica di un giacimento esaurito di gas naturale da convertire a stoccaggio è rappresentata in figura 17 ed è costituita da una roccia di copertura impermeabile, in genere argilla, e da una roccia serbatoio; la roccia serbatoio è solitamente costituita da sabbia o arenaria caratterizzate da un'elevata porosità e una buona permeabilità in grado di ospitare nei piccoli pori il gas. (19)

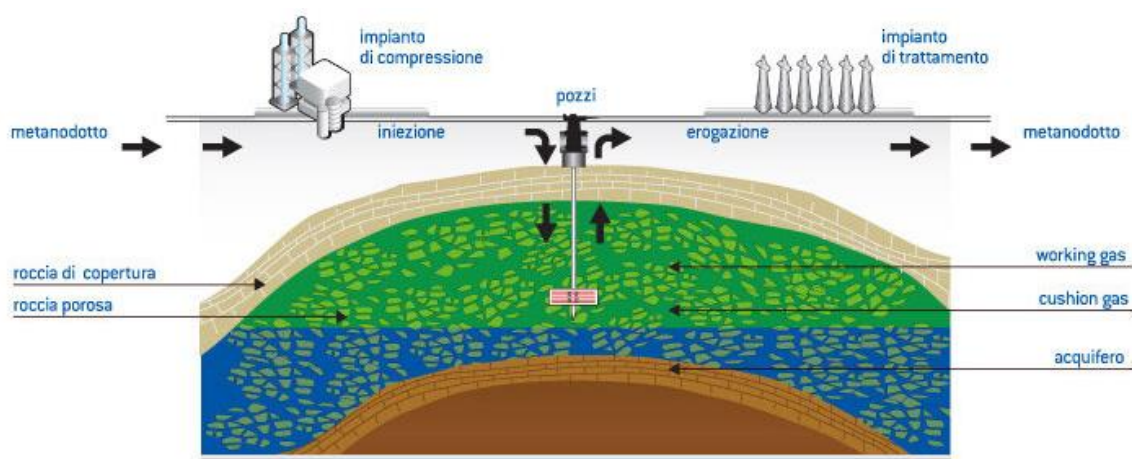


Figura 17. Giacimento di gas naturale

La capacità delle esistenti infrastrutture di stoccaggio è ritenuta idonea a garantire la sicurezza del sistema ma, in prospettiva, il ruolo degli stoccaggi è destinato ad aumentare. Per questo motivo occorre investire in nuove tecnologie che potrebbero essere di aiuto alle infrastrutture esistenti. Siccome il gas viene intrappolato nelle porosità della roccia serbatoio, l'idea è stata quella di riprodurre in laboratorio delle strutture nanoporose dette MOF che consentirebbero lo stoccaggio di un maggior quantitativo di gas a pressioni moderate e a temperatura ambiente.

3. Procedure sperimentali

In questo lavoro di tesi l'obiettivo è stato quello di produrre delle schiume metalliche periodiche in AM allo scopo di studiarne le proprietà una volta poste a contatto con materiale organico necessario alla crescita dei MOF.

Sono state dunque dapprima individuate le geometrie che meglio si prestano allo scopo, e poi sono stati realizzati i CAD tenendo conto dei vincoli del processo di SLM e del materiale utilizzato per la costruzione.

Il materiale pensato per la realizzazione delle schiume è la lega di alluminio AlSi10Mg la quale viene in genere utilizzata per produrre parti molto sottili e geometrie molto complesse; essa offre buona resistenza e durezza e quindi risulta essere adatta a sopportare carichi elevati, inoltre è ideale per le applicazioni che richiedono buone proprietà termiche e peso ridotto. Il componente in AlSi10Mg può essere sottoposto sia a processo di elettroerosione a filo, operazione spesso necessaria per rimuovere il componente dalla tavola di costruzione, sia a trattamenti termici successivi necessari per migliorarne le proprietà meccaniche.

3.1 Strutture geometriche

Fin ora numerosi studiosi hanno proposto teorie e modelli al fine di riprodurre gli agglomerati porosi. Essendo la schiuma una struttura stocastica non esiste un modello universale che approssima ogni particolare conformazione. Ogni modello proposto, quindi, non può essere considerato giusto o sbagliato ma può essere valutato adatto o meno all'applicazione cui è destinato.

Il fisico Plateau nel 1873, in un suo trattato sulla geometria solida, presentò un modello di cella basata sulla forma di dodecaedro rombico, con la quale è possibile creare uno spazio tridimensionale semplicemente impaccando una cella con l'altra (figura 18). Tuttavia si è compreso che questo non è il modo più efficiente per creare pannelli di strutture porose.

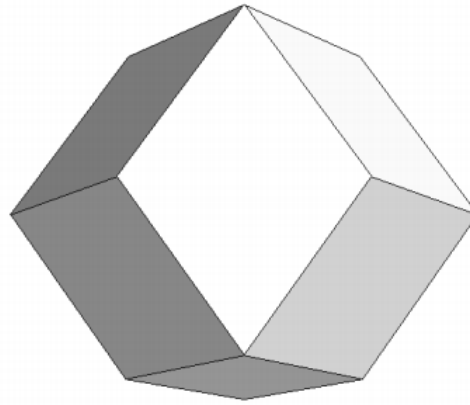


Figura 18. Solido di Plateau

Altri modelli utilizzati in letteratura riguardano il tetracaidecaedro scoperto dallo studioso Kelvin nel 1887 e la struttura Wearie-Phelan scoperta nel 1994 da due studiosi dai quali ha attinto il nome.

3.2 Struttura Kelvin

La struttura proposta da Kelvin (figura 19) è un solido archimedeo che utilizza come cella unitaria un tetracaidecaedro ovvero un poliedro di 14 facce regolari, delle quali 6 sono quadrate e 8 sono esagonali, connesse da 36 lati e 24 vertici (20).

Il tetracaidecaedro è comunemente conosciuto come Kelvin cell o anche semplicemente ottaedro troncato ed è stato identificato dagli studi di Gibson e Ashby come il miglior possibile poliedro in grado di riprodurre il volume all'interno di una cella e minimizzare la superficie specifica.

Le formule utili per ricavare l'area A e il volume V di un ottaedro troncato, indicando con a la lunghezza degli spigoli, sono:

$$A = (6 + 12\sqrt{3}) * a^2$$

$$V = 8\sqrt{2} * a^3$$

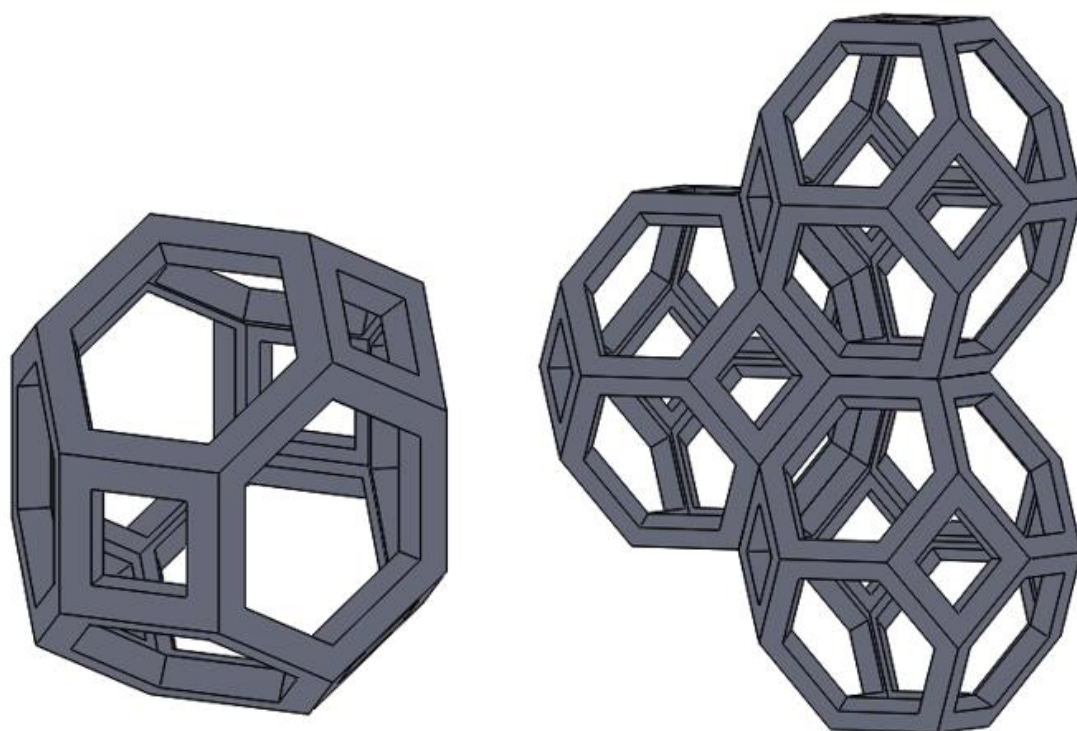


Figura 19. Solido Kelvin

Questo modello fu ritenuto il migliore per più di un secolo, in quanto rappresenta la figura che minimizza la superficie dell'elemento a parità di volume dei solidi ed è stato accantonato quando è stata scoperta la struttura di Weaire-Phelan che possiede un rapporto superficie-volume ancora minore.

3.3 Struttura Wearie-Phelan

La struttura Wearie-Phelan (fig. 20) è una struttura tridimensionale costituita da due tipi di celle diverse che però mostrano lo stesso volume. Un tipo di cella è un dodecaedro pentagonale con facce irregolari che gode di simmetria tetraedrica. Il secondo tipo di cella è un tetracaidecaedro irregolare con due facce esagonali e dodici facce pentagonali dotato di simmetria diedrale antiprismatica.

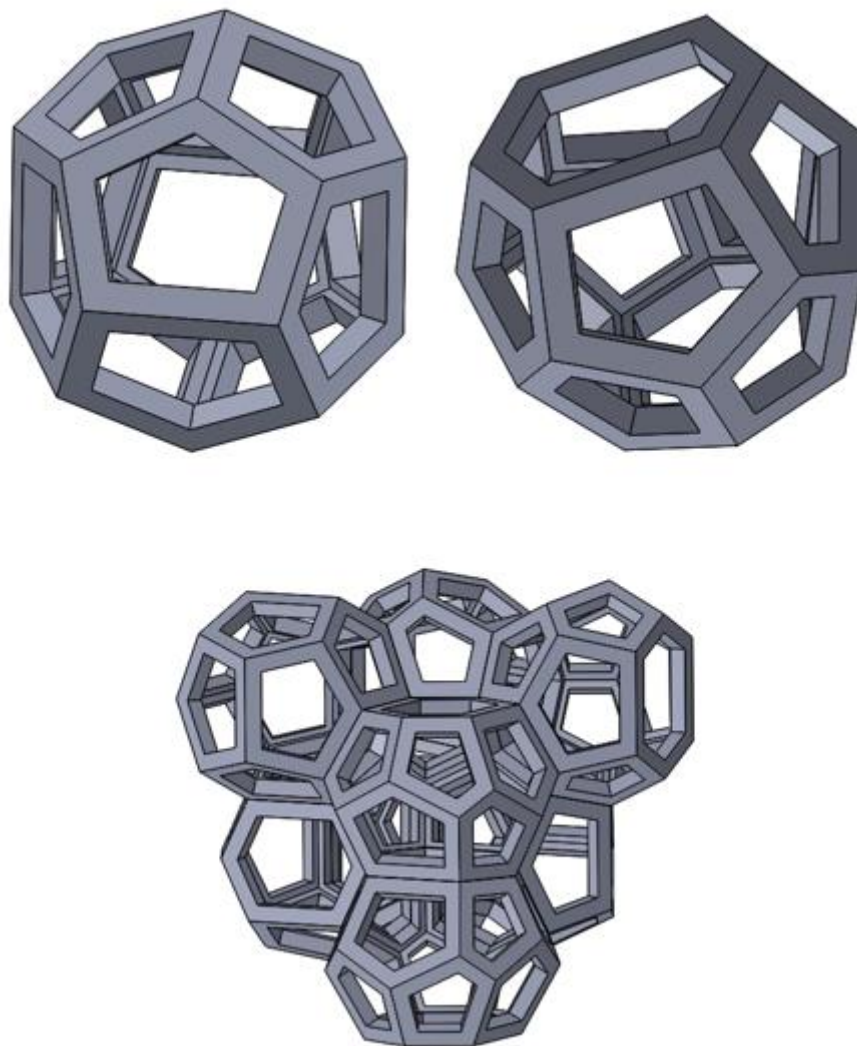


Figura 20. Solido Wearie-Phelan

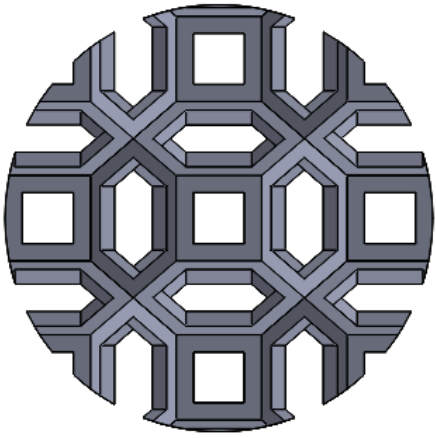
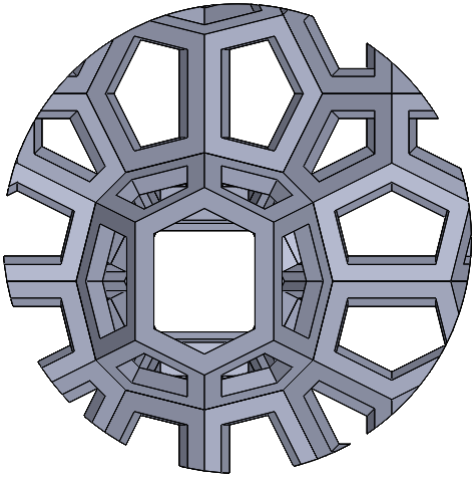
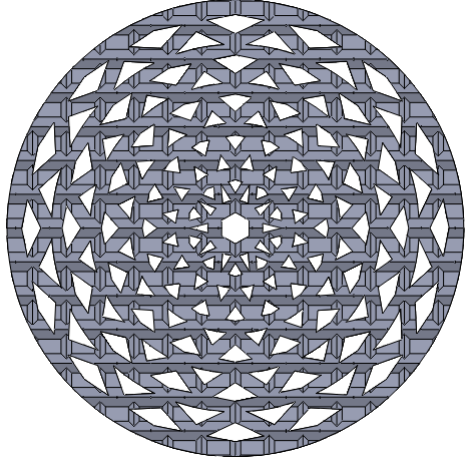
4. Evoluzione della progettazione

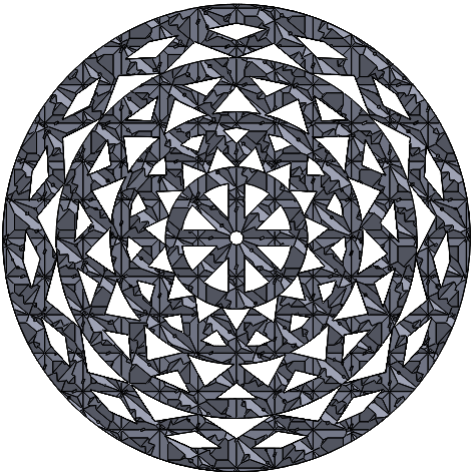
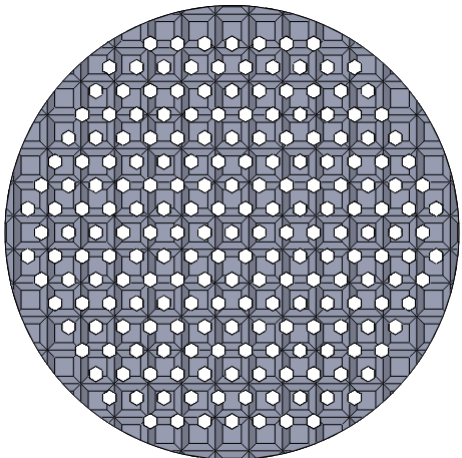
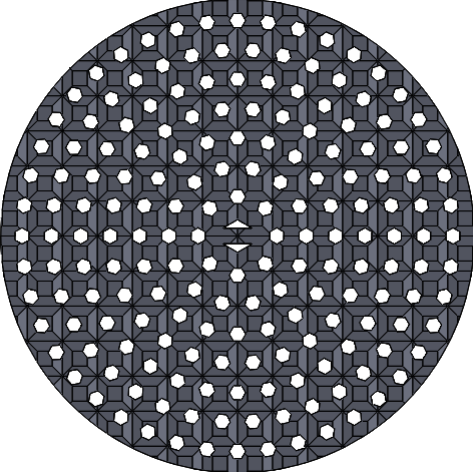
Nonostante le strutture Kelvin e Wearie-Phelan siano quelle che meglio riescono a riempire lo spazio tridimensionale, esse non forniscono un'area superficiale sufficiente per far attecchire i MOF, di conseguenza è stata vagliata l'ipotesi di considerare nuove geometrie.

Siccome i MOF crescono ancorandosi alle superfici, si è pensato di realizzare dei provini con aree superficiali quanto più ampie possibili; il tutto è stato pensato considerando i limiti imposti dalla macchina legati alle dimensioni dello spot laser, ai parametri di processo e allo spessore minimo di parete realizzabile al CAD di 0.173 mm (21).

Sono state così realizzate delle strutture cilindriche dal diametro di 5 mm e altezza di 10 mm ma con rapporti area/volume diversi.

Nella tabella seguente sono state illustrate le strutture realizzate al CAD:

<i>Nome</i>	<i>Area [mm²]</i>	<i>Volume [mm³]</i>	
Kelvin	392.693	23.138	
Wearie-Phelan	498.515	29.355	
Provino_1	2230.799	89.542	

Provino_2	2021.46	70.67	
Provino_3	2259.499	91.494	
Provino_4	2225.004	94.658	

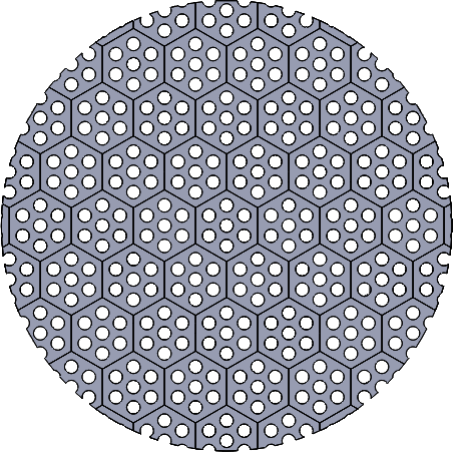
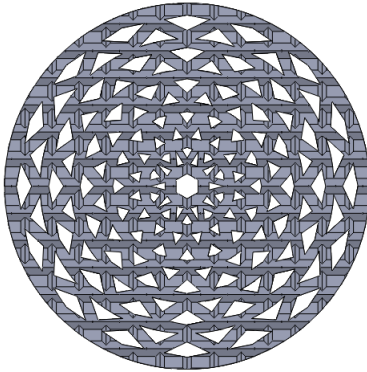
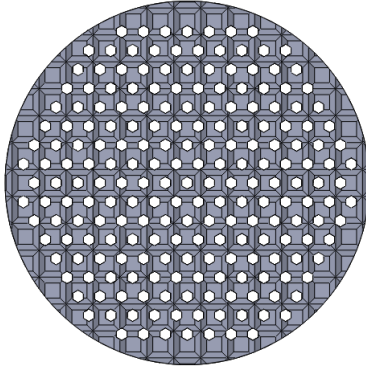
Provino_5	2690.141	52.531	
-----------	----------	--------	--

Tabella 1. Provini modellati al CAD

5. Provini realizzati

Di tutti i provini pensati è stato scelto di produrre solo quelli con area superficiale maggiore, di conseguenza sono stati realizzati i provini 1,3,4,5.

<i>Nome</i>	<i>Area [mm²]</i>	<i>Volume [mm³]</i>	<i>$\frac{Area}{Volume}$</i>	
Provino_1	2230.799	89.542	24.91	
Provino_3	2259.499	91.494	24.69	

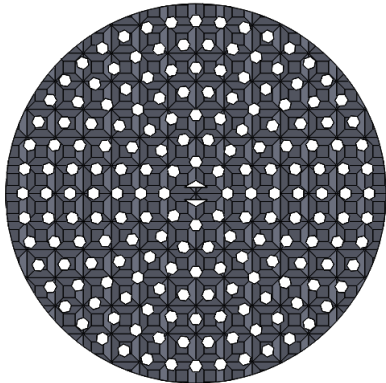
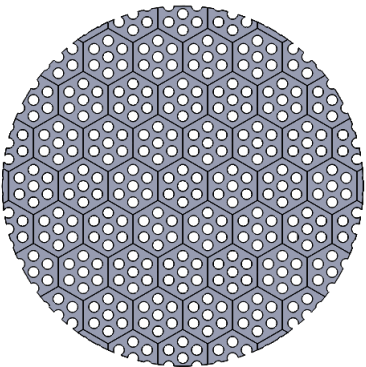
Provino_4	2225.004	94.658	23.51	
Provino_5	2690.141	52.531	51.21	

Tabella 2. Provini realizzati

Tutti i provini illustrati sono stati realizzati con pori di 0.15 mm e pareti di 0.15 mm, spingendoci oltre i limiti imposti dalla macchina di pareti con spessore minimo di 0.173 mm.

6. Prove sperimentali e risultati

I cristalli di MOF sono stati ottenuti mediante un processo di sintesi idrotermale ovvero utilizzando dei recipienti sigillati in pressione detti autoclavi (fig. 21) dove vengono inserite delle soluzioni acquose acide in cui diffondono i componenti costitutivi e reagiscono tra loro per cristallizzare su delle reti metalliche poste al loro interno. Le temperature di reazione sono generalmente comprese tra i 500°C e i 600°C.

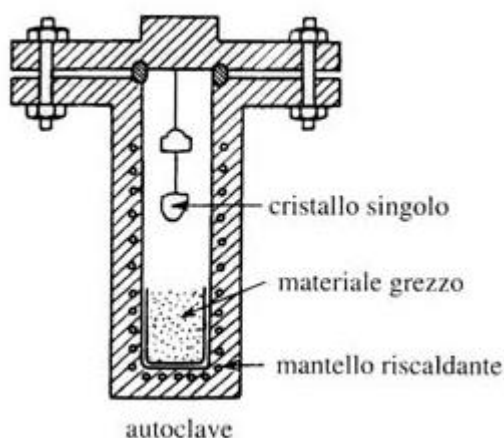


Figura 21. Autoclave

Per verificare l'adeguatezza dei provini all'adesione dei cristalli di MOF sono state eseguite tre prove sperimentali, considerando:

- strutture in alluminio non trattato
- strutture in alluminio anodizzato
- strutture in alluminio galvanizzate in rame.

Per le strutture in alluminio non trattato, dopo il trattamento idrotermale, l'alluminio è apparso fortemente corrosivo a causa del basso valore di pH della soluzione tuttavia sono stati

notati alcuni cristalli di MOF. Al fine di contrastare la corrosione è opportuno che il substrato di alluminio sia protetto prima di entrare in contatto con la soluzione acida di acido trimesico (BTC) e nitrato di rame.

Per le strutture in alluminio anodizzato invece, il processo di anodizzazione, se eseguito correttamente consente sia di proteggere il substrato di alluminio dalla corrosione sia di sviluppare un certo numero di cristalli di MOF. Il limite di tale processo risiede nell'insufficiente protezione della struttura stampata in alluminio dalla corrosione a causa del pH della soluzione di MOF e delle condizioni elevate di temperatura e pressione richieste dalla sintesi idrotermale.

Tale limite viene superato con la galvanizzazione in rame delle strutture in alluminio, infatti, il rivestimento in rame delle suddette sembra essere efficace nel promuovere la crescita dei cristalli di MOF anche su geometrie piuttosto complesse.

Le strutture porose in alluminio sottoposte ad un processo di galvanizzazione di 10 ore sono illustrate in figura 22.

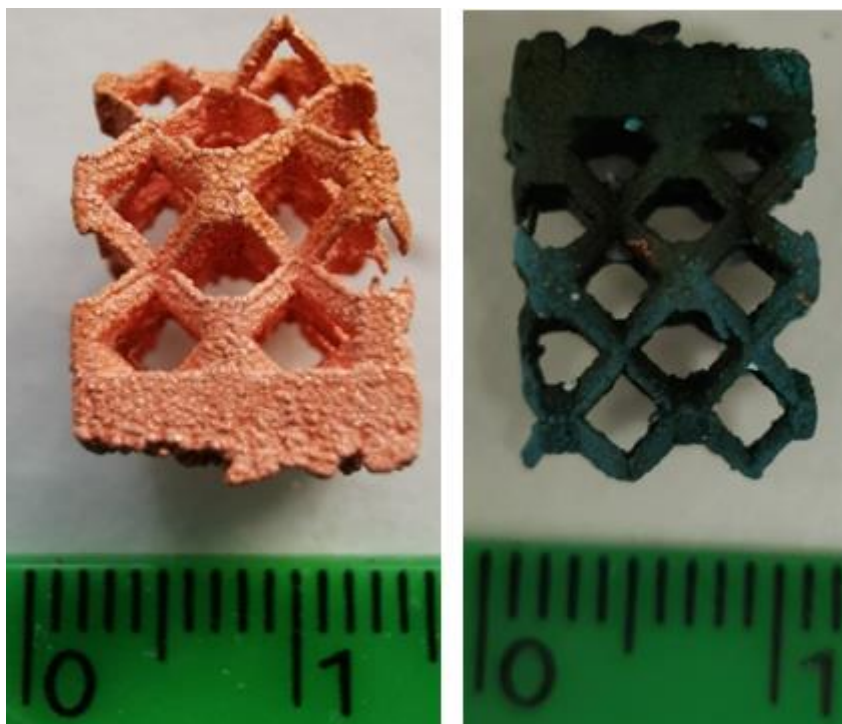


Figura 22. Strutture in alluminio galvanizzate: nella prima immagine la struttura è solo galvanizzata; nella seconda immagine la struttura è ricoperta da MOF

Lo stesso risultato è stato conseguito osservando la tavola di alluminio galvanizzata per 10 ore (figura 23).

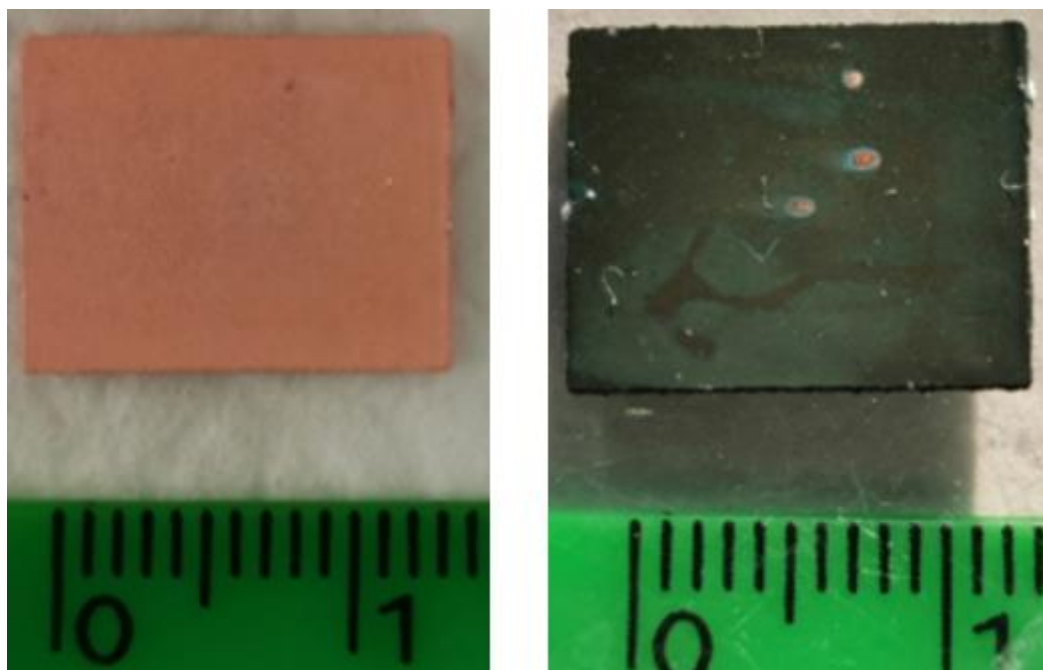


Figura 23. Tavola di alluminio: nella prima immagine galvanizzata per 10 ore; nella seconda immagine ricoperta da MOF

La tavola in alluminio è stata analizzata con un microscopio elettronico a scansione (SEM) per visualizzare la crescita dei MOF. In figura 24 e 25 sono illustrate le immagini SEM catturate con un ingrandimento di 100 X e 1000 X:

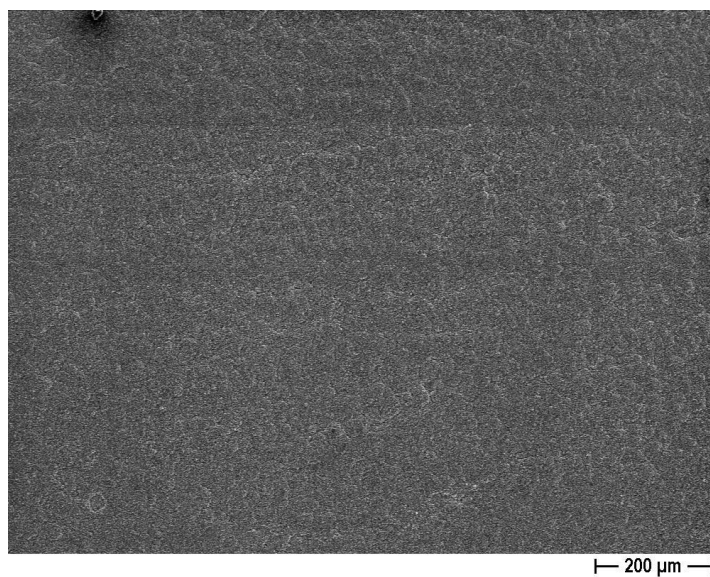


Figura 24. x 100

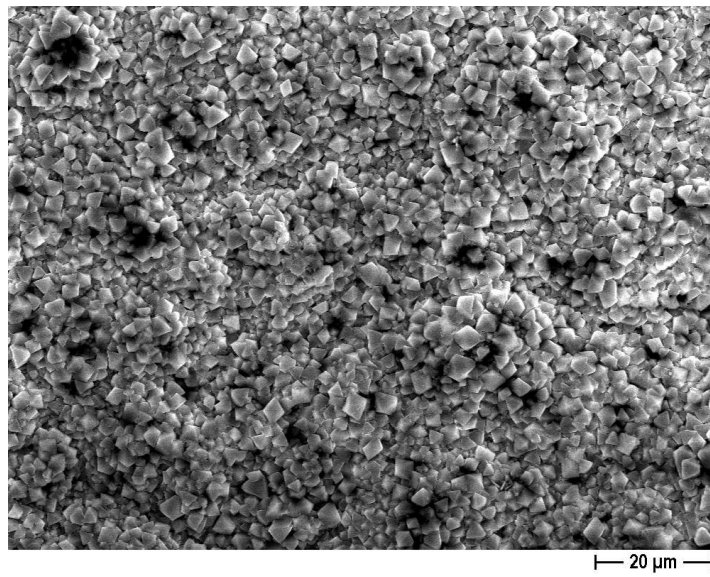


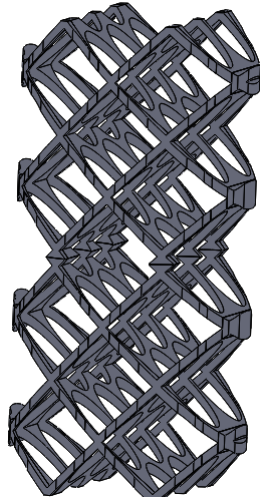
Figura 25. x 1000

7. Progettazione di strutture con porosità maggiore

Dalle analisi in laboratorio è emerso che il trattamento chimico più efficiente, relativamente alla crescita uniforme dei MOF e alla protezione della struttura in alluminio dalla corrosione, risulta essere la galvanizzazione in rame. Tuttavia, con essa occorre tener conto di strati protettivi di rame contro la corrosione dell'alluminio che riducono ulteriormente le porosità e di conseguenza l'area superficiale utile per la crescita di altri MOF.

Siccome i MOF nucleano su aree superficiali e necessitano di spazio per crescere, sono state pensate delle strutture con porosità non più di 0.15 mm ma di 1.5 mm, per considerare il limite della galvanizzazione.

Nella tabella seguente vengono introdotti i nuovi provini:

<i>Nome</i>	<i>Area[mm²]</i>	<i>Volume[mm³]</i>	
Provino_6	288.28	12.99	

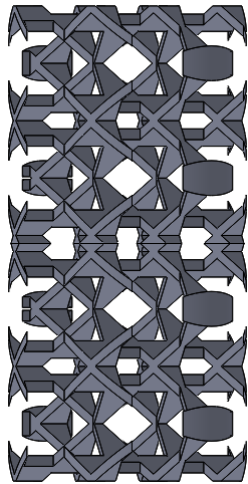
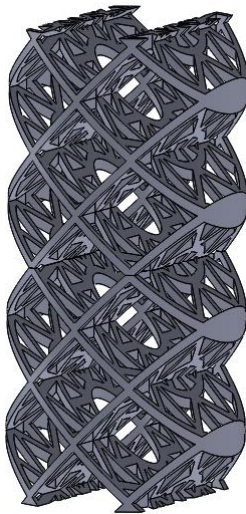
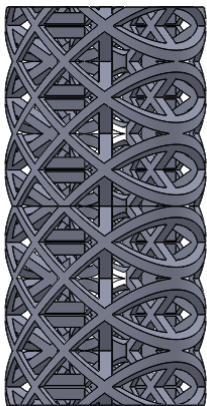
Provino_7	219.76	12.53	
Provino_8	419.69	18.75	
Provino_9	394.62	25.42	

Tabella 3. Provini con porosità maggiore

Una volta prodotte queste strutture sono risultate estremamente fragili, di conseguenza, un possibile sviluppo prossimo del progetto può essere quello di riprodurle aumentando lo spessore di parete e rieseguendo i test chimici utili per verificare l'adesione dei MOF sulle strutture.

8. Conclusioni

Dalle analisi in laboratorio è emerso che le porosità dei provini di 0.15 mm risultano essere troppo piccole e i MOF, su tali porosità, non riescono a crescere uniformemente, di conseguenza una possibile evoluzione del progetto consiste nel realizzare delle strutture con porosità di almeno 1.5 mm; in questo modo sarà possibile tener conto dei vari strati di protezione necessari alla corrosione.

Inoltre, tutte le strutture realizzate sono state controllate con un tomografo computerizzato ed è emerso che, nonostante il ricorso a tavole vibranti, della polvere di alluminio resta intrappolata tra le porosità rendendo difficile la crescita dei MOF in quelle strutture.

L'indicazione dei pori di 1.5 mm fornisce un risultato importante ovvero che non è la tecnologia SLM il limite in questo caso ma la chimica e/o il materiale utilizzato.

9. Bibliografia

1. **Chimichiamo.** I MOFs: materiali porosi. [Online] 2016.
2. **Un metodo per stoccare il metano in sicurezza.** *Le Scienze.* 2011.
3. **Giuseppe, Caravita.** Le nanospugne mangia-gas. *il sole 24 ore.* 2012.
4. **Norbert Stock, Shyam Biswas.** Sintesi di strutture in metallo organico (MOF): percorsi verso varie topologie, morfologie e compositi MOF. *ACS Publications.*
5. **CORDIS.** Modellazione dell'autoassemblaggio MOF, crescita dei cristalli e formazione di film sottili. 2015.
6. **A., Manson Jarad.** Stoccaggio di metano in strutture metallo-organiche flessibili con gestione termica intrinseca. 2015.
7. **Thomas, M.McDonald.** Cooperative insertion of CO₂ in diamine-appended metal-organic frameworks. *Nature.* 2015.
8. **Giacomo, Bertuzzi.** Caratterizzazione, fabbricazione e applicazione di manufatti in schiuma metallica. 2011.
9. **Hazman, Hasib.** Non-stochastic lattice structures for novel filter applications fabricated via additive manufacturing. 2015.
10. **MUSP.** Impiego di schiume metalliche nelle strutture delle macchine utensili. 2007.
11. **Giampaolo Campana, Giacomo Bertuzzi, Giovanni Tani.** Una panoramica sull'impiego delle schiume metalliche nei processi fusori. 2007.

12. MF Ashby, AG Evans, NA Fleck, LJ Gibson, JW Hutchinson, HNG Wadley. **Metal Foams - A design guide.** 2000.
13. Canna, Franco. **Tutto quello che c'è da sapere sull'additive manufacturing.** *Innovation Post.* 2018.
14. Nicolò, Francesco De. **Progettazione per additive manufacturing e produzione di una mastra per il timone di una barca a vela.** 2019.
15. Kristoffer E. Matheson, Kory K. Cross, Matthew M. Nowell, Ashley D. Spear. **Un confronto multiscala della schiuma di alluminio stocastica a celle aperte prodotta tramite metodi convenzionali e di produzione additiva.** 2017.
16. Dirk Herzog, Vanessa Seyda, Eric Wycisk, Claus Emmelmann. **Produzione additiva di metalli.** *Science Direct.* 2016.
17. Eleftherios Louvis, Peter Fox, Christofer J. Sutcliffe. **Fusione laser selettiva di componenti in alluminio.** *Journal of Materials Processing Technology.* 2019.
18. Flaviana Calignano, Diego Manfredi, Elisa Paola Ambrosio, Sara Biamino, Mariangela Lombardi, Eleonora Atzeni, Alessandro Salmi, Paolo Minetola, Luca Iuliano, Paolo Fino. **Panoramica sulle tecnologie di produzione additiva.** 2017.
19. Eni. **Infrastrutture e approvvigionamenti gas.**
20. Gong, L. **On the stability of Kelvin cell foams under compressive loads.** [Online] 2005.
21. Flaviana, Calignano. **Controlled Porosity Structures in Aluminum and Titanium Alloys by Selective Laser Melting.** [Online] 2018.
22. Guagliardi, Antonietta. **Le "spugne molecolari" che possono sostituire le bombole ad alta pressione in veicoli a gas.** *Consiglio nazionale delle ricerche.* [Online] 2015.
23. Bart, Buffel. **Modelling open cell-foams based on the Weaire–Phelan unit cell with a minimal surface energy approach.** [Online] 2014.

