



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,  
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

# Messa a punto dei processi di fabbricazione di materiali ceramici con proprietà piroelettriche

S. Grilli, G. Magnani, F. Mazzanti, E. Salernitano

Report RdS/PTR(2020)/266

## MESSA A PUNTO DEI PROCESSI DI FABBRICAZIONE DI MATERIALI CERAMICI CON PROPRIETA' PIROELETTRICHE

S. Grilli, G. Magnani, F. Mazzanti, E. Salernitano (ENEA)

Aprile 2021

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: 1.3 "Materiali di frontiera per usi energetici"

Work package: WP1- Sviluppo di nuovi materiali attivi per lo sviluppo di generatori termoelettrici e piroelettrici

Linea di attività: LA1.5 - Implementazione e messa punto dei processi di fabbricazione di materiali piroelettrici

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia (ENEA)

Responsabile del Work package: Francesca Di Benedetto (ENEA)

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	4
2 METODOLOGIE.....	5
2.1 POLVERI DI PARTENZA DI SOLFURO DI ZINCO.....	5
2.2 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA .....	6
2.3 FORMATURA .....	7
2.4 SINTERIZZAZIONE .....	9
2.5 DENSITÀ, RITIRO LINEARE E PERDITA DI MASSA .....	11
2.6 MORFOLOGIA E MICROSTRUTTURA .....	12
3 RISULTATI .....	13
3.1 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA DELLA MICROPOLVERE MC E DELLA NANOPOLVERE NL/F .....	17
3.2 CAMPIONI DI ZNS DA POLVERE MICROMETRICA MC.....	18
3.3 CAMPIONI DI ZNS DA NANOPOLVERE NL/F .....	25
4 CONCLUSIONI.....	32
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	33

## Sommario

Nel corso del primo anno di progetto sono stati individuati i materiali ceramici più promettenti per le loro proprietà piroelettriche. Tra questi, si è deciso di concentrare l'attività sperimentale del secondo anno di attività sul solfuro di zinco (ZnS), la cui fase wurtzite consente di evidenziare l'effetto piroelettrico del materiale. Come previsto da progetto, si è proceduto all'ottimizzazione del processo di fabbricazione, cioè sia della formatura che della sinterizzazione del materiale, a partire dalle polveri a disposizione. Sono infatti state testate diverse polveri di ZnS, alcune di sintesi e con granulometria nanometrica, altre di tipo commerciale. Con tali polveri si sono realizzati provini ceramici mediante le tecniche di fabbricazione prese in considerazione nello studio preliminare di fattibilità condotto nel primo anno di ricerca. Si è riusciti ad ottimizzare alcune caratteristiche chiave per i ceramici, tra cui la densità in sinterizzato, grazie all'individuazione delle tecniche di fabbricazione più idonee (tra cui il metodo Two Step Sintering) e degli opportuni valori dei parametri dell'intero processo ceramico. Queste informazioni saranno utilizzate nell'ambito del WP2 per la fabbricazione dei componenti ceramici da inserire come elementi attivi nei dimostratori piroelettrici prototipali.

## 1 Introduzione

Lo studio preliminare di fattibilità condotto nel primo anno di progetto ha permesso di individuare i materiali a base wurtzite, in particolare di Solfuro di Zinco (ZnS) e Ossido di Zinco (ZnO), come materiali ceramici in grado di sfruttare l'effetto piroelettrico. Tali materiali presentano diversi vantaggi rispetto ai ferroelettrici, quali alta stabilità chimica e termica, alta conducibilità termica, basso costo, e sono materiali strutturalmente semplici, non tossici ed ecologici.

E' stato possibile, inoltre, evidenziare alcune importanti criticità per quanto riguarda i materiali attivi, cioè con proprietà piroelettriche, che sarà necessario tenere in considerazione per l'ottimizzazione dell'effetto piroelettrico e, quindi, per massimizzare l'efficienza del processo di conversione energia termica-energia elettrica. Nei materiali piroelettrici individuati all'interno del WP1, è necessario che dopo sinterizzazione sia presente la maggior percentuale, se non la totalità, di fase wurtzite. Il processo di fabbricazione dei componenti piroceramici è stato, inoltre, studiato per massimizzare la densità in sinterizzato e per promuovere una struttura nanocristallina, che ottimizza l'effetto piroelettrico.

Come descritto ampiamente nel report relativo al primo anno di attività, la produzione di un componente ceramico avviene in generale mediante una sequenza di processi tecnologici, quali preparazione delle polveri, formatura, degasaggio, sinterizzazione e finitura superficiale. Le caratteristiche dei prodotti finali dipendono da ognuno di questi passaggi. Gli eventuali difetti che insorgessero durante il processo di formatura, verrebbero infatti aggravati ed evidenziati durante la fase del trattamento termico. L'affidabilità dei ceramici avanzati è quindi strettamente correlata al ciclo produttivo. Tra le fasi che rivestono maggiore rilevanza, si evidenziano la formatura ed il trattamento termico di sinterizzazione.

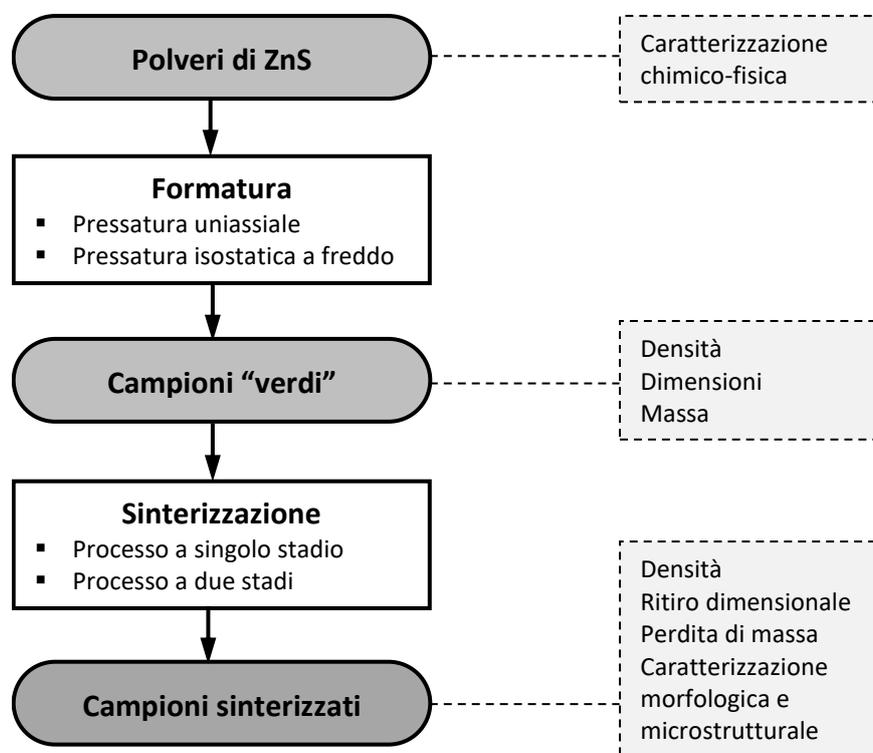
Per la realizzazione dei materiali ceramici piroelettrici interessanti per il progetto, e che dovranno poi essere impiegati all'interno dei dispositivi piroelettrici che si implementeranno all'interno del WP2, sono stati considerati i processi più semplici e facilmente industrializzabili, per agevolare il trasferimento della tecnologia su scala industriale. In quest'ottica è stata esaminata la possibilità di realizzare provini e componenti di forma semplice mediante l'utilizzo di tecniche di formatura allo stato secco e processi di

sinterizzazione allo stato solido e senza la necessità di applicare pressione per il consolidamento termico delle particelle ceramiche fra loro (*pressureless*).

Nei successivi paragrafi sono descritte in dettaglio le metodologie applicate ed i principali risultati relativi alla produzione di materiali ceramici ad alta densità per applicazioni piroelettriche a partire da polveri di ZnS.

## 2 Metodologie

Nei paragrafi seguenti verranno descritti in dettaglio i materiali e le tecnologie utilizzati nelle diverse fasi dell'attività sperimentale, come riportato schematicamente in figura 1 dove sono rappresentate le fasi del processo tecnologico di produzione dei materiali ceramici piroelettrici oggetto del progetto e le caratterizzazioni effettuate.



**Figura 1. Fasi del processo tecnologico di produzione dei materiali ceramici piroelettrici e loro caratterizzazione**

### 2.1 Polveri di partenza di solfuro di zinco

Durante il corso della sperimentazione sono state testate quattro diverse tipologie di polveri di ZnS. Le polveri di partenza differiscono per la granulometria (nanometrica e micrometrica), per la provenienza (commerciale e sintetizzata in laboratorio) e per la composizione (fase wurtzite esagonale (Wz) e sfalerite cubica (Sp)).

Nel presente rapporto tecnico, le polveri di partenza ed i relativi campioni sono stati denominati come riportato in tabella 1.

**Tabella 1. Tipologie e caratteristiche delle polveri di partenza di ZnS**

Denominazione	Granulometria	Provenienza	Composizione
<b>MC</b>	Micropolvere	Commerciale (BDH)	80% Wz-20% Sp
<b>MCP</b>	Micropolvere	Commerciale ottenuta da macinazione di Pellet*	100% Wz
<b>NL</b>	Nanopolvere	Sintetizzata presso i laboratori ENEA Casaccia	100% Wz
<b>NL/F</b>	Nanopolvere	Sintetizzata presso il laboratorio LCMCP (Sorbonne Université, Paris) e sottoposta ad un post trattamento termico di rimozione solfati	100% Sp

\* Il pellet di partenza (diam=10 mm; h= 6mm; purezza=99.99%; UMICORE) è stato frantumato manualmente e poi processato con mortaio Retsch Ultra-Fine (KM1)

## 2.2 Analisi Termogravimetrica

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una tecnica analitica per la misura della variazione della massa e degli scambi termici di un campione in funzione della temperatura e del tempo.

La reazione termica avviene in atmosfera controllata, inerte, ossidante o in vuoto, in base al gas di processo impiegato all'interno della fornace. I gas più comunemente utilizzati in ambiente inerte sono azoto, argon o elio, mentre in ambiente ossidativo aria tecnica e ossigeno, in vuoto infine si opera in assenza di gas.

Nel presente lavoro la TGA è stata condotta per valutare la purezza chimica e la capacità di sinterizzazione delle polveri ZnS testate mediante l'Analizzatore Termico Simultaneo DSC/TG STA 409 (NETZSCH), in dotazione presso i laboratori ENEA Tecnologie dei Materiali Faenza (figura 2). Lo strumento comprende una termobilancia, un sistema di termostatazione, una centralina per il controllo dei gas di processo, un sistema di pompaggio per i lavaggi o per effettuare prove in vuoto; la termobilancia è in grado di operare fino alla temperatura massima di 1700 °C.

Durante l'analisi il campione è stato sottoposto ad un ciclo termico controllato e grazie ad un software dedicato vengono analizzati i dati relativi alle correlazioni tra variazioni di massa ed effetti termici. I dati acquisiti vengono visualizzati sotto forma di termogramma.



Figura 2. Analizzatore Termico DSC/TG STA 409 della NETZSCH

## 2.3 Formatura

Il processo di formatura viene eseguito mediante pressatura. Per l'ottenimento di componenti di forma semplice si ricorre generalmente alla pressatura uniassiale, spesso seguita da un ulteriore consolidamento in pressa isostatica per rendere più omogenea la distribuzione della polvere ed avere una densità in "verde" (cioè prima del processo di sinterizzazione) più uniforme. Si può anche ricorrere direttamente alla pressatura isostatica, qualora si vogliano ottenere componenti di forma complessa.

Per lo studio e la messa a punto del processo di formatura e di sinterizzazione dei piroceramici a base di ZnS, sono stati utilizzati dei provini cilindrici, ottenuti mediante pressatura uniassiale. I campioni sono stati successivamente consolidati anche in pressa isostatica al fine di raggiungere una densità in verde più elevata.

### **Pressatura uniassiale**

La tecnica di pressatura uniassiale consiste nell'applicazione della pressione sulla polvere in modo unidirezionale. Per la realizzazione dei campioni da utilizzare per la messa a punto del processo di fabbricazione dei materiali piroceramici si è utilizzata una pressa uniassiale oleodinamica e stampo di acciaio per provini cilindrici di diametro 8.2 mm, mostrati rispettivamente in figura 3 e 4. Sono state sperimentate due diverse pressioni (100 e 150 MPa), per valutare l'effetto di tale parametro sulla densificazione finale del materiale sinterizzato.



Figura 3. Pressa uniaxiale in dotazione presso i laboratori ENEA di Faenza



Figura 4. Stampo di acciaio per forme cilindriche e accessori della pressa uniaxiale

**Pressatura isostatica a freddo**

I campioni ottenuti dalla pressatura uniaxiale sono stati successivamente sottoposti a pressatura isostatica a freddo per incrementare la densità del verde e l'omogeneità della polvere.

Ciascun campione è stato preventivamente inserito all'interno di una membrana flessibile di materiale plastico impermeabile all'interno della quale viene fatto il vuoto. I campioni sono stati quindi inseriti all'interno della pressa, riempita con un fluido incompressibile (emulsione acqua-olio idraulico) adatto a trasmettere la pressione in tutte le direzioni.

La pressa isostatica a freddo in dotazione presso i Laboratori ENEA di Faenza è la pressa isostatica mod. HP28 della EPSI (ex National Forge) con massima pressione d'esercizio di 400 MPa. Le dimensioni interne della camera sono le seguenti: diametro interno 250 mm e altezza 610 mm.

Sono state prese in considerazione due diverse pressioni (150 e 200 MPa) per valutare l'effetto di tale parametro sulla densificazione finale in sinterizzato.

La figura 5 mostra la pressa isostatica a freddo utilizzata durante la sperimentazione.



**Figura 5. Pressa isostatica a freddo HP28**

## 2.4 Sinterizzazione

Il trattamento termico utilizzato per il consolidamento del materiale ceramico consiste nel processo di sinterizzazione allo stato solido, senza applicazione di pressione (*pressureless*).

La sinterizzazione è stata effettuata a temperatura controllata, in forno elettrico con resistenze in grafite (Astro - Thermal Technology LLC - Model 1000-4560-FP20) mostrato in figura 6. Durante l'annualità in oggetto è stato effettuato un upgrade dell'impianto di sinterizzazione tramite l'acquisto di un forno Carbolite Gero TF1-16/100/450. Tale forno è caratterizzato da una camera tubolare in allumina che consente di sinterizzare in atmosfera controllata senza rischi di contaminazione. Verrà utilizzato per la produzione dei componenti definitivi, in modo da garantire le proprietà piroelettriche richieste.

Per prevenire l'ossidazione del campione di ZnS, il ciclo termico è stato condotto in atmosfera inerte (in flusso di azoto) a pressione atmosferica.

Il campione verde è stato posto all'interno di un crogiolo di grafite e incorporato in un "letto" della stessa polvere per ostacolare il fenomeno di sublimazione dello zolfo.

Le temperature e i tempi di processo applicati sono stati messi a punto nel corso della sperimentazione in base sia alla polvere di ZnS di partenza che alle caratteristiche microstrutturali e morfologiche attese per il materiale piroelettrico da realizzare. In particolare sono stati adottati il metodo di sinterizzazione convenzionale a singolo stadio, noto come *Single Step Sintering* (SSS), e il metodo di sinterizzazione a due stadi, noto come *Two Step Sintering* (TSS), come mostrato schematicamente in figura 7.



Figura 6. Forno Astro ad atmosfera controllata

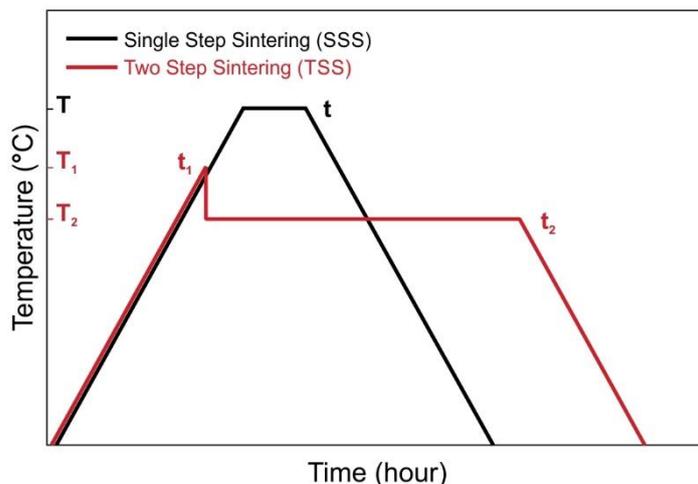


Figura 7. Schema del ciclo termico a singolo stadio (SSS) e a due stadi (TSS)

**Sinterizzazione a singolo stadio (SSS)**

Il ciclo termico a singolo stadio (SSS) adottato per la sinterizzazione dei provini di ZnS consiste nel riscaldamento fino alla temperatura massima (T), nella successiva stasi a tale temperatura per il tempo necessario alla completa densificazione, e nel raffreddamento finale fino a temperatura ambiente (figura 7).

La temperatura ottimale per massimizzare la densificazione del materiale ceramico è stata determinata mediante prove preliminari di sinterizzazione con ciclo denominato “t zero” effettuate sulla micropolvere commerciale MC di ZnS. Il valore della temperatura di sinterizzazione per il processo SSS è stato determinato come quel valore che consente di raggiungere nel ciclo a “t zero” una densità relativa maggiore o uguale al 90%.

### **Sinterizzazione a due stadi (TSS)**

La sinterizzazione a singolo stadio è generalmente accompagnata dalla crescita progressiva delle dimensioni del grano, con il conseguente peggioramento di alcune proprietà meccaniche e la variazione di alcune proprietà funzionali del materiale.

L'applicazione di un processo di sinterizzazione a due stadi, divenuto largamente noto grazie al lavoro di [1], ha l'obiettivo di incrementare la densità in sinterizzato e ridurre la crescita del grano.

L'ottimizzazione della densificazione dello ZnS e della dimensione media del grano del materiale ceramico è stata ottenuta riducendo la temperatura massima di sinterizzazione ed incrementando la durata del secondo stadio rispetto ai parametri applicati nella sinterizzazione SSS.

Il ciclo termico TSS (figura 7) include un riscaldamento iniziale fino alla temperatura del primo stadio ( $T_1$ ), scelta in modo da raggiungere valori di densità sufficientemente alti ( $\geq 70\%$  della densità teorica) e con pori ancora instabili verso il restringimento. Sperimentalmente si è osservato che la temperatura  $T_1$  ottimale risulta inferiore di circa 50-100 °C rispetto alla temperatura ( $T$ ) del ciclo convenzionale SSS. Alla  $T_1$ , senza stasi, segue un raffreddamento molto rapido fino alla temperatura del secondo stadio ( $T_2$ ) inferiore di circa 50 °C rispetto alla  $T_1$ . I campioni vengono mantenuti alla temperatura  $T_2$  per una durata della stasi ( $t_2$ ) necessaria al raggiungimento della completa densificazione e di una microstruttura fine ed omogenea. Durante il secondo stadio la porosità diminuisce significativamente e la sinterizzazione procede in una sorta di microstruttura congelata che blocca la crescita dei grani associata alla fase finale del processo termico, ma che consente la riduzione della porosità e, quindi, la densificazione del materiale.

## **2.5 Densità, ritiro lineare e perdita di massa**

La densità geometrica dei campioni cilindrici verdi e sinterizzati è stata determinata utilizzando comparatori e bilancia analitica. Due tipologie di comparatori sono state utilizzate per la misura del diametro e dello spessore ( $\pm 10 \mu\text{m}$ ) come mostrato in figura 8. La bilancia analitica è stata utilizzata per la misura della massa ( $\pm 0.1 \text{ mg}$ ).



**Figura 8. Comparatori per la misura del diametro (sinistra) e dello spessore (destra) dei campioni**

La densità viene espressa in termini relativi (densità relativa, DR) come rapporto percentuale tra la densità del campione in esame ( $D$ ) e quella teorica ( $D_T$  4.1 g/cm<sup>3</sup>) della polvere di partenza ZnS in assenza di porosità, come riportato nella seguente formula:

Densità Relativa (%)  $DR = \frac{D}{D_T} \times 100$

Attenzione particolare è stata rivolta anche alla riduzione delle dimensioni lineari (diametro e spessore) e della massa del compatto che si verifica durante il processo di sinterizzazione, come si evince dalla figura 9.



**Figura 9. Campioni di ZnS prima e dopo sinterizzazione: campione verde (a sinistra) e ceramico sinterizzato (a destra)**

Il ritiro lineare (RL) e la perdita di massa ( $\Delta m$ ) sono stati stimati come variazione percentuale, rispettivamente, delle dimensioni e della massa delle pastiglie di ZnS prima e dopo il processo di sinterizzazione. Vengono calcolati, come riportato in letteratura [2-4], in accordo con le formule seguenti:

Ritiro Lineare (%)  $RL = \frac{L_V - L_S}{L_V} \times 100$

dove L è la media aritmetica dello spessore e del diametro del compatto verde ( $L_V$ ) e del sinterizzato ( $L_S$ ).

Perdita di massa (%)  $\Delta m = \frac{m_V - m_S}{m_V} \times 100$

dove m è il valore della massa del provino verde ( $m_V$ ) e del sinterizzato ( $m_S$ ).

## 2.6 Morfologia e microstruttura

La caratterizzazione morfologica dei campioni prodotti è stata effettuata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM). E' stato utilizzato il microscopio LEO 438 VP, installato presso il laboratorio TEMAF, che ha la possibilità di lavorare sia in alto vuoto che in vuoto parziale, consentendo in alcune specifiche condizioni l'osservazione di campioni non conduttivi anche senza bisogno di metallizzazione (figura 10).



**Figura 10. Microscopio a Scansione Elettronica LEO 438-VP**

Sono stati caratterizzati campioni di ZnS ottenuti sia da polvere micrometrica che nanometrica. Le osservazioni sono state condotte sia in vuoto parziale che in alto vuoto ed è stato utilizzato sia il rivelatore degli elettroni secondari che quello degli elettroni retrodiffusi.

In base alla dimensione dei grani i campioni sono stati osservati in superficie, dopo essere stati inglobati e lucidati, o in sezione, dopo essere stati indentati sulla superficie lungo un diametro, in modo da creare una linea preferenziale di frattura, e spezzati.

L'inglobatura, quando necessaria, è stata effettuata a freddo mediante resina bi-componente autopolimerizzante (prodotti PRESI – Résine Mécaprex KM-U). La successiva lucidatura è stata eseguita con lappatrice automatica (lapidello Mecapol AC) utilizzando prima carte abrasive a granulometria controllata via via più fine (nell'ordine 75, 40, 20 e 10  $\mu\text{m}$ ) e acqua come lubrificante per eliminare le irregolarità superficiali più grossolane, e successivamente panni lubrificati con sospensione dello specifico diluente di polveri abrasive a granulometria progressivamente decrescente (6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ ) fino ad una superficie ceramica completamente esente da rigature.

Dove necessario, i campioni sono stati anche metallizzati utilizzando un metallizzatore a sputtering con target di oro (modello S150A Edwards).

### 3 Risultati

In tabella 2 sono mostrati i valori della densità relativa misurati per le diverse tipologie di polveri. Sono riportati i valori ottenuti nelle condizioni di pressatura e sinterizzazione più significative testate durante l'attività sperimentale di messa a punto del processo ceramico.

**Tabella 2. Densità relativa DR (%) in verde e sinterizzato dei campioni realizzati**

Campione	MPa	Verde	SSS [°C]					TSS (1150°C-1100°C)		TSS [T1: °C]	
			1100	1150	1200	1250	1300	5 ore	7 ore	1200	1250
MC	100-150	56.6			91.9	92.7	90.5	91.7	89.8		
	150-200	59.9				91.9					
MCP	100-150	68.5				69.3					
NL	100-150	46.7				n.d.					
	100	34.3				47.1*					
NL/F	100-150	55.5	69.1	76.1	77.5	78.8				66.0	69.3

Come si evince dai risultati, non tutte le polveri di ZnS considerate si sono dimostrate idonee ad essere utilizzate come materia prima per la realizzazione di provini ceramici densi.

In particolare, solamente la polvere commerciale MC consente di raggiungere la densità relativa in sinterizzato superiore al 90%.

I campioni realizzati con la polvere NL/F sono caratterizzati al massimo da una densità di circa l'80%, tuttavia possono essere utilizzati per la validazione del processo di sinterizzazione a due step, con particolare riferimento agli effetti del metodo sull'accrescimento dei grani, come spiegato meglio in seguito.

Le polveri MCP e NL hanno invece fornito risultati preliminari non ancora ottimali per un loro impiego in dispositivi e una loro caratterizzazione funzionale in questo secondo anno di attività.

La micropolvere commerciale in pellet (MCP) è stata sinterizzata mediante il processo convenzionale SSS (1250 °C per 1 ora). La sinterizzazione della micropolvere non ha condotto ad una densificazione idonea per la produzione di materiale ceramico piroelettrico. In particolare, il valore di DR di circa 69% rispetto alla densità del verde non ha praticamente subito modifiche.

La nanopolvere sintetizzata presso i laboratori ENEA (NL) è stata sinterizzata mediante il processo convenzionale SSS (1250 °C per 1 ora). Dopo sinterizzazione il materiale presentava una colorazione scura e una forma cilindrica irregolare che ne ha impedito la corretta misura della densità (figura 11). La colorazione potrebbe essere dovuta alla presenza di solfati residui dal processo di sintesi [5], mentre la forma irregolare del ceramico è stata attribuita a una pressione di formatura forse troppo elevata. Per quanto riguarda la presenza di residui, si è effettuato un post-trattamento di rimozione delle impurezze. Per ovviare, invece, alla geometria irregolare, si è proceduto alla formatura del provino verde attraverso la sola pressatura uniassiale (100 MPa) a partire dalla nanopolvere NL sottoposta ad un post-trattamento di rimozione delle impurezze con una conseguente riduzione della DR del verde da 47% al 34%. Il basso valore di densità relativa del sinterizzato (ca. 47%) non va considerato in termini assoluti, essendo il campione molto rovinato. Ha tuttavia evidenziato come non sia possibile procedere, al momento, alla messa a punto di un materiale ceramico a partire da questa tipologia di polvere. Il simbolo (\*) che compare nelle tabelle indica che la misura è puramente indicativa, in quanto il campione sinterizzato non è sufficientemente coeso per poter ottenere valori significativi.



**Figura 11. Campioni verdi e sinterizzato di nanopolvere NL**  
(da sinistra: verde, verde ottenuto con la polvere post-trattata e sinterizzato)

Nel presente lavoro l'effetto delle differenti condizioni di processo è stato monitorato anche mediante la misura del ritiro lineare (*shrinkage*) e della perdita di massa dei ceramici a partire dalle differenti polveri testate. I valori percentuali, misurati nelle condizioni di pressatura e sinterizzazione più significative, sono riportati rispettivamente in tabella 3 e 4.

**Tabella 3. Ritiro Lineare (%) dei campioni di ZnS misurato per le diverse condizioni di processo**

Polvere ZnS	MPa	SSS [°C]					TSS (1150°C-1100°C)		TSS [T1: °C]	
		1100	1150	1200	1250	1300	5 ore	7 ore	1200	1250
MC	100-150			15.6	15.9	14.1	15.1	14.5		
	150-200				13.1					
MCP	100-150				0.5					
NL	100-150				n.d.					
	100				25.6*					
NL/F	100-150	8.5	10.4	11.0	11.2				6.5	8.5

**Tabella 4. Perdita di massa (%) dei campioni di ZnS misurata per le diverse condizioni di processo**

Campione	MPa	SSS [°C]					TSS (1150°C-1100°C)		TSS [T1: °C]	
		1100	1150	1200	1250	1300	5 ore	7 ore	1200	1250
MC	100-150			1.4	1.0	0.7	0.9	0.7		
	150-200				0.7					
MCP	100-150				0.5					
NL	100-150				n.d.					
	100				41.9*					
NL/F	100-150	0.8	0.8	1.1	0.9				3.3	4.0

I risultati relativi al ritiro lineare e alla perdita di massa confermano quanto discusso per la densità.

Dai relativi risultati (tabella 3) si evince come l'aumento della temperatura di sinterizzazione abbia favorito la riduzione delle dimensioni e della massa del ceramico ottenuto da polvere MC in accordo con l'andamento dei relativi valori di densità (tabella 2).

Durante la sinterizzazione a singolo stadio dei campioni MC, il ritiro lineare ha mostrato un lieve aumento in seguito all'incremento di temperatura da 1200 a 1250°C attestandosi intorno valori di circa il 16%, e si è mantenuto circa simile alla temperatura di 1300°C (tabella 3).

L'incremento delle pressioni di formatura sul ceramico MC (150-200 MPa) ha condotto all'incremento della densità del verde e ad una riduzione del ritiro rispetto al campione MC (100-150 MPa) sinterizzato convenzionalmente alla stessa temperatura ( $T=1250^{\circ}\text{C}$ ) ma che presenta una densità in sinterizzato leggermente più alta.

Nel processo a due stadi, l'aumento della durata della stasi ( $t_2$ ) non ha influenzato il ritiro dimensionale e la perdita di massa che si sono mantenuti rispettivamente intorno a valori di circa 15% (RL) e 1% ( $\Delta m$ ).

I parametri RL e  $\Delta m$  per la polvere MC sono risultati leggermente inferiori a quelli ottenuti dalla sinterizzazione convenzionale, probabilmente a seguito delle più basse temperature di processo ( $T_1=1150^{\circ}\text{C}$  e  $T_2=1100^{\circ}\text{C}$ ).

I fenomeni del ritiro lineare e della perdita di massa associati alla sinterizzazione a uno e a due stadi della nanopolvere di laboratorio NL/F hanno evidenziato una buona relazione con quello della densificazione ottenuta alle differenti condizioni di processo testate, come riportato nelle tabelle 3 e 4.

I risultati hanno confermato che all'aumento della temperatura di sinterizzazione è stata favorita la riduzione delle dimensioni e della massa nell'intervallo da 1100 a 1250  $^{\circ}\text{C}$  nel processo SSS, e da 1200 a 1250  $^{\circ}\text{C}$  nel processo TSS.

In conclusione, le polveri ceramiche di ZnS che hanno risposto meglio ai processi di formatura e sinterizzazione, al fine poi di potere utilizzare i relativi provini per misure piroelettriche, sono state la polvere commerciale micrometrica MC e la polvere nanometrica NL/F, anche se quest'ultima non presenta il grado di densità richiesto per la realizzazione di componenti da inserire nei dimostratori piroelettrici.

**Tabella 5. Densità relativa e spessore medio dei campioni sinterizzati**

Campione	Densità Relativa [%]	Spessore medio [mm]	DEV. ST. dello spessore medio [mm]
<b>MC - SSS</b>			
1200 $^{\circ}\text{C}$	91.9	3.07	0.03 (1.0%)
1250 $^{\circ}\text{C}$	92.7	4.49	0.05 (1.1%)
1300 $^{\circ}\text{C}$	90.5	4.13	0.06 (1.4%)
1250 $^{\circ}\text{C}$ [150-200]*	91.9	3.95	0.03 (0.8%)
<b>MC - TSS [1150/1100 <math>^{\circ}\text{C}</math>]</b>			
5 ore	91.7	3.68	0.04 (1.0%)
7 ore	89.8	3.88	0.06 (1.5%)
<b>NL/F - SSS</b>			
1100 $^{\circ}\text{C}$	69.1		
1150 $^{\circ}\text{C}$	76.1		
1200 $^{\circ}\text{C}$	77.5		
1250 $^{\circ}\text{C}$	78.8		
<b>NL/F - TSS [T1: <math>^{\circ}\text{C}</math>]</b>			
1200 $^{\circ}\text{C}$	66.0		
1250 $^{\circ}\text{C}$	69.3		

Un altro parametro che va tenuto in considerazione per la realizzazione dei componenti attivi da inserire nei dimostratori piroelettrici è l'uniformità di spessore. Il parallelismo dei componenti, infatti, risulta importante per poter assemblare correttamente gli elettrodi per la misura delle proprietà elettriche. L'uniformità di spessore può essere valutata quantitativamente come la deviazione standard percentuale delle misure di spessore per un singolo provino. Un valore accettabile per la deviazione standard pari a massimo il 2-3 %. In tabella 5 si può osservare come tutti i provini realizzati con la polvere micrometrica MC presentino valori di deviazione standard inferiori a tale valore. Questo dato conferma come la tecnica di formatura scelta per la realizzazione dei componenti (pressatura uniassiale e successivamente isostatica a freddo) sia adeguata.

Nei prossimi paragrafi sono descritti in dettaglio i risultati della sperimentazione sulle polveri MC e NL/F. In particolare si è continuata l'attività sperimentale anche con la polvere NL/F al fine di verificare se il processo di sinterizzazione a due stadi abbia effetto sull'accrescimento dei grani per entrambi i tipi di polveri che hanno granulometria di partenza completamente diversa.

### 3.1 Analisi Termogravimetrica della micropolvere MC e della nanopolvere NL/F

Il comportamento termico delle polveri ZnS è stato valutato mediante analisi termogravimetrica delle polveri di partenza MC e NL/F prese come riferimento.

Le prove sono state condotte in ambiente inerte (in flusso di argon) e in ambiente ossidante (in flusso di aria).

Durante la TGA il campione è stato riscaldato alla velocità di 10 °C/min a partire da un valore di circa 30 °C fino a 1100 °C, in flusso di gas a 100 mL/min. La temperatura massima di 1100 °C è stata individuata tenendo in considerazione che, nel caso di prove in ambiente inerte, al di sopra di questa temperatura, la massa residua nel crogiolo diventerebbe trascurabile [6]; invece, in ambiente ossidativo si andrebbe incontro alla formazione di solfati quali precursori dello ZnO [7].

I termogrammi ottenuti dalla micropolvere MC e dalla nanopolvere NL/F (in verde e in blu rispettivamente riferiti all'atmosfera inerte e ossidante) sono mostrati in figura 12.

Il confronto dei termogrammi ottenuti in ambiente inerte (in verde) evidenzia un andamento simile e una termostabilità relativamente alta fino a 1100 °C. In particolare, per entrambe le polveri a valori superiori a 900 °C si verifica una lenta riduzione della massa fino a un valore finale inferiore al 2%, attribuibile alla volatilizzazione/sublimazione della polvere ZnS [8].

Le polveri testate hanno evidenziato un comportamento simile anche in ambiente ossidante. La perdita di massa è risultata trascurabile fino a temperature inferiori a 600 °C; a temperature superiori si è verificata invece una riduzione apprezzabile della massa: inferiore al 5% per la micropolvere MC e all'8% per la nanopolvere NL/F.

Questi andamenti possono essere attribuiti al trattamento termico in aria dello ZnS che a temperature superiori a 500-600 °C determina e la conversione della polvere a ZnO e a residui fenomeni di ossidazione.

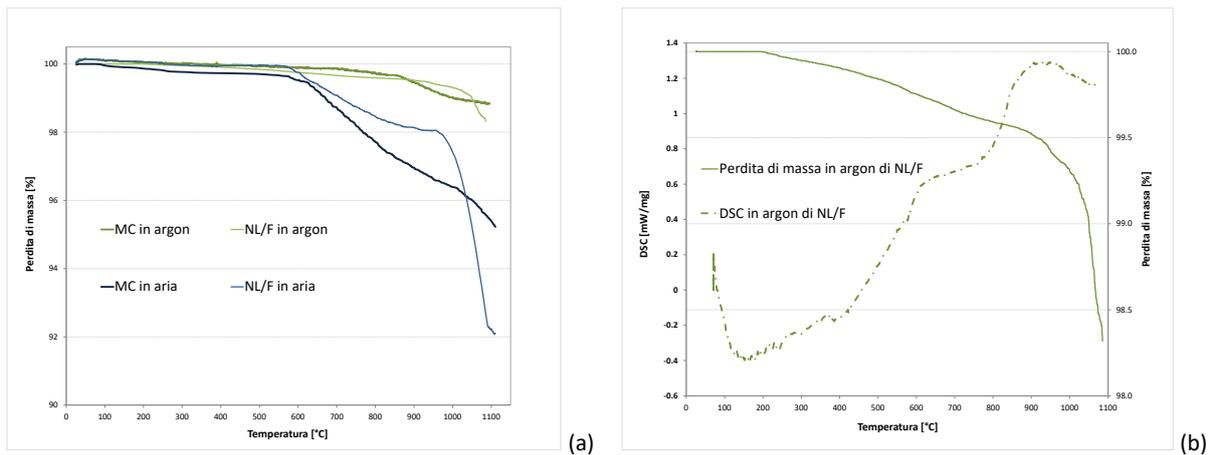


Figura 12. TGA delle polveri MC e NL/F (a) ed esempio di DSC della nanopolvere NL/F (b)

Ulteriori informazioni sono state ottenute dall'analisi simultanea TGA/DSC condotta in argon sulla nanopolvere NL/F. Tipici termogrammi sono riportati in figura 12b. A partire da temperature superiori a 500-600 °C la curva DSC è caratterizzata da un lieve flusso esotermico attribuibile anche alla transizione di fase da sfalerite a wurtzite e che risulterebbe stabilizzarsi entro i 1000 °C.

### 3.2 Campioni di ZnS da polvere micrometrica MC

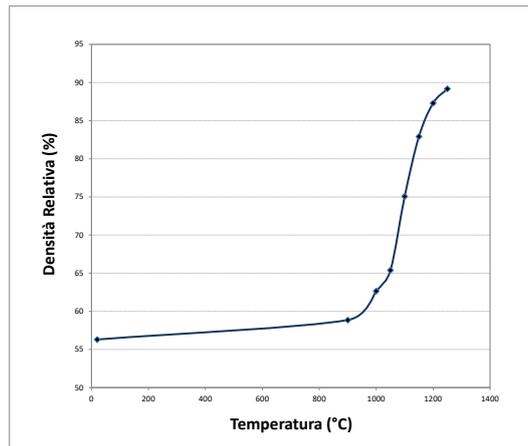
La polvere micrometrica commerciale è stata testata sia nel processo di sinterizzazione a singolo stadio che in quello a due stadi. Al fine di individuare la temperatura di processo ottimale che consenta di raggiungere il valore minimo di densificazione richiesto, sono state condotte prove preliminari di sinterizzazione denominate “t zero”, che prevedono un ciclo termico SSS in assenza di stasi.

#### Ciclo termico a “t zero”

Il ciclo termico comprende in questo caso una fase di riscaldamento (22 °C/min) fino al raggiungimento di una temperatura massima (T), in assenza di stasi (“t zero”) e si conclude con un raffreddamento rapido (50 °C/min) fino a temperatura ambiente.

Tali prove di sinterizzazione sono state svolte in un range di temperatura compreso tra 900 e 1250 °C. Le temperature valutate sono state 900, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200 e 1250 °C.

La figura 13 mostra la curva della densità a “t zero” in funzione della temperatura. Come atteso teoricamente, all’aumento della temperatura corrisponde una maggiore densificazione del sinterizzato. Un valore di densità relativa del 90% è stato raggiunto alla temperatura di 1250 °C.



**Figura 13. Densità relativa nel ciclo “t zero” in funzione della temperatura**

Essendo noto che la permanenza alla temperatura massima di sinterizzazione favorisce contemporaneamente sia la densificazione del materiale che l'accrescimento del grano [9, 10, 11], la temperatura che consente l'ottenimento di una densità relativa prossima al 90% è stata scelta come temperatura massima di sinterizzazione. Il ciclo di sinterizzazione è stato poi messo a punto includendo un congruo periodo di permanenza a tale temperatura, in modo da raggiungere valori di densità relativa finale in sinterizzato superiore al 90%.

### **Sinterizzazione a singolo stadio (SSS)**

Sulla base dei risultati ottenuti mediante le prove preliminari di sinterizzazione a “t zero” (figura 13), il processo di sinterizzazione convenzionale SSS è stato impostato alla temperatura massima di 1250 °C (T) con stasi di un'ora e con velocità di riscaldamento e raffreddamento di 22 °C/min.

Il valore della densità raggiunta in sinterizzato (93%) conferma l'adeguatezza della temperatura individuata. A conferma di quanto osservato, lo stesso processo è stato sperimentato anche ad una temperatura di 50 °C superiore ed inferiore a quella individuata come ottimale (tabella 2).

La pressione di formatura e la temperatura di sinterizzazione sono parametri che influenzano il processo ceramico.

L'effetto della pressione è stato studiato incrementando la pressione uniassiale da 100 a 150 MPa e la pressione isostatica da 150 a 200 MPa. Si sono quindi confrontati (tabella 2) i campioni pressati rispettivamente a 100 MPa in uniassiale e 150 MPa in isostatica (indicati in tabella con “100-150”) con i campioni pressati rispettivamente a 150 MPa in uniassiale e 200 MPa in isostatica (indicati in tabella con “150-200”). Un incremento della pressione uniassiale e isostatica di 50 MPa ha favorito un aumento della densità del verde di circa il 6% (da 57% a 60% DR) mentre la densità dei campioni sinterizzati si è mantenuta intorno al 93%, non mostrando incrementi rilevanti.

L'effetto della temperatura è stato studiato considerando il processo SSS anche a 1200 °C e 1300 °C. Il valore di densità raggiunto a 1200 °C è risultato inferiore (92%) al valore di riferimento (93%). Nemmeno un incremento di temperatura fino a 1300 °C ha favorito una maggiore densificazione rispetto al campione ZnS di riferimento sinterizzato a 1250 °C (tabella 2).

Si può quindi concludere che la temperatura di 1250 °C consente di ottenere il valore massimo di densità in sinterizzato per la micropolvere commerciale di ZnS. Tale valore (ca. 93%) risulta superiore al target di verifica del progetto ( $\geq 90\%$ ).

**Sinterizzazione a due stadi (TSS)**

Sulla base dei risultati ottenuti nel processo a singolo stadio, i valori dei parametri di processo  $T_1$ ,  $T_2$  e  $t_2$  sono stati stabiliti rispettivamente di 1150 °C, 1100 °C e 5 ore.

Attraverso il processo a due stadi TSS è stata ottenuta una densità del sinterizzato di circa 92% confrontabile con il valore raggiunto con il processo SSS.

L'effetto della permanenza alla  $T_2$  è stato studiato prolungando la fase isoterma alla  $T_2$  (1100 °C) da 5 a 7 ore.

Come si evince dalla tabella 2, il protrarsi della stasi ( $t_2$ ) oltre le 5 ore non ha incrementato la densificazione di questa tipologia di micropolvere alle temperature stabilite per il TSS (tabella 2).

Il processo di sinterizzazione a due stadi condotto alle temperature di 1150 °C e 1100 °C per 5 ore ha permesso di ottenere provini con valori densità di circa 92%, che risultano verificare le condizioni prefissate di progetto di densità relativa superiore al 90%.

**Morfologia e microstruttura**

I campioni sono stati osservati sia in superficie, dopo essere stati inglobati e lucidati, sia in sezione, dopo essere stati indentati sulla superficie lungo un diametro, in modo da creare una linea preferenziale di frattura, e spezzati. E' stato utilizzato sia il rivelatore degli elettroni secondari che quello degli elettroni retrodiffusi, allo scopo di raccogliere informazioni dettagliate della morfologia superficiale ma anche di rilevare eventuali contaminazioni e discontinuità composizionali.

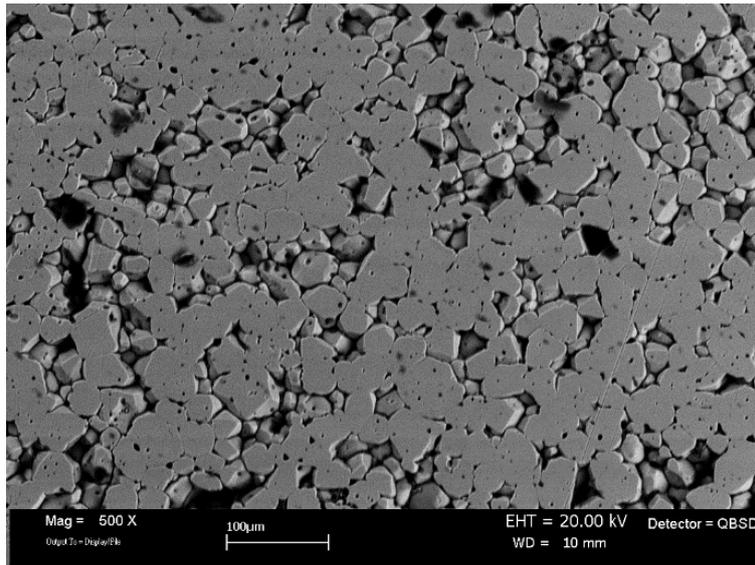
Nella tabella 6 sono riassunti i campioni di ZnS osservati al SEM, ottenuti a partire da polvere micrometrica commerciale contenente l'80% di fase wurtzite (MC). In particolare:

- Campione 1: è stato sottoposto a processo di sinterizzazione convenzionale a singolo stadio, cioè il verde è stato portato fino alla temperatura di 1250 °C e poi, dopo un'ora di stasi, raffreddato fino a temperatura ambiente.
- Campione 2: è stato portato alla temperatura del processo convenzionale (1250 °C) e subito raffreddato senza alcuna stasi.
- Campione 3: è stato sottoposto a processo di sinterizzazione in due stadi successivi, cioè il verde è stato portato fino a 1150 °C ( $T_1$ ), poi senza alcuna stasi è stato raffreddato velocemente fino a 1100 °C ( $T_2$ ), tenuto a questa temperatura per cinque ore e infine raffreddato fino a temperatura ambiente. Il rapido raffreddamento prima del secondo stadio ha lo scopo di limitare la crescita dei grani associata alla permanenza alla temperatura  $T_2$ .
- Campione 4: è stato portato alla massima temperatura del processo a due stadi (1150 °C) e subito raffreddato senza alcuna stasi.

**Tabella 6. Campioni di ZnS (MC) caratterizzati al SEM**

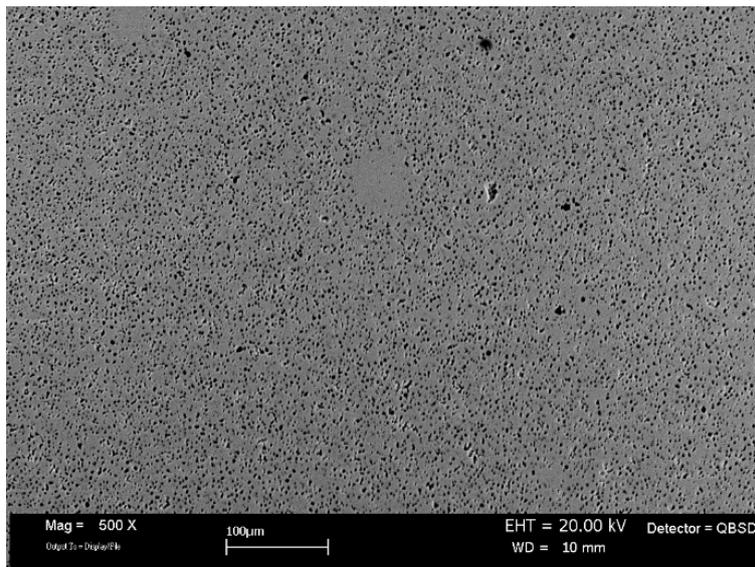
Campione	Processo	Temperatura [°C]	Durata [ore]
1	SSS	1250	1
2	t0	1250	-
3	TSS	1150 ( $T_1$ ) + 1100 ( $T_2$ )	5
4	t0	1150	-

Il campione 1, dopo essere stato sinterizzato, è stato inglobato e lucidato per rendere più facilmente distinguibili i grani. E' stato, quindi, direttamente osservato in superficie in condizioni di vuoto parziale, utilizzando il rivelatore degli elettroni retrodiffusi. Una tipica micrografia è riportata in figura 14.



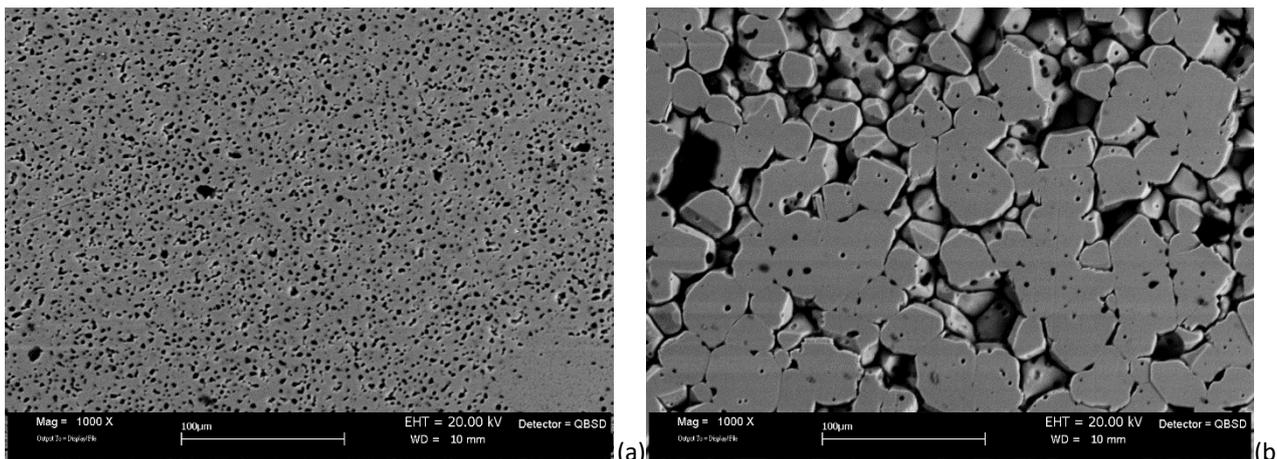
**Figura 14. Micrografia della superficie del campione 1 (SSS, 1250 °C, 1 ora)**

Il campione 2 è stato osservato nelle stesse condizioni e ha mostrato grani di dimensioni nettamente inferiori (figura 15). Il processo di sinterizzazione, infatti, non avendo previsto in questo caso la stasi ad alta temperatura, non ha prodotto l'accrescimento dei grani.



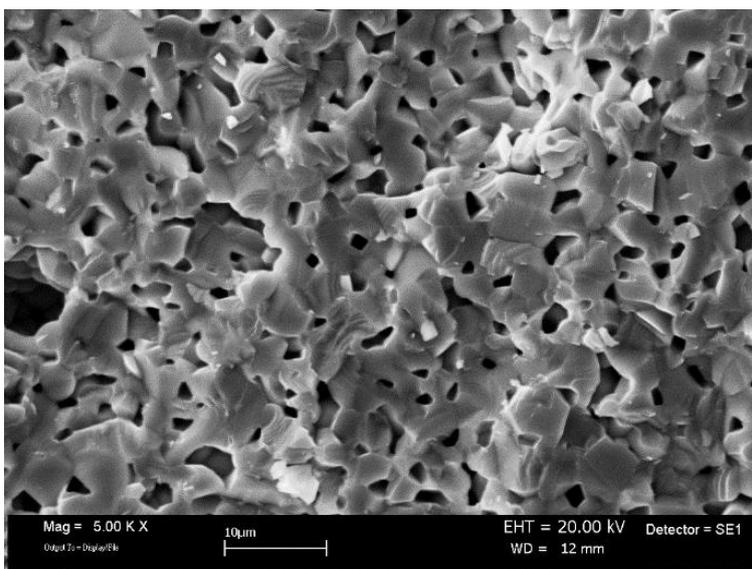
**Figura 15. Micrografia della superficie del campione 2 (1250°C, t<sub>0</sub>)**

Confrontando due micrografie a più alto ingrandimento, emerge ancora più chiaramente quanto la stasi di un'ora a 1250 °C determini un drastico cambiamento di morfologia e microstruttura. E' ancora presente, infatti, una porosità residua che però si riduce in seguito alla crescita dei grani fino a dimensioni circa pari a 25 μm (figura 16).



**Figura 16. Dimensione dei grani a inizio (a) e fine (b) SSS**

Le ridotte dimensioni dei grani a inizio sinterizzazione (figura 16a), non ne consentono la valutazione dalle immagini acquisite in vuoto parziale, con il campione inglobato nella resina per essere lucidato. E' stato perciò necessario procedere all'eliminazione della resina e il campione è stato successivamente indentato e spezzato per poterne osservare la superficie di frattura. E' stato inoltre metallizzato con oro in modo da poter essere osservato in condizioni di alto vuoto ed utilizzando il rivelatore degli elettroni secondari. In questo modo è stato possibile valutare per i grani una dimensione inferiore a 5 µm (figura 17).

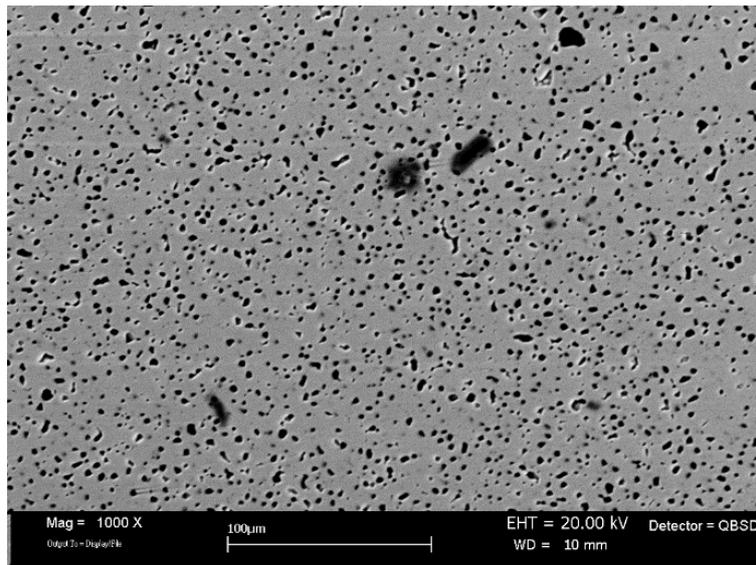


**Figura 17. Micrografia della superficie di frattura del campione 2 (1250 °C, t0)**

Si può quindi concludere che il processo di sinterizzazione convenzionale a singolo stadio ha determinato un incremento di almeno cinque volte della dimensione dei grani di ZnS. La crescita dei grani comporta come conseguenza principale il peggioramento di alcune proprietà meccaniche dei materiali e la variazione di alcune proprietà funzionali, tra cui la conducibilità termica ed elettrica.

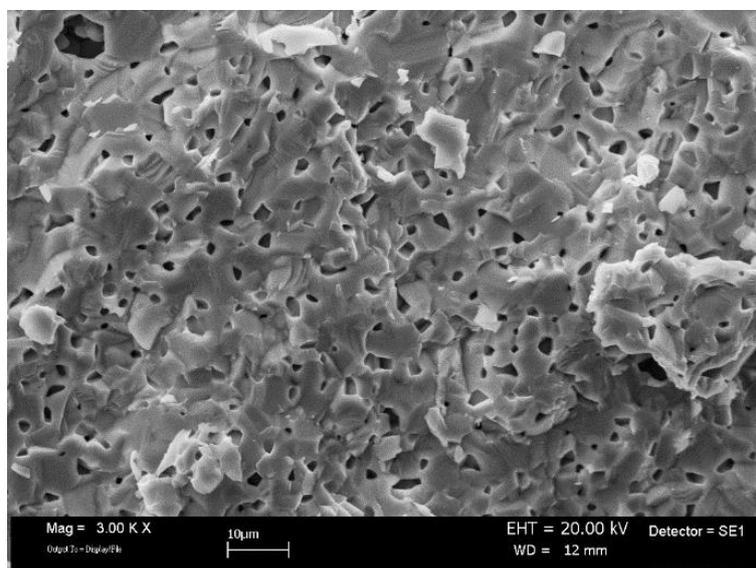
Sono stati, quindi, osservati al SEM i campioni 3 e 4 per verificare se il processo di sinterizzazione in due step avesse effettivamente limitato l'accrescimento dei grani.

Il campione 3 è stato inglobato, lucidato ed osservato in superficie in condizioni di vuoto parziale, utilizzando il rivelatore degli elettroni retrodiffusi (figura 18).



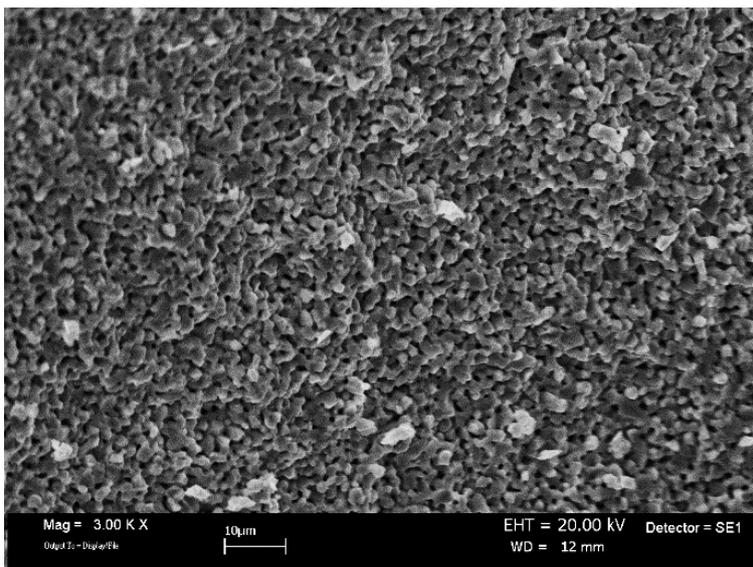
**Figura 18. Micrografia della superficie del campione 3 (TSS, 1150-1100°C, 5 ore)**

Le ridotte dimensioni dei grani, dovute alla più bassa temperatura di stasi rispetto al processo convenzionale, hanno reso necessario anche in questo caso l'eliminazione della resina, l'indentazione e la rottura del campione per osservarne la superficie di frattura dopo averla metallizzata con oro. La valutazione della dimensione dei grani è stata fatta dalle micrografie acquisite in condizioni di alto vuoto ed utilizzando il rivelatore degli elettroni secondari. Una tipica micrografia è riportata in figura 19 e mostra grani di dimensioni inferiori a 5 µm dopo 5 ore di stasi a 1100 °C.



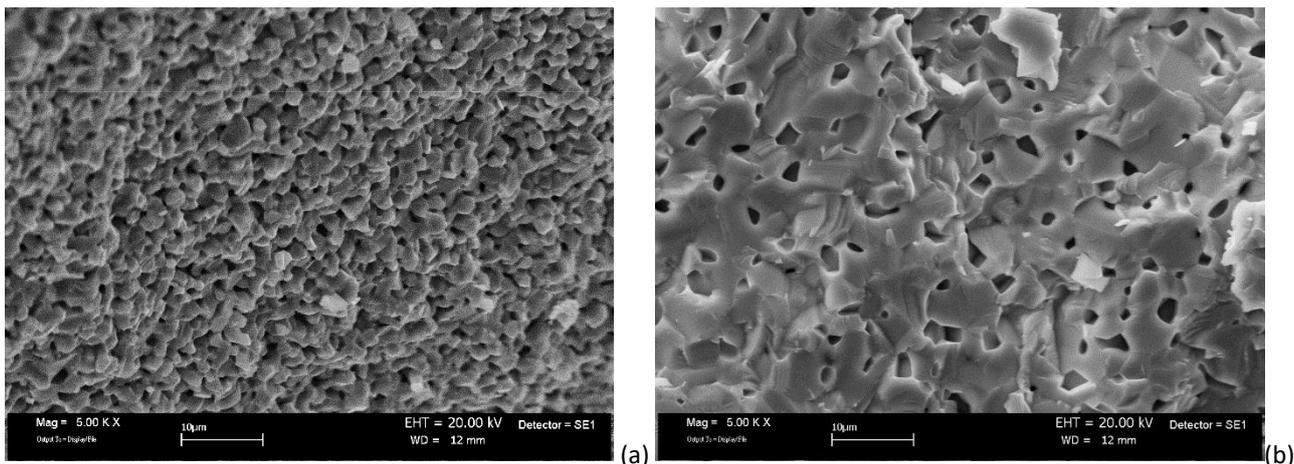
**Figura 19. Micrografia della superficie di frattura del campione 3 (TSS, 1150-1100 °C, 5 ore)**

Infine, il campione 4, portato alla temperatura iniziale del processo a due stadi ma non sottoposto a stasi, è stato osservato direttamente sulla superficie di frattura, dopo metallizzazione con oro, in condizioni di alto vuoto ed utilizzando il rivelatore degli elettroni secondari (figura 20).



**Figura 20. Micrografia della superficie di frattura del campione 4 (1150 °C, t0)**

Anche nel caso della sinterizzazione in due stadi successivi, confrontando due micrografie a più alto ingrandimento, emerge più chiaramente il cambiamento di morfologia e microstruttura dello ZnS (figura 21).



**Figura 21. Dimensione dei grani a inizio (a) e fine (b) TSS**

A differenza del processo convenzionale però, con quello a due stadi, si riesce a limitare molto l'accrescimento dei grani che raddoppiano circa la loro dimensione. Alla fine del processo i grani di ZnS sinterizzato in due stadi successivi sono cinque volte più piccoli di quelli ottenuti in modo convenzionale, pur ottenendo una densificazione del materiale del tutto simile, con il vantaggio di lavorare ad una temperatura inferiore anche se per tempi più lunghi (tabella 7).

**Tabella 7. Confronto dei processi a uno e due stadi**

Parametri di processo	SSS	TSS
Temperatura [°C]	1250	1150(T <sub>1</sub> )/1100 (T <sub>2</sub> )
Durata [ore]	1	5
Densità relativa [%]	92.7	91.7
Dimensione grani [µm]	25	≤ 5

### 3.3 Campioni di ZnS da nanopolvere NL/F

Il valore medio della densità del verde ottenuto dalla compattazione della nanopolvere NL/F sintetizzata in laboratorio è risultato di circa 56% (tabella 2). Tale valore non si discosta significativamente dal corrispondente valore ottenuto con la polvere micrometrica.

#### **Sinterizzazione a singolo stadio (SSS)**

La temperatura ottimale per il raggiungimento della densità desiderata e il controllo della dimensione del grano del ceramico a partire da nanopolvere sintetizzata in laboratorio è stata preliminarmente determinata mediante sinterizzazione convenzionale, SSS. Sono state testate quattro differenti temperature di esercizio comprese in un range tra 1100 °C e 1250 °C con variazione di 50 °C (tabella 2).

Come atteso, un graduale incremento della densificazione è stato ottenuto in funzione dell'incremento della temperatura. Alle temperature di 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C e 1250 °C sono stati ottenuti rispettivamente i valori di densità relativa di circa 69%, 76%, 77% e 79%. Tali valori rivelano una densificazione del materiale incompleta, che non soddisfa le condizioni minime di progetto ( $\geq 90\%$ ).

#### **Sinterizzazione a due stadi (TSS)**

Individuata la temperatura di 1250°C associata alla massima densità raggiunta mediante il ciclo convenzionale SSS, si è proceduto alla sinterizzazione a due stadi.

Il primo ciclo termico a due stadi è stato realizzato con i seguenti parametri: la temperatura  $T_1$  di 1200 °C, la temperatura  $T_2$  di 1150 °C e la stasi  $t_2$  di 5 ore. La densità ottenuta (66 %) è risultata relativamente bassa, e per favorirne un incremento è stata condotta una seconda prova TSS aumentando le temperature di sinterizzazione rispettivamente di 50 °C, ovvero  $T_1$  a 1250 °C e  $T_2$  a 1200 °C. La densità ottenuta è risultata pari al 69%, da cui si evince un incremento della densificazione modesto (<5%) rispetto alla prova precedente (tabella 2).

I valori di densità ottenuti mediante processo di sinterizzazione a due stadi (TSS) con la polvere nanometrica NL/F non sono comparabili con quelli ottenuti mediante il processo di sinterizzazione convenzionale, e non soddisfano i requisiti di compattezza richiesti dal progetto, come invece si osserva utilizzando la polvere micrometrica commerciale MC.

E' quindi evidente un comportamento diverso delle due polveri, molto probabilmente da imputare alla differente granulometria di partenza. Il ricorso a temperature superiori nel ciclo TSS potrebbe influire positivamente sulla densificazione del materiale, tuttavia va sottolineato come anche i valori di densità mediante il ciclo tradizionale risultino troppo bassi per poter considerare correttamente sinterizzato il materiale. L'incremento della temperatura di sinterizzazione è associato in entrambi i processi ad una non desiderata crescita del grano cristallino, e non viene pertanto considerata come soluzione al problema.

#### **Morfologia e microstruttura**

Tutti i campioni, considerata la ridotta dimensione dei grani della polvere di partenza, sono stati osservati direttamente in sezione, dopo essere stati indentati sulla superficie lungo un diametro, in modo da creare una linea preferenziale di frattura, e spezzati. Sono stati inoltre metallizzati con oro per poter essere osservati in condizioni di alto vuoto ed utilizzando il rivelatore degli elettroni secondari.

Nella tabella 8 sono riassunti i campioni di ZnS osservati al SEM, ottenuti a partire da polvere nanometrica contenente solo fase sfarelite (0% di fase wurtzite). In particolare:

- Campione 5: è stato sottoposto a processo di sinterizzazione convenzionale a singolo stadio, cioè il verde è stato portato fino alla temperatura di 1250 °C e poi, dopo un'ora di stasi, raffreddato fino a temperatura ambiente.

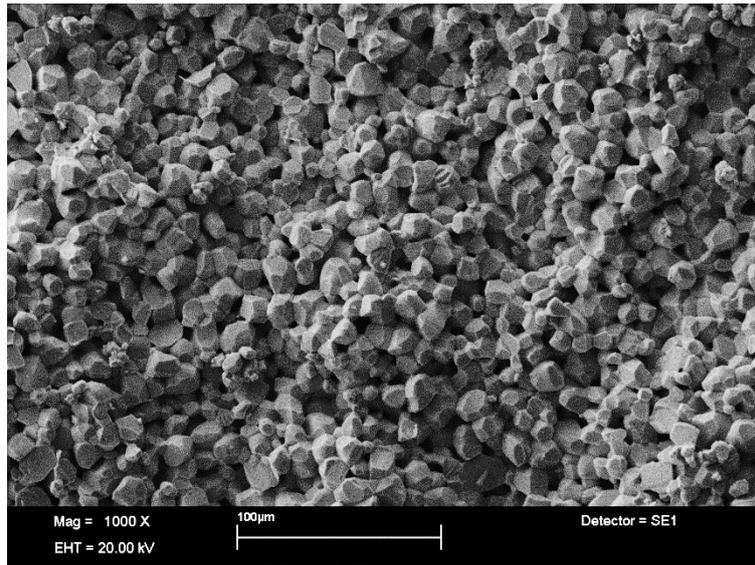
- Campione 6: è stato sottoposto a processo di sinterizzazione convenzionale a singolo stadio, cioè il verde è stato portato fino alla temperatura di 1200 °C e poi, dopo un’ora di stasi, raffreddato fino a temperatura ambiente.
- Campione 7: è stato sottoposto a processo di sinterizzazione convenzionale a singolo stadio, cioè il verde è stato portato fino alla temperatura di 1150 °C e poi, dopo un’ora di stasi, raffreddato fino a temperatura ambiente.
- Campione 8: è stato sottoposto a processo di sinterizzazione convenzionale a singolo stadio, cioè il verde è stato portato fino alla temperatura di 1100 °C e poi, dopo un’ora di stasi, raffreddato fino a temperatura ambiente.
- Campione 9: è stato sottoposto a processo di sinterizzazione in due stadi successivi, cioè il verde è stato portato fino a 1200 °C (T<sub>1</sub>), poi senza alcuna stasi è stato raffreddato velocemente fino a 1150 °C (T<sub>2</sub>), tenuto a questa temperatura per cinque ore e infine raffreddato fino a temperatura ambiente.
- Campione 10: è stato sottoposto a processo di sinterizzazione in due stadi successivi, cioè il verde è stato portato fino a 1250 °C (T<sub>1</sub>), poi senza alcuna stasi è stato raffreddato velocemente fino a 1200 °C (T<sub>2</sub>), tenuto a questa temperatura per cinque ore e infine raffreddato fino a temperatura ambiente.

Nel processo di sinterizzazione in due stadi successivi, a cui sono stati sottoposti i campioni 9 e 10, il rapido raffreddamento prima del secondo stadio ha lo scopo di limitare la crescita dei grani associata alla permanenza alla temperatura T<sub>2</sub>.

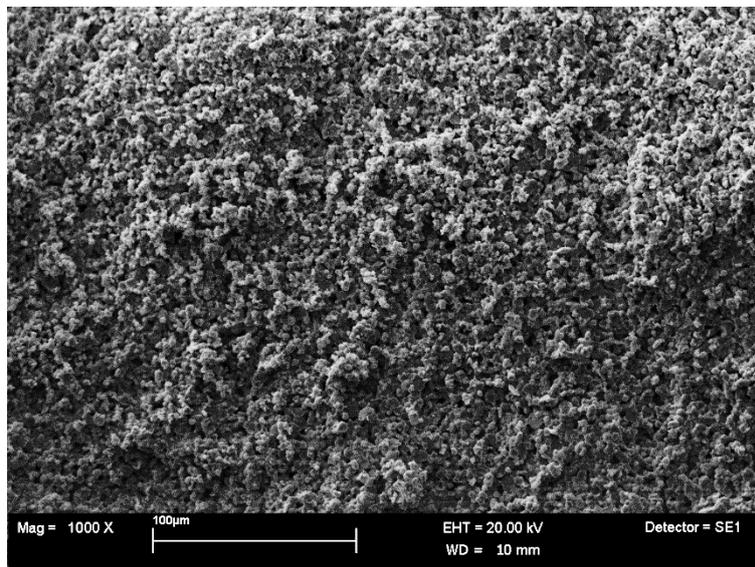
**Tabella 8. Campioni di ZnS (NL/F) caratterizzati al SEM**

Campione	Processo	Temperatura [°C]	Durata [ore]
5	SSS	1250	1
6	SSS	1200	1
7	SSS	1150	1
8	SSS	1100	1
9	TSS	1200 + 1150	5
10	TSS	1250 + 1200	5

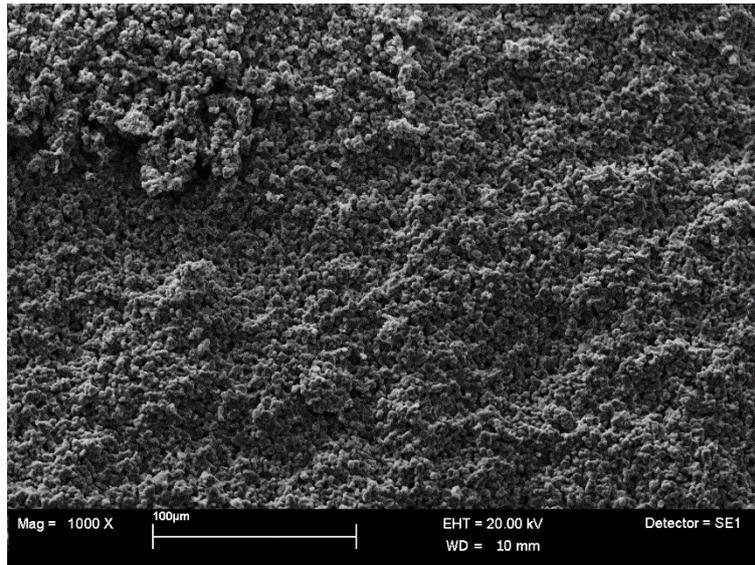
Tipiche micrografie dei campioni di ZnS sottoposti a sinterizzazione convenzionale a singolo stadio di durata pari a un’ora, ad una temperatura di processo pari a 1250, 1200, 1150 e 1100 °C, sono riportate rispettivamente in figura 22, 23, 24 e 25.



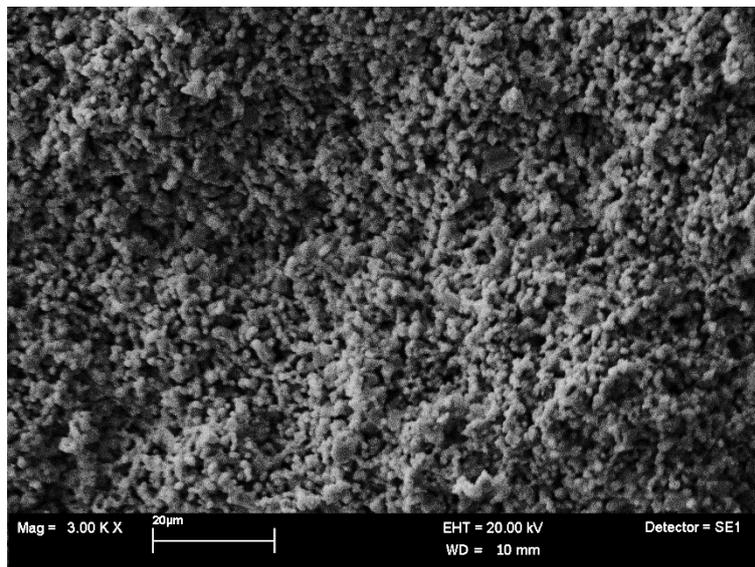
**Figura 22. Micrografia della superficie di frattura del campione 5 (SSS, 1250 °C, 1 ora)**



**Figura 23. Micrografia della superficie di frattura del campione 6 (SSS, 1200 °C, 1 ora)**

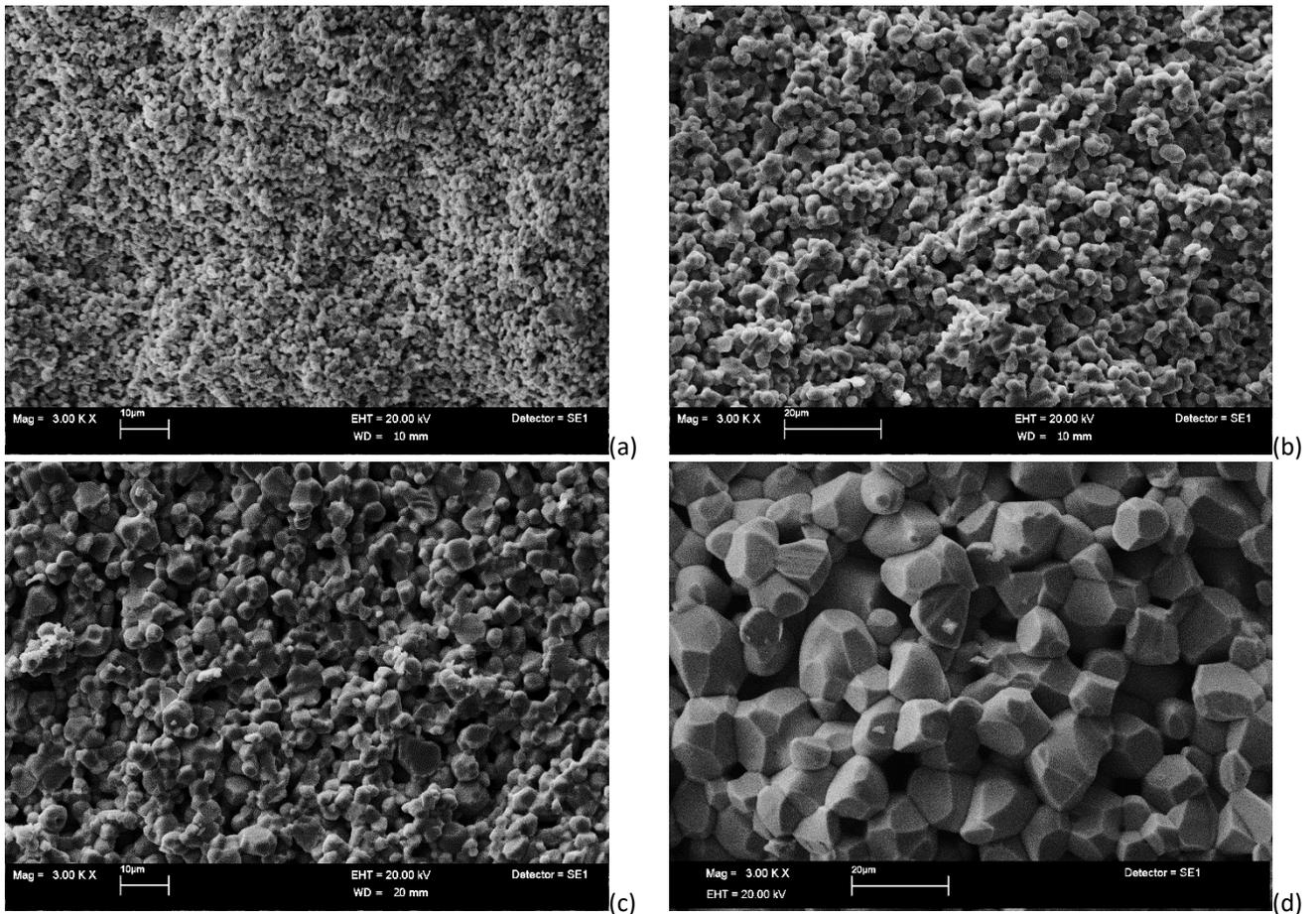


**Figura 24. Micrografia della superficie di frattura del campione 7 (SSS, 1150 °C, 1 ora)**



**Figura 25. Micrografia della superficie di frattura del campione 8 (SSS, 1100 °C, 1 ora)**

Confrontando micrografie a più alto ingrandimento, emerge ancora più chiaramente quanto la temperatura di sinterizzazione abbia avuto un effetto determinante su morfologia e microstruttura del materiale. Incrementando la temperatura, infatti, si osserva un progressivo aumento della dimensione dei grani che diventano anche più definiti dal punto di vista geometrico, con le facce più chiaramente distinguibili (figura 26).



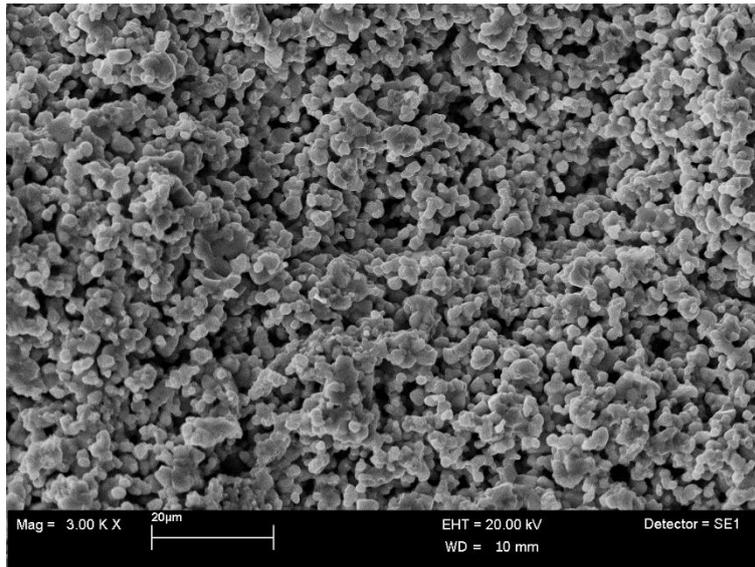
**Figura 26. Dimensione dei grani in funzione della temperatura di sinterizzazione a 1 stadio: 1100 (a), 1150 (b), 1200 (c) e 1250 °C (d)**

Nella tabella 9 sono riassunti i valori di densità e dimensione dei grani ottenuti nel processo di sinterizzazione convenzionale a singolo stadio in funzione della temperatura e a parità di durata (1 ora).

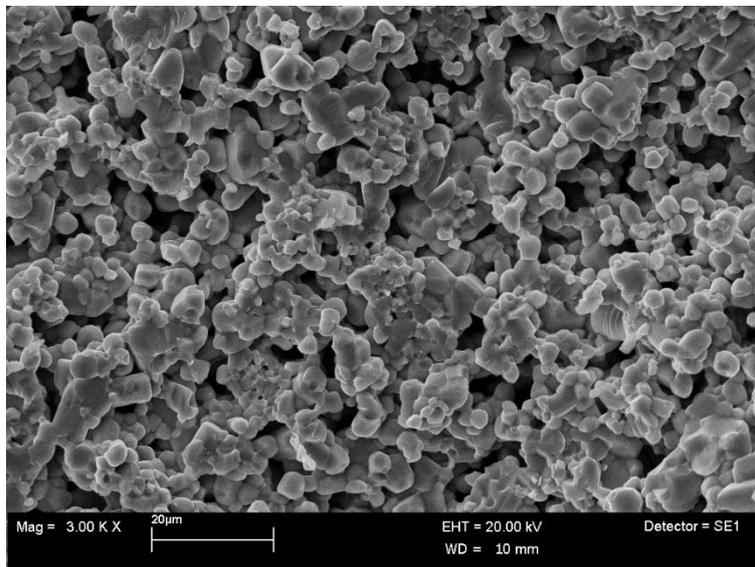
**Tabella 9. Densità e dimensione grani dopo sinterizzazione SSS**

Campione	Temperatura [°C]	Densità [%DR]	Dimesione grani [µm]
5	1250	78.8	5-15
6	1200	77.5	2-7
7	1150	76.1	1-5
8	1100	69.1	1-2

La temperatura di sinterizzazione ha effetto anche sulla densità del materiale, per cui si è deciso di non testare il processo in due stadi per temperature inferiori a 1150°C, che darebbero valori di porosità residui troppo elevati, inficiando quindi le proprietà finali del materiale. La limitazione dell'accrescimento dei grani è stato quindi verificato per temperature superiori a quel valore critico. In figura 27 e 28 sono riportate due micrografie rappresentative della superficie di frattura di campioni ZnS ottenuti dal processo a due stadi di durata 5 ore e rispettivamente con  $T_1=1200^\circ\text{C}/T_2=1150^\circ\text{C}$  e  $T_1=1250^\circ\text{C}/T_2=1200^\circ\text{C}$ . Anche con il processo a due stadi si osserva chiaramente l'effetto della temperatura sulla crescita dei grani. Riducendo di 50°C sia la  $T_1$  che la  $T_2$ , a parità di durata, si ottiene un dimezzamento della dimensione dei grani che passano da circa 2-7 µm a circa 1-3 µm.

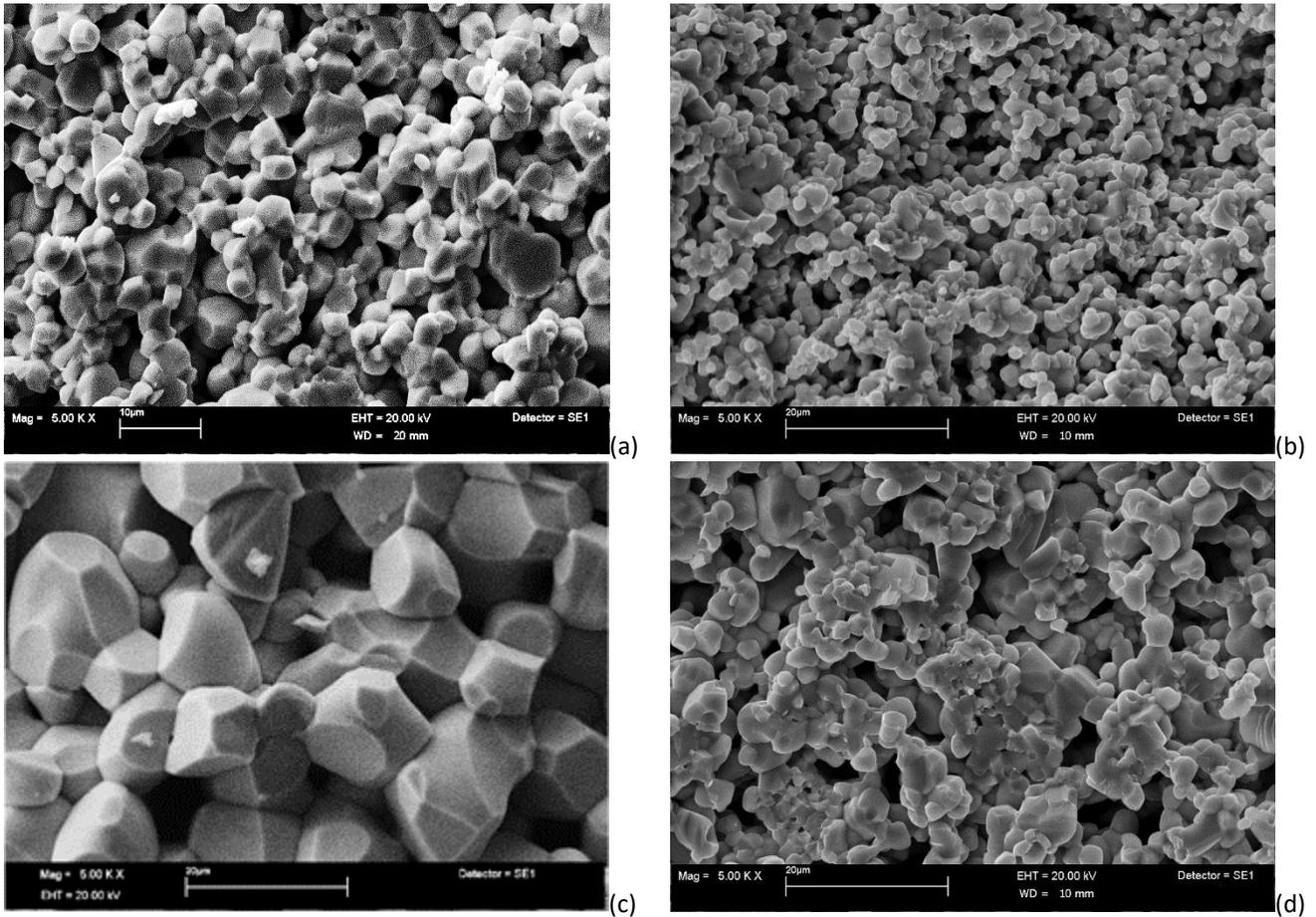


**Figura 27. Micrografia della superficie di frattura del campione 9 (TSS, 1200-1150 °C, 5 ore)**



**Figura 28. Micrografia della superficie di frattura del campione 10 (TSS, 1250-1200 °C, 5 ore)**

Anche nel caso di utilizzo di polvere nanometrica di ZnS, come nel caso di quella micrometrica, la sinterizzazione in due stadi successivi, rispetto a quella convenzionale a singolo stadio, riesce a limitare molto l'accrescimento dei grani che, in base alla temperatura di processo, risultano di dimensioni da due a cinque volte inferiori (figura 29).



**Figura 29. Dimensione dei grani in funzione del tipo di processo e della temperatura: 1 stadio-1200 °C-1 ora (a), 2 stadi-1200(T<sub>1</sub>)/1150°C(T<sub>2</sub>)-5 ore (b), 1 stadio-1250 °C-1 ora (c), 2 stadi-1250(T<sub>1</sub>)/1200 °C(T<sub>2</sub>)-5 ore (d)**

Il guadagno rispetto all'accrescimento dei grani è però, in questo caso, a discapito della densificazione del materiale, mantenendo comunque il vantaggio del processo di sinterizzazione in due stadi di lavorare ad una temperatura più bassa seppure per tempi più lunghi (tabella 10).

**Tabella 10. Confronto dei processi a uno e due stadi**

Parametri di processo	Processo 1 stadio		Processo 2 stadi	
	1200	1250	1200(T <sub>1</sub> )/1150 (T <sub>2</sub> )	1250(T <sub>1</sub> )/1200 (T <sub>2</sub> )
Temperatura [°C]	1200	1250	1200(T <sub>1</sub> )/1150 (T <sub>2</sub> )	1250(T <sub>1</sub> )/1200 (T <sub>2</sub> )
Durata [ore]	1	1	5	5
Densità [% DR]	77.5	78.8	66.0	69.3
Dimensione grani [µm]	2-7	5-15	1-3	2-5

La considerevole limitazione della dimensione dei grani, è comunque un dato molto promettente dal momento che la riduzione del loro accrescimento comporta come conseguenza il mantenimento di alcune proprietà meccaniche e il non decremento di alcune proprietà funzionali, tra cui la conducibilità termica ed elettrica.

Tuttavia, i valori relativamente bassi di densità, inferiori al target prefissato di progetto, non consigliano di proseguire le attività di ricerca con questa tipologia di polvere.

## 4 Conclusioni

Nel corso del secondo anno di attività è stato possibile mettere a punto il ciclo di fabbricazione, in particolare le metodologie di formatura e sinterizzazione che garantiscono una adeguata compattezza del materiale ceramico considerato (ZnS), come si evince dal superamento del valore minimo di densità prefissato (90%), utilizzando la polvere commerciale micrometrica. Tale polvere consente di ottenere una uniformità di spessore sui provini ceramici, ben al di sotto del valore minimo richiesto ( $\leq 3\%$ ).

Il processo di sinterizzazione a due stadi ha consentito di lavorare a temperature più basse e ha avuto un effetto determinante su morfologia e microstruttura del materiale, limitando la crescita dei grani sia nel caso della polvere micrometrica MC che della nanopolvere NL/F.

In particolare, i grani di ZnS MC sinterizzato attraverso TSS presentano dimensioni fino a cinque volte inferiori rispetto a quelli ottenuti in modo convenzionale con SSS. La densificazione del materiale risulta, inoltre, del tutto simile, mentre il ritiro lineare e la perdita di massa sono solo leggermente inferiori come conseguenza delle più basse temperature di processo.

Anche nel caso della polvere nanometrica il processo è stato validato e la sinterizzazione in due stadi successivi, rispetto a quella convenzionale a singolo stadio, riesce a limitare molto l'accrescimento dei grani a discapito però della densificazione del materiale. Il ritiro lineare e la perdita di massa mostrano una buona relazione con la densificazione ottenuta. Tuttavia, i valori relativamente bassi di densità, inferiori al target di progetto, non consigliano di proseguire le attività di ricerca con questa tipologia di polvere.

Tali risultati sono molto promettenti dal punto di vista delle proprietà del materiale dal momento che la riduzione dell'accrescimento dei grani comporta come conseguenza il mantenimento di alcune proprietà meccaniche e il non decremento di alcune proprietà funzionali, tra cui la conducibilità termica ed elettrica.

L'attività sperimentale condotta in questo secondo anno all'interno del WP1 ha consentito di individuare la polvere ceramica di solfuro di zinco più promettente fra quelle disponibili. Ha inoltre permesso di ottimizzare i parametri relativi alla formatura e sinterizzazione del materiale, in modo da mettere a punto un processo ceramico adeguato alla realizzazione di componenti per i dimostratori piroelettrici del WP2.

## Riferimenti bibliografici

- [1] Chen and Wang, 2000. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. *Nature*, 404(6774), 168-171; doi:10.1038/35004548.
- [2] Ghazali Kamardan M., Zaidi N.H.A., Noh Dalimin M., Zaidi, A.M.A. Bahrin Jamaludin S., Jamil M.M.A., 2010. The sintering temperature effect on the shrinkage behavior of cobalt chromium alloy. *American Journal of Applied Sciences*, 7 (11), 1443-1448.
- [3] Lóh N. J., Simão, L., Jiusti, J., De Noni Jr., A., Montedo, O. R. K., 2017. Effect of temperature and holding time on the densification of alumina obtained by two-step sintering. *Ceramics International*, 43(11), 8269-8275. doi:10.1016/j.ceramint.2017.03.159.
- [4] Pan Y., Wang L., Li S., Ga, D., Han X., 2017. Preparation and characterization of co and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-codoped ZnS and ZnSe bulk ceramics. *RSC Advances*, 7(80), 50928-50934. doi:10.1039/c7ra07354b.
- [5] Krsmanović Whiffen R., Montone A., Pietrelli L., Pilloni L., 2021. On tailoring co-precipitation synthesis to maximize production yield of nanocrystalline wurtzite ZnS. *Nanomaterials*, 11(3), 1-11. doi:10.3390/nano11030715.
- [6] Krunks M., Madarász J., Leskelä T., Mere A., Niinistö L., Pokol, G., 2003. Study of zinc thiocarbamide chloride, a single-source precursor for zinc sulfide thin films by spray pyrolysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 72(2), 497-506. doi:10.1023/A:1024561212883.
- [7] Dengo N., Vittadini A., Natile M. M., Gross S., 2020. In-depth study of ZnS nanoparticle surface properties with a combined experimental and theoretical approach. *Journal of Physical Chemistry C*, 124(14), 7777-7789. doi:10.1021/acs.jpcc.9b11323.
- [8] Chlique C., Merdrignac-Conanec O., Hakmeh N., Zhang X., Adam J., 2013. Transparent ZnS ceramics by sintering of high purity monodisperse nanopowders. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(10), 3070-3074. doi:10.1111/jace.12570.
- [9] Lóh N. J., Simão L., Faller C. A., De Noni A., Montedo O. R. K., 2016. A review of two-step sintering for ceramics. *Ceramics International*, 42(11), 12556-12572. doi:10.1016/j.ceramint.2016.05.065.
- [10] Castro R. H. R. 2019. Controlling Sintering and Grain Growth of Nanoceramics. *Ceramica*, 65(373): 122-129. doi:10.1590/0366-69132019653732573.
- [11] Kambale K. R., Mahajan A., Butee S. P., 2019. Effect of grain size on the properties of ceramics. *Metal Powder Report*, 74(3), 130-136. doi:10.1016/j.mprp.2019.04.060.