



Ottimizzazione dei processi di fabbricazione di materiali ceramici piroelettrici da nanopolvere di ZnO (LA 1.6)

P. Fabbri, S. Grilli, E. Leoni, G. Magnani, F. Mazzanti, E. Salernitano

OTTIMIZZAZIONE DEI PROCESSI DI FABBRICAZIONE DI MATERIALI CERAMICI PIROELETTRICI DA
NANOPOLVERE DI ZnO (LA 1.6)

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

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità 2021

Obiettivo: Sistema Elettrico

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: LA 1.6 – *Materiali piroelettrici Sviluppo ed ottimizzazione dei materiali piroelettrici*

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
INTRODUZIONE.....	4
METODOLOGIE	5
2.1 POLVERI DI OSSIDO DI ZINCO	6
2.2 FORMATURA	7
2.3 SINTERIZZAZIONE	8
2.4 DENSITÀ, RITIRO LINEARE E PERDITA DI MASSA	11
2.5 MORFOLOGIA E MICROSTRUTTURA	11
3 RISULTATI	12
3.1 CAMPIONI DI ZNO DA POLVERE COMMERCIALE NT	12
3.2 CAMPIONI DI ZNO DA POLVERE DI SINTESI	19
4 FORMATURA DEI CERAMICI MEDIANTE TECNICHE DI <i>ADDITIVE MANUFACTURING</i>	22
5 CONCLUSIONI.....	28
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	29

Sommario

Nel corso dei primi due anni di progetto sono stati prima individuati i materiali ceramici piroelettrici più promettenti e successivamente è stato ottimizzato il processo di fabbricazione di dispositivi a partire da polveri di ZnS. Nel corso del terzo e ultimo anno di progetto, in analogia alle procedure sperimentali precedentemente individuate ed ai risultati ottenuti, è stata messa a punto la metodologia di produzione di campioni di ossido di zinco (ZnO) da utilizzare in dispositivi piroelettrici. Sono state testate due diverse polveri di ZnO, una commerciale e una di sintesi, con differente granulometria e dimensione dei grani, ottenendo caratteristiche idonee per i ceramici piroelettrici, quali densità in sinterizzato e fine microstruttura. È stato valutato sia il processo di sinterizzazione convenzionale a singolo stadio che quello a due stadi, dimostrando l'efficacia di quest'ultimo anche nel caso dello ZnO. L'ottimizzazione del processo ha consentito poi la realizzazione dei componenti da integrare nei dispositivi piroelettrici nell'ambito del WP2, come descritto in dettaglio nel relativo Rapporto Tecnico (Report RdS/PTR2021/222). È stata inoltre valutata, in modo preliminare, la possibilità di stampare mediante tecniche di Additive Manufacturing provini adatti all'integrazione nei dispositivi.

Introduzione

Nell'ambito delle attività dell'Accordo di Programma fra Ministero dello Sviluppo Economico (MISE) ed ENEA, in attuazione del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 della Ricerca di Sistema Elettrico nazionale, ed in particolare per il Progetto "1.3 Materiali di Frontiera per usi Energetici" (CUP I34I19005780001), il WP1 (in LA 1.6) ha come obiettivo lo sviluppo di materiali piroelettrici e l'ottimizzazione del loro processo produttivo, in modo che possano essere utilizzati nei dispositivi piroelettrici, oggetto del WP2 (LA 2.6).

Lo studio preliminare di fattibilità condotto nel primo anno del progetto aveva permesso di individuare i materiali a base wurtzite, in particolare Solfuro di Zinco (ZnS) e Ossido di Zinco (ZnO), come materiali ceramici in grado di sfruttare l'effetto piroelettrico. Nel secondo anno l'attività era stata finalizzata alla produzione di materiali ceramici ad alta densità per applicazioni piroelettriche a partire da polveri di ZnS di diversa granulometria e caratteristiche. La sperimentazione condotta nel terzo anno è stata infine rivolta all'ottimizzazione del processo produttivo di campioni di ZnO, a partire da polvere sia commerciale che di sintesi, anche sulla base dei risultati ottenuti sullo ZnS nel secondo anno del progetto. Il processo di fabbricazione dei componenti piroceramici è stato messo a punto con il duplice scopo di massimizzare la densità in sinterizzato e di promuovere una morfologia nanostrutturata, con limitato accrescimento dei grani, per incrementare l'effetto piroelettrico.

Come dettagliato nei report dei primi due anni di attività, la produzione del componente ceramico piroelettrico avviene mediante una sequenza di processi tecnologici (preparazione delle polveri, formatura, sinterizzazione) da cui dipendono le caratteristiche finali.

Sulla base degli output del secondo anno di attività relativamente allo ZnS, anche nel caso dello ZnO sono stati considerati i processi più semplici e facilmente industrializzabili per agevolare il trasferimento della tecnologia su scala industriale. I materiali ceramici piroelettrici, che dovranno poi essere impiegati all'interno dei dispositivi implementati nel WP2, sono stati quindi realizzati di forma semplice, mediante l'utilizzo di tecniche di formatura allo stato secco e processi di sinterizzazione allo stato solido, senza la necessità di applicare pressione per il consolidamento termico delle particelle ceramiche fra loro (*pressureless*). È stata dimostrata l'efficacia del processo di sinterizzazione a due stadi successivi (TSS) anche nel caso dello ZnO,

ottenendo valori di densità rispondenti agli indicatori del progetto e confrontabili con quelli ottenuti con il processo convenzionali a singolo stadio (SSS), ma conservando una morfologia più fine.

È stata, inoltre, verificata in modo preliminare la possibilità di utilizzare tecniche di *Additive Manufacturing*, ed in particolare la DLP (*Digital Light Processing*), per la realizzazione di dischetti di ZnO di spessore molto sottile che non necessitano di ulteriori lavorazioni successive per l'impiego in dispositivi piroelettrici prototipali. In particolare, sono state preparate e caratterizzate sospensioni fotopolimeriche a base di resine fotosensibili e polvere di ZnO commerciale, nell'ottica di impiegarle all'interno della stampante DLP, per la formatura di componenti piroelettrici a spessore sottile.

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

Metodologie

In questo capitolo verranno descritti in dettaglio i materiali e le tecnologie utilizzati nelle diverse fasi dell'attività sperimentale. I risultati ottenuti nel corso del secondo anno di progetto, e descritti nel report RdS/PTR(2020)/266, hanno fornito importanti informazioni per lo sviluppo del processo di fabbricazione dei materiali piroelettrici durante il terzo anno di attività. In figura 1 sono sinteticamente schematizzate le fasi del processo tecnologico di produzione dei materiali ceramici piroelettrici e le caratterizzazioni effettuate.

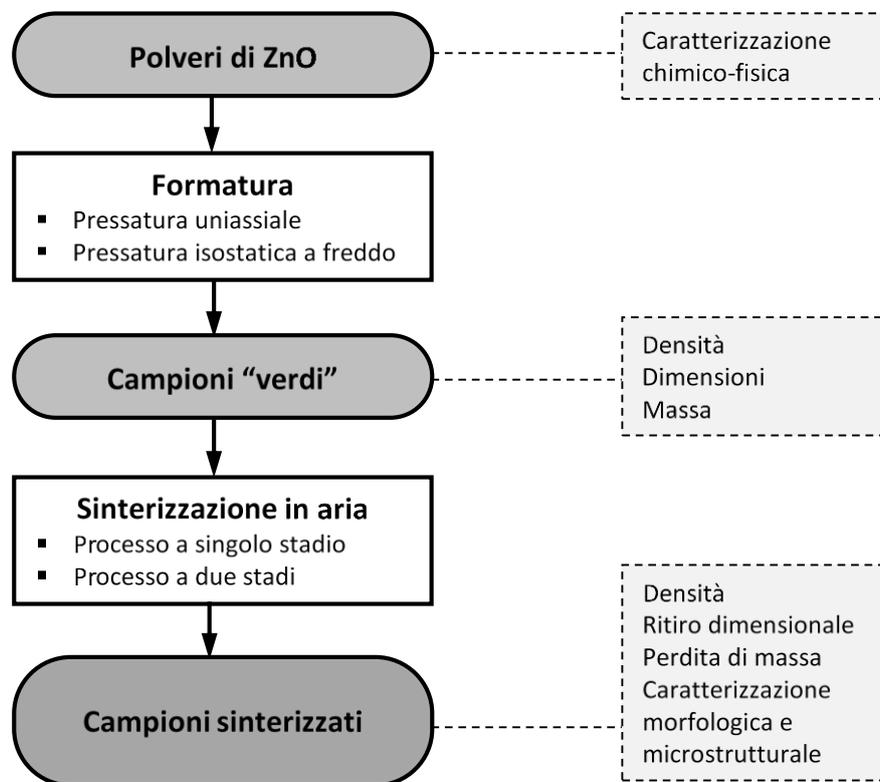


Figura 1. Fasi del processo tecnologico di produzione dei materiali ceramici piroelettrici e loro caratterizzazione

2.1 Polveri di ossido di zinco

La sperimentazione sull'ossido di zinco è stata svolta su una polvere di tipo commerciale e una nanopolvere sintetizzata in laboratorio. La nanopolvere commerciale di partenza, denominata NT, aveva una granulometria e una superficie specifica incluse rispettivamente nel range di 40-100 nm e di 10-25 m²/g. La nanopolvere di sintesi è stata prodotta presso i laboratori ENEA di Casaccia e consegnata presso i laboratori ENEA di Faenza in due differenti lotti denominati rispettivamente A e B in base all'ordine temporale in cui sono state sintetizzate. Entrambi i lotti A e B includevano una frazione di nanopolvere qualificata come PURA e una seconda frazione denominata RICICLATA che era stata ottenuta da un post trattamento del processo di sintesi. In particolare, la frazione PURA del lotto B è stata testata in due diverse aliquote (1B e 2B) e in figura 2 sono mostrate le frazioni del lotto B come pervenute nel laboratorio ENEA di Faenza.



Figura 2. Polvere di sintesi (esempio del lotto B)

I lotti A e B della polvere di sintesi e le rispettive frazioni PURA e RICICLATA sono stati sintetizzati in accordo con le procedure riportate in Whiffen et al., 2021 [1].

Nel presente rapporto, le nanopolveri di partenza di ZnO e i relativi campioni sono stati denominati come riportato in tabella 1.

Le polveri di sintesi (lotto A e B) pervenute nel laboratorio ENEA di Faenza si presentavano agglomerate e igroscopiche, come risulta evidente nella figura 2 che mostra, a titolo esemplificativo, la nanopolvere del lotto B. Per questo motivo, è stato necessario un pretrattamento di macinazione ed essiccazione prima di sottoporre tali polveri al processo di formatura.

Considerata la limitata quantità di polveri di sintesi disponibile, per evitare la perdita, benché ridotta, conseguente ai diversi passaggi di preparazione, la macinazione è stata fatta con pestello in agata nello stesso crogiolo di porcellana (figura 2), utilizzato come supporto nel successivo trattamento termico di essiccazione. L'essiccazione è stata fatta in stufa per una notte a 110 °C, e mediante pesata delle polveri prima e dopo il trattamento termico è stata stimata una perdita media di peso fino al 5 %.

Tabella 1. Tipologie e caratteristiche delle nanopolveri di ZnO di partenza commerciale e di sintesi

Denominazione	Descrizione
NT	Commerciale (NanoTek; Alfa Aesar)
SA	Polvere di sintesi (S), Lotto A, frazione PURA
SAR	Polvere di sintesi (S), Lotto A, frazione RICICLATA
SB1	Polvere di sintesi (S), Lotto B, frazione PURA aliquota 1 (fig. 2: 1B)
SB2	Polvere di sintesi (S), Lotto B, frazione PURA aliquota 2 (fig. 2: 2B)
SBR	Polvere di sintesi (S), Lotto B, frazione RICICLATA (fig. 2: RIC 2)

2.2 Formatura

In analogia a quanto fatto nel corso del secondo anno per le polveri di solfuro di zinco (ZnS), la formatura dei provini di ossido di zinco è stata eseguita mediante la tecnica della pressatura della polvere. Generalmente si utilizza la pressatura uniassiale nel caso di forme semplici, con eventuale successivo passaggio in pressa isostatica per rendere più omogenea la distribuzione della polvere ed uniformare la densità in “verde” (cioè prima del processo di sinterizzazione).

Nel processo di formatura delle nanopolveri di ZnO sono state utilizzate le attrezzature impiegate per i provini di ZnS e descritte dettagliatamente nel report Rds/PTR(2020)/266.

Pressatura uniassiale

Nella pressatura uniassiale la pressione viene applicata sulla polvere in modo unidirezionale. Durante la sperimentazione si è utilizzata una pressa uniassiale oleodinamica e stampi di acciaio per provini cilindrici. La pressione di esercizio è stata di 100 MPa.

Per lo studio e la messa a punto del processo di formatura e di sinterizzazione dei piroceramici a base di ZnO commerciale (NT) sono stati utilizzati stampi cilindrici di 8.2 mm di diametro.

Come precedentemente riportato, al fine di aumentare e uniformare la densità in verde i provini cilindrici sono stati successivamente consolidati anche in pressa isostatica.

La produzione a scala di laboratorio di nanopolvere a base di ZnO ha condotto ad una quantità di polvere di sintesi significativamente inferiore a quella della polvere commerciale. Al fine di massimizzare il numero di prove per l'ottimizzazione del processo di formatura e di sinterizzazione dei piroceramici a base ZnO di sintesi (lotto A e B) è stato utilizzato, anche in questo caso, lo stampo cilindrico della dimensione di 8.2 mm.

Pressatura isostatica a freddo

Quando possibile, i provini ottenuti tramite pressatura uniassiale sono stati successivamente sottoposti a pressatura isostatica a freddo per incrementare la densità del verde e l'omogeneità della polvere.

Ciascun provino è stato inserito in una membrana flessibile di materiale plastico impermeabile, all'interno della quale viene fatto il vuoto. I provini sono stati quindi inseriti nella camera della pressa, che viene riempita con un fluido incomprimibile (emulsione acqua-olio idraulico) adatto a trasmettere la pressione in tutte le direzioni. Per la pressatura isostatica a freddo è stata utilizzata la pressa (*mod. HP28 della EPSI - ex National Forge*) in dotazione presso i Laboratori ENEA di Faenza con massima pressione d'esercizio di 400 MPa e dimensioni interne della camera 250 mm di diametro e 610 mm di altezza.

Sulla base delle indicazioni ricavate durante il secondo anno di progetto (v. report RdS/PTR(2020)/266) come pressione di esercizio è stato fissato il valore di 150 MPa.

2.3 Sinterizzazione

Al termine del processo di formatura i provini ceramici verdi sono stati consolidati mediante trattamento termico ad elevata temperatura. In particolare è stato utilizzato il processo di sinterizzazione allo stato solido, senza applicazione di pressione (*pressureless*).

Nell'ambito delle attività del progetto si è previsto un upgrade dell'impianto di sinterizzazione dei componenti ceramici che fungono da parte attiva nei dispositivi piroelettrici prototipali. Tale upgrade consiste nell'acquisto di un forno operante in atmosfera di lavoro controllata, idoneo alla sinterizzazione ad alta temperatura dei componenti piroceramici sviluppati in laboratorio. La consegna del forno *Carbolite Gero TF1-16/100/450* [2] è stata ritardata a causa dei problemi legati alla pandemia che hanno coinvolti tutti i settori produttivi, ed è avvenuta solamente all'inizio del terzo anno di progetto. La calibrazione del forno è stata vincolata anche dal ritardo nella consegna di tutti i componenti del nuovo impianto ed è stato possibile effettuare la validazione dei cicli termici realizzabili solamente nella seconda metà dell'anno.

Nel frattempo, la messa a punto del ciclo di fabbricazione dei ceramici piroelettrici a base di ZnO è stata portata avanti mediante un forno elettrico a camera, con resistenze in disiliciuro di molibdeno (*LINN Elektronik HT-1800 VAC, LINN HIGH THERM GMBH, Hirschbach, Germany*) mostrato in figura 3.

Il trattamento termico è stato condotto con flusso di aria ad 1 atm.



Figura 3. Forno LINN ad atmosfera controllata

I campioni "verdi" sono stati posizionati all'interno di un crogiolo di allumina ricristallizzata, e per evitare eventuali inquinamenti sulla loro superficie esterna, venivano parzialmente riparati con un coperchio di allumina posizionato come in figura 4.



Figura 4. Modalità di utilizzo del crogiolo e del coperchio durante la sinterizzazione in aria

I processi di sinterizzazione adottati sono stati il metodo convenzionale a singolo stadio, noto come *Single Step Sintering* (SSS) e il metodo di sinterizzazione a due stadi, noto come *Two Step Sintering* (TSS) [3]. Le temperature e i tempi di processo ottimali sono stati messi a punto sulla base delle caratteristiche microstrutturali e morfologiche attese per il materiale piroelettrico ottenuto dalla polvere di partenza commerciale (NT) e di sintesi (Lotto A e B).

In figura 5 è mostrato uno schema dei cicli termici applicati per la sinterizzazione SSS e TSS.

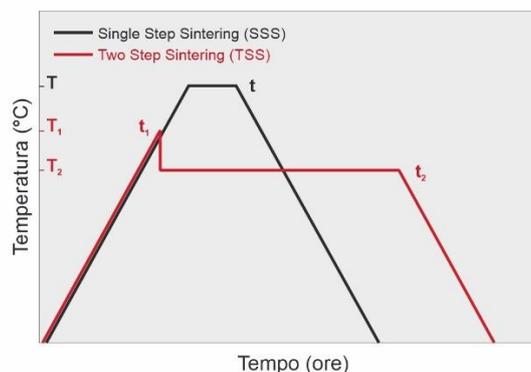


Figura 5. Schema del ciclo termico a singolo stadio (SSS) e a due stadi (TSS)

Sinterizzazione a singolo stadio (SSS)

Il ciclo termico adottato per la sinterizzazione a singolo stadio (SSS) dei provini di ZnO ha previsto una fase iniziale di riscaldamento fino alla temperatura massima (T), seguita da una stasi (t) a tale temperatura di una durata necessaria per completare la densificazione del campione. La fase finale del ciclo consisteva in un raffreddamento fino a temperatura ambiente con una velocità analoga a quella di riscaldamento (figura 5). La temperatura ottimale per massimizzare la densificazione del materiale ceramico è stata identificata mediante prove di sinterizzazione con ciclo termico denominato "t zero". Tale ciclo era caratterizzato da una fase di riscaldamento fino ad una temperatura variabile, seguito da un raffreddamento repentino a velocità significativamente superiore a quella di riscaldamento. Questo studio preliminare è stato svolto sulla nanopolvere commerciale NT attraverso una serie di sinterizzazioni con massima temperatura inclusa nel range di 650-1150 °C.

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)

Durante la fase di stasi (t) della sinterizzazione a singolo stadio il grano del materiale è soggetto ad una crescita progressiva con la conseguente compromissione di alcune proprietà meccaniche e funzionali richieste per un materiale piroelettrico [4].

Al fine di limitare la crescita del grano e al contempo massimizzare la densità in sinterizzato è stato ampiamente studiato il processo di sinterizzazione a due stadi TSS [5, 6].

Per la sinterizzazione dei provini di ZnO è stato adottato il processo TSS divenuto largamente noto grazie al lavoro di Chen and Wang [7].

In questo processo, l'ottimizzazione della densificazione e della dimensione media del grano del materiale ceramico ZnO è stata ottenuta riducendo la temperatura massima di sinterizzazione (T_1) ed incrementando la durata del secondo stadio (t_2) rispetto ai parametri applicati durante la sinterizzazione SSS [8].

Il ciclo termico TSS (figura 5) adottato consiste in una fase iniziale di riscaldamento 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. Alla T_1 , senza stasi, segue un raffreddamento repentino fino alla temperatura (T_2) del secondo stadio che si protrae fino al raggiungimento di una completa densificazione e di una microstruttura fine e omogenea del campione. Le diverse prove sperimentali hanno evidenziato come nel processo a due stadi la temperatura T_1 ottimale risulti inferiore di circa 50-100 °C rispetto alla temperatura (T) del ciclo convenzionale SSS, e la temperatura T_2 del secondo stadio risulti inferiore di circa 50 °C rispetto alla T_1 [9].

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 [10].

Il ciclo a due stadi termina con un raffreddamento fino a temperatura ambiente con velocità analoga a quella di riscaldamento (figura 5).

2.4 Densità, ritiro lineare e perdita di massa

La densità geometrica dei campioni cilindrici verdi e sinterizzati è stata stimata mediante la misura della massa e delle dimensioni. La bilancia analitica è stata usata per la misura della massa (+/- 0.1 mg) e i comparatori per la misura del diametro e dello spessore (+/-10 µm). Gli strumenti usati, le loro caratteristiche e le modalità di misura sono descritti dettagliatamente nel report RdS/PTR(2020)/266 relativo alla seconda annualità del progetto.

La densità è stata espressa come densità relativa (DR), ovvero come rapporto percentuale tra la densità del campione in esame (D) e quella teorica (DT 5.6 g/cm³) della polvere di partenza ZnO in assenza di porosità. La formula utilizzata è la seguente:

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

Il processo di sinterizzazione è stato ottimizzato anche attraverso il controllo della riduzione delle dimensioni lineari (diametro e spessore) e della massa del compatto che si verifica durante il trattamento termico [11, 12].

Il ritiro lineare (RL) è stato stimato come differenza percentuale delle dimensioni delle pastiglie di ZnO del verde e del sinterizzato. Il risultato è stato calcolato in accordo con la seguente formula:

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

dove L è la media aritmetica dello spessore e del diametro del compatto verde (LV) e del sinterizzato (LS).

La perdita di massa (Δm) è stata stimata come differenza percentuale della massa delle pastiglie di ZnO del verde e del sinterizzato. Il risultato è stato calcolato in accordo con seguente formula:

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

dove m è il valore della massa del provino verde (mV) e del sinterizzato (mS).

2.5 Morfologia e microstruttura

La morfologia dei campioni prodotti è stata osservata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM).

È stato utilizzato il microscopio *LEO 438 VP*, installato presso il laboratorio ENEA di Faenza.

Sono stati caratterizzati campioni di ZnO ottenuti sia da polvere submicrometrica commerciale che di sintesi. Le osservazioni sono state condotte in alto vuoto ed è stato utilizzato il rivelatore degli elettroni secondari. In base alla dimensione dei grani i campioni sono stati osservati in superficie, tal quali o dopo essere stati inglobati e lucidati.

I campioni, quando necessario, sono stati inglobati a freddo mediante resina bi-componente autopolimerizzante (prodotti *PRESI – Résine Mecaprex KM-U*). La successiva lucidatura è stata eseguita con lappatrice automatica (lapidello *Mecapol AC*) utilizzando carte abrasive a granulometria controllata via via più fine (nell'ordine 75, 40, 20 e 10 µm) e acqua come lubrificante per eliminare le irregolarità superficiali più grossolane.

I campioni sono stati resi conduttivi attraverso la deposizione di un sottile coating di oro, utilizzando un metallizzatore a sputtering (modello *S150A Edwards*), per evitare fenomeni di caricamento durante la caratterizzazione.

3 Risultati

L'attività di ricerca sull'ossido di zinco si è incentrata inizialmente sulla polvere commerciale e successivamente sulle diverse tipologie di polveri di sintesi prodotte in laboratorio.

3.1 Campioni di ZnO da polvere commerciale NT

I provini di polvere submicrometrica commerciale sono stati realizzati mediante il processo di pressatura precedentemente descritto. La pressione utilizzata è stata stabilita in base alle indicazioni ricavate nel corso del secondo anno di progetto, in cui si era evidenziato come l'aumento della pressione isostatica non avesse influenza sulla densità finale dei provini sinterizzati (RdS/PTR(2020)/266). I provini di ZnO sono quindi stati pressati a 100 MPa con la pressa uniassiale e a 150 MPa con la pressa isostatica a freddo.

Per quanto riguarda la sinterizzazione, la polvere submicrometrica di ZnO è stata testata sia mediante processo a singolo stadio (SSS) che mediante quello a due stadi (TSS). Per l'individuazione della temperatura di processo ottimale, cioè che permetta di raggiungere almeno 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 a t zero prevede una fase di riscaldamento con una rampa di 22 °C/min fino al raggiungimento di una temperatura massima (T), in assenza di stasi ("t zero"), e un raffreddamento rapido (50 °C/min) fino a temperatura ambiente.

Tali prove di sinterizzazione sono state condotte tra 650 e 1150 °C, basandosi su dati di letteratura [13, 14]. In tabella 2 sono riportate le temperature a cui è stato effettuato il trattamento termico e i relativi valori di densità relativa misurati; in figura 6 è rappresentata la curva della densità a "t zero" in funzione della temperatura di sinterizzazione.

Come atteso teoricamente, all'aumento della temperatura corrisponde una maggiore densificazione del sinterizzato. Tuttavia, per valori elevati di temperatura, in particolare maggiori di 800 °C, si evidenzia il raggiungimento di un plateau. Il valore massimo di densità (97.7 %) si ottiene a 950 °C e per temperature superiori a 950 °C i valori della densità restano molto simili. Tali valori risultano tutti superiori al target di verifica del progetto ($\geq 90\%$). Il grafico di figura 6 mostra un andamento in accordo con gli studi di Mazaheri et al., 2008 e Hynes A. P., et al., 2002 [13, 15], che individuarono un'inibizione nell'incremento della densità del materiale ZnO all'aumentare dei valori della temperatura di sinterizzazione al di sopra dei 1000 °C.

Tabella 2. Valori di temperatura di sinterizzazione e densità relativa dei provini realizzati con la polvere commerciale di ZnO

Temperatura [°C]	Densità Relativa [%]
20 (campione verde)	58.5
650	60.9
750	72.5
800	87.7
850	96.1
950	97.7
1000	96.8
1050	96.4
1100	96.6
1150	97.3

La temperatura di 950 °C è stata quindi selezionata come base di partenza per la sperimentazione sul ciclo di sinterizzazione a singolo stadio (SSS).

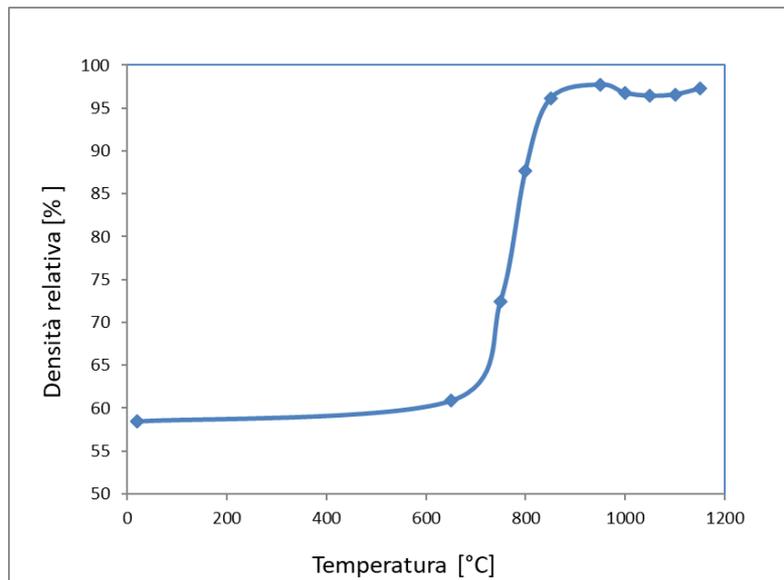


Figura 6. Densità relativa nel ciclo "t zero" in funzione della temperatura

Sinterizzazione a singolo stadio (SSS)

Sulla base dei risultati ottenuti mediante le prove preliminari di sinterizzazione a “t zero” (figura 6) e seguendo le indicazioni fornite dalla letteratura [9,13,16] sono state scelte alcune diverse temperature e differenti tempi di permanenza.

In particolare si sono sperimentate quattro condizioni di sinterizzazione (950 °C per 0.5 h, 1100 °C per 1 h, 1150 °C per 1 h e 1200 °C per 1 h) e i valori percentuali di densità [DR %] sono riportati in tabella 3. La velocità di riscaldamento è stata mantenuta costante per tutte le prove e pari a 200 °C/h. Analogamente, anche la velocità di raffreddamento è stata definita pari a 200 °C/h.

Come si può osservare dalla tabella, la condizione di sinterizzazione che permette di ottenere il valore più alto di densità (97.8%) è 950 °C per 0.5 h di permanenza alla massima temperatura. Anche aumentando la temperatura fino a 1200 °C e raddoppiando il tempo di permanenza (da 0.5 h a 1 h), i valori di densità relativa raggiunti non subiscono sostanziali modifiche. Per limitare quindi l'accrescimento dei grani dovuto ad una più elevata temperatura e tempo di permanenza viene pertanto individuata come ottimale la condizione di sinterizzazione a 950 °C per un tempo di permanenza di 0.5 h.

Tabella 3. Densità relativa DR, perdita di massa e ritiro lineare in verde e sinterizzato dei campioni realizzati con polvere commerciale NT

Processo	Verde	SSS				TSS [T ₁ -T ₂]				
		950	1100	1150	1200	800-750	850-800			1050-1000
Temperatura [°C]	20	950	1100	1150	1200	800-750	850-800			1050-1000
Stasi [ore]		0,5	1	1	1	Ø-15	Ø-5	Ø-10	Ø-15	Ø-5
DR [%]	58.5	97.8	94.8	97.6	97.2	89.8	94.9	98.0	98.5	98.0
Perdita di massa [%]		0.9	2.0	0.8	1.3	0.8	0.9	1.0	0.9	1.4
Ritiro lineare [%]		15.8	15.4	15.6	15.9	13.8	15.0	15.9	16.0	16.1

Sinterizzazione a due stadi (TSS)

Partendo dai risultati ottenuti nel processo di sinterizzazione a singolo stadio, sono stati ipotizzati i valori dei parametri di processo del ciclo di sinterizzazione a due stadi (tabella 3). In particolare, sono stati testati diversi set di temperature T₁ e T₂ (800-750 °C, 850-800 °C, 1050-1100 °C), diversi tempi di permanenza (5, 10 e 15 h) e si è misurata la densità raggiunta dai provini in tali condizioni. La velocità di riscaldamento è stata mantenuta costante per tutte le prove e pari a 200 °C/h, seguita da un raffreddamento repentino fino alla temperatura T₂. Il raffreddamento finale dopo la stasi a T₂ è stato impostato a 200 °C/h.

Il valore più alto di densità (98.5%) si è raggiunto con i valori di T₁, T₂ e t₂ rispettivamente di 850 °C, 800 °C e 15 ore di stasi.

Valori di densità (98.0%) simili a quella raggiunta mediante la sinterizzazione a uno stadio (97.8%) sono stati ottenuti con due diverse condizioni di sinterizzazione: 850-800 °C / 10h e 1050-1100 °C / 5h.

La densità ottenuta con la condizione a temperature più basse (800-750 °C) è molto più bassa e non confrontabile con quella del ciclo a singolo stadio.

Nell'ottica di scegliere il processo termico a due stadi che permetta di raggiungere valori di densità paragonabili a quelli del singolo stadio, il ciclo di TSS maggiormente adeguato sembra essere quello con valori di T₁, T₂ e t₂ rispettivamente di 850 °C, 800 °C e 10 ore di permanenza.

Il processo di sinterizzazione a due stadi condotto a tali temperature e tempi ha permesso di ottenere provini con valori di densità che rispettano il requisito minimo di progetto di densità relativa superiore al 90%.

Oltre alla verifica del requisito della densità in sinterizzato, nel presente lavoro si è anche monitorato l'effetto delle differenti condizioni di processo mediante la misura del ritiro lineare 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 in tabella 3, in relazione ai rispettivi valori di densità.

I risultati relativi al ritiro lineare e alla perdita di massa sono in linea di massima coerenti con l'andamento della densità al variare delle condizioni di sinterizzazione.

Dai risultati riportati in tabella 3 si evince come l'aumento della temperatura di sinterizzazione non abbia influenzato in maniera significativa il ritiro dimensionale dei provini: solo nel caso della sinterizzazione TSS si ha una variazione di qualche punto percentuale nelle due condizioni estreme di sinterizzazione.

Relativamente ad entrambe le sinterizzazioni SSS e TSS, la perdita di massa si attesta su valori da 0.8 a 2.0 %.

Un altro parametro da considerare per la realizzazione dei componenti attivi da inserire nei dimostratori piroelettrici è l'uniformità di spessore, in quanto il parallelismo dei componenti è fondamentale per il corretto assemblaggio degli elettrodi per la misura delle proprietà elettriche. L'uniformità di spessore è stata valutata quantitativamente come la deviazione standard percentuale delle misure di spessore per un singolo provino. Un valore accettabile per la deviazione standard può considerarsi circa il 2-3 %. In tabella 4 si evince come la deviazione standard dello spessore medio ottenuta da tutti i provini realizzati con la polvere micrometrica NT sia inferiore 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.

Tabella 4. Densità relativa e spessore medio dei campioni sinterizzati di polvere commerciale NT

Campione	Densità Relativa [%]	Spessore medio [mm]	DEV. ST. dello spessore medio [mm]
NT - SSS			
950 °C	97.8	4.53	0.03 (0.6%)
1100 °C	94.8	4.39	0.04 (1.0%)
1150 °C	97.6	4.57	0.09 (1.9%)
1200 °C	97.2	4.60	0.02 (0.4%)
NT - TSS			
800-750 °C / 15h	89.8	4.87	0.06 (1.1%)
850-800 °C / 5h	94.9	4.56	0.05 (1.1%)
850-800 °C / 10h	98.0	3.95	0.02 (0.4%)
850-800 °C / 15h	98.5	4.77	0.02 (0.4%)
1050-1000 °C / 5h	98.0	3.93	0.04 (0.9%)

Morfologia e microstruttura

L'analisi SEM ha permesso inoltre di osservare l'effetto del ciclo TSS sulla microstruttura dei campioni sinterizzati.

I campioni sono stati osservati in superficie, tal quali o dopo essere stati inglobati e lucidati, in base alla dimensione dei grani. E' stato utilizzato il rivelatore degli elettroni secondari allo scopo di raccogliere informazioni dettagliate sulla morfologia superficiale.

Nella tabella 5 sono riassunti i campioni di ZnO osservati al SEM, ottenuti a partire da polvere submicrometrica commerciale. 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 950 °C e poi, dopo mezz'ora di stasi, raffreddato fino a temperatura ambiente.
- Campione 2: è stato sottoposto a processo di sinterizzazione in due stadi successivi, cioè il verde è stato portato fino a 850 °C (T_1), poi senza alcuna stasi è stato raffreddato velocemente fino a 800 °C (T_2), tenuto a questa temperatura per 15 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 3: è stato sinterizzato con lo stesso ciclo termico del campione 3, ma con una stasi di 10 ore alla temperatura T_2 .
- Campione 4: è stato portato alla temperatura di 850 °C e subito raffreddato senza alcuna stasi.

Tabella 5 Campioni di ZnO caratterizzati al SEM

Campione	Processo	Temperatura [°C]	Durata [ore]
1	SSS	950	0.5
2	TSS	850 (T_1) + 800 (T_2)	15
3	TSS	850 (T_1) + 800 (T_2)	10
4	t0	850	-

Il campione 1, dopo essere stato sinterizzato, è stato inglobato e lucidato per rendere più facilmente distinguibili i grani. È stato, quindi, successivamente sglobato e dorato per acquisire le micrografie in condizioni di alto vuoto ed utilizzando il rivelatore degli elettroni secondari. Due tipiche micrografie, una di insieme e una di dettaglio, sono riportate in figura 7. È ancora presente una porosità residua, uniformemente distribuita sulla superficie del campione, e i grani risultano cresciuti fino a dimensioni comprese tra 1.5 e 3 μm . Il processo di sinterizzazione convenzionale a singolo stadio ha determinato un considerevole incremento della dimensione dei grani di ZnO rispetto alla polvere commerciale di partenza.

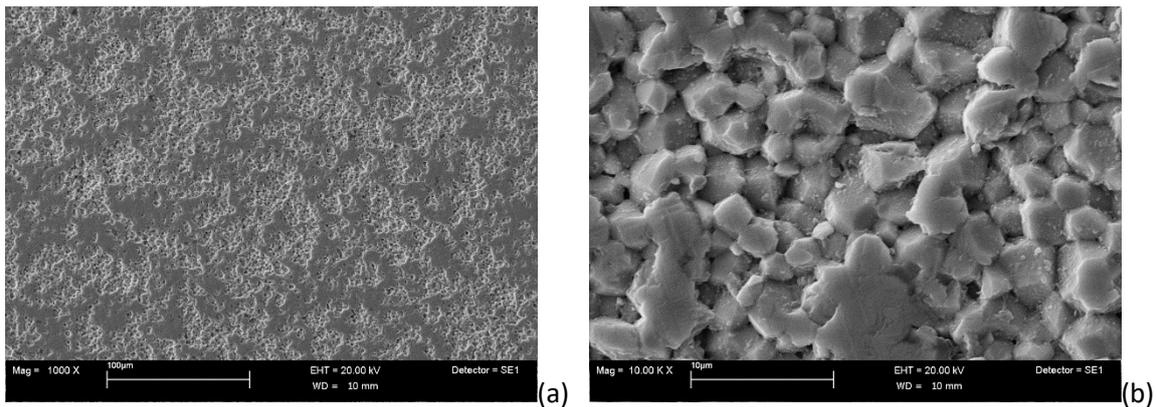


Figura 7. Micrografie di insieme (a) e di dettaglio (b) della superficie del campione 1 (SSS, 950 °C, 0.5 ore)

Il campione 2 è stato osservato nelle stesse condizioni e ha mostrato grani di dimensioni confrontabili con quelli ottenuti nel processo SSS. Due tipiche micrografie, una di insieme e una di dettaglio, sono riportate in figura 8. È presente anche in questo caso una porosità residua e i grani mostrano dimensioni comprese tra 1 e 2.5 µm.

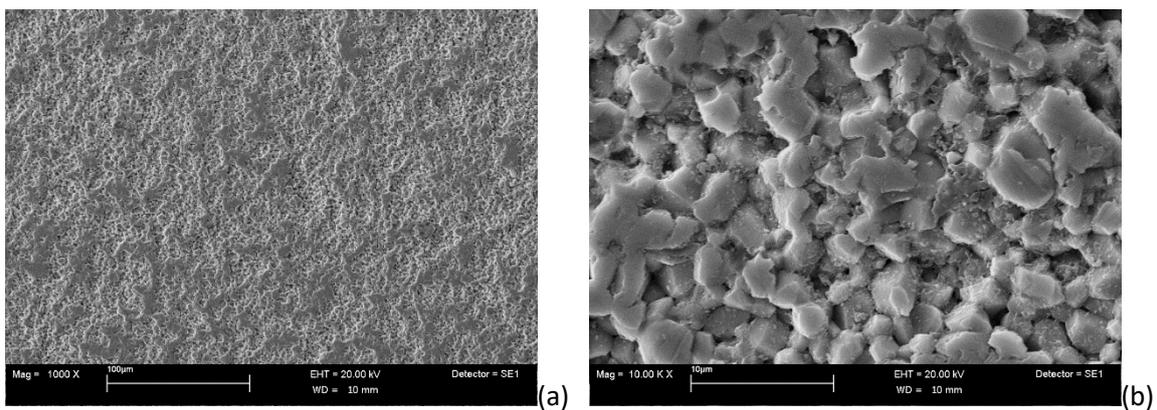


Figura 8. Micrografie di insieme (a) e di dettaglio (b) della superficie del campione 2 (TSS, 850-800 °C, 15 ore)

L'osservazione di un accrescimento dei grani molto simile, sia dopo il processo SSS che TSS, evidenzia come, oltre alla temperatura inferiore rispetto al processo convenzionale, anche il tempo di stasi alla temperatura T_2 sia un fattore cruciale da considerare per ottenere una morfologia più fine. A questo proposito è stato sinterizzato ed osservato il campione 3, sottoposto ad una permanenza alla temperatura T_2 di 10 ore invece di 15. Il campione è stato osservato in superficie tal quale, dopo essere stato metallizzato. Due tipiche micrografie, una di insieme e una di dettaglio, sono riportate in figura 9. Si osserva in questo caso come la riduzione della stasi abbia determinato un drastico cambiamento di morfologia e microstruttura. La superficie del campione mostra una limitazione della crescita dei grani considerevole con dimensioni che rimangono submicrometriche (200-250 nm), solo circa raddoppiate rispetto alla polvere commerciale di partenza, ma dieci volte inferiori rispetto a quelle ottenute dal processo SSS convenzionale.

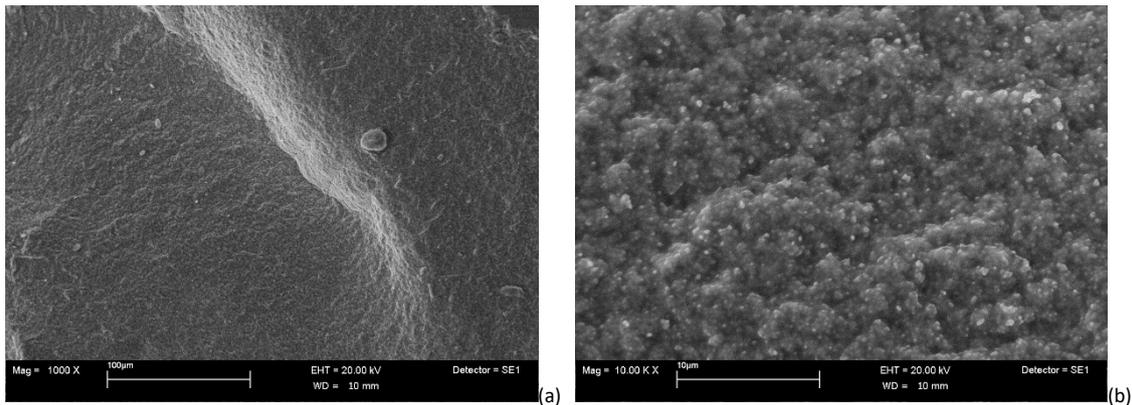


Figura 9. Micrografie di insieme (a) e di dettaglio (b) della superficie del campione 3 (TSS, 850-800 °C, 10 ore)

Infine, il campione 4, portato alla temperatura iniziale del processo di sinterizzazione a due stadi (850 °C) ma non sottoposto a stasi, è stato osservato sulla superficie, dopo metallizzazione con oro, in condizioni di alto vuoto ed utilizzando il rivelatore degli elettroni secondari. Due tipiche micrografie, una di insieme e una di dettaglio, sono riportate in figura 10.

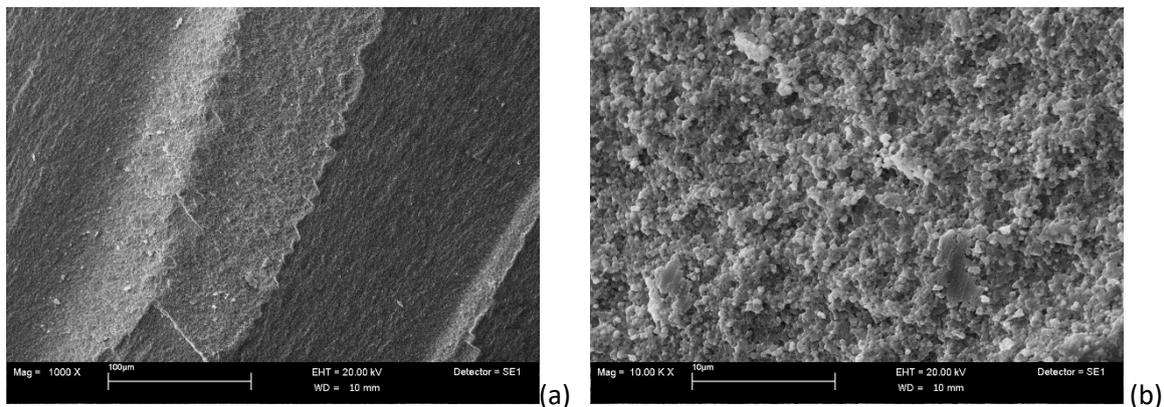


Figura 10. Micrografie di insieme (a) e di dettaglio (b) della superficie del campione 4 (850 °C, t₀)

L'osservazione del campione 4 conferma come il processo TSS con tempi limitati a 10 ore (campione 3) abbia consentito un totale blocco della crescita dei grani.

Confrontando micrografie a più alto ingrandimento, emerge ancora più chiaramente il cambiamento di morfologia e microstruttura dello ZnO, ottenuto con il processo a due stadi successivi rispetto a quello convenzionale (figura 11).

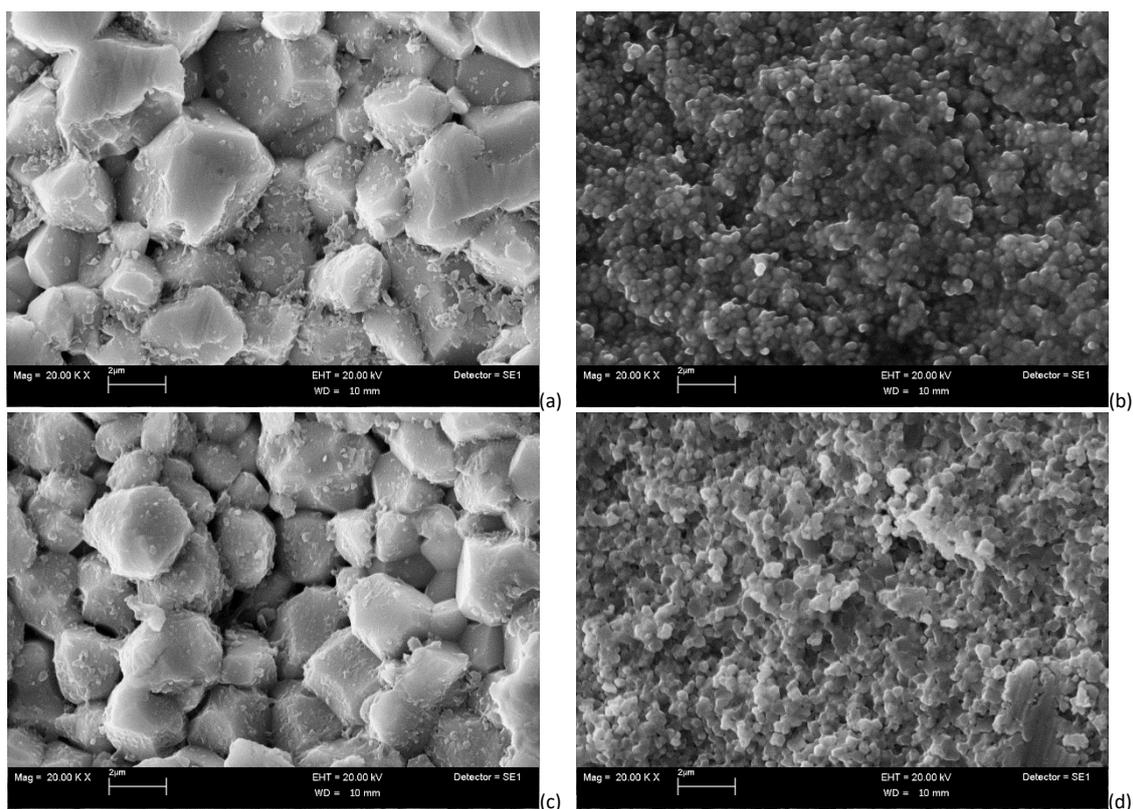


Figura 11. Dimensione grani dopo processo SSS (a), TSS a 10 ore (b), TSS a 15 ore (c), t0 (d)

Si può concludere, quindi che scegliendo opportunamente i parametri del processo a due stadi successivi, si riesce a bloccare quasi completamente l'accrescimento dei grani rispetto al processo convenzionale, ottenendo addirittura una densificazione del materiale maggiore, con l'ulteriore vantaggio di lavorare ad una temperatura inferiore anche se per tempi più lunghi (tabella 6).

Tabella 6. Confronto dei processi a uno e due stadi

Parametri di processo	SSS	TSS
Temperatura [°C]	950	850(T ₁)/800 (T ₂)
Durata [ore]	0.5	10
Densità relativa [%]	97.7	99.4
Dimensione grani [µm]	1.5-3	0.2-0.25

3.2 Campioni di ZnO da polvere di sintesi

I due lotti di polvere di sintesi ricevuti (lotto A e lotto B) hanno consentito di ricavare provini mediante il processo di pressatura utilizzato per la polvere commerciale di ZnO.

I provini di ZnO sono quindi stati ottenuti mediante pressatura uniassiale a 100 MPa e, in alcuni casi, successiva pressatura isostatica a freddo a 150 MPa.

In particolare, il secondo lotto ha presentato qualche difficoltà nella fase di pressatura uniassiale. Per via di questo limite in alcuni casi il successivo passaggio in pressa isostatica è stato evitato e si è preferito aumentare la pressione unidirezionale durante la sola pressatura uniassiale. I risultati ottenuti in termini di incremento di densità relativa in sinterizzato non sono stati rilevanti.

L'effetto delle condizioni di processo testate per la fabbricazione dei provini ceramici a partire dalla nanopolvere di sintesi è stato valutato mediante la misura della densità anche in relazione ai valori della perdita di massa e del ritiro lineare. I valori percentuali, misurati nelle condizioni di pressatura e sinterizzazione più significative, sono riportati in tabella 7.

Tabella 7. Densità relativa DR, perdita di massa e ritiro lineare dei campioni di polvere di sintesi (Lotto A e B)

SSS (uniax: 100 MPa)	Densità Relativa [%]			Perdita di massa [%]		Ritiro lineare [%]	
	20	950	1100	950	1100	950	1100
SA	50.8	88.9	93.0	5.9	6.5	18.5	20.1
SAR	47.5	85.9	91.3	8.9	15.0	20.5	23.9
SB1	38.5		89.5		3.8		24.3
SB2	38.9		89.9		3.8		25.2
SBR	32.4		89.6		3.4		29.7

Sinterizzazione a singolo stadio (SSS)

I campioni denominati SA e SAR, ottenuti con il primo lotto (lotto A) di polveri di sintesi, sono stati sinterizzati mediante processo a singolo stadio. La temperatura individuata come ottimale (950 °C) per i campioni realizzati con la polvere di ZnO commerciale non ha consentito di raggiungere il livello di densità relativa desiderato ($\geq 90\%$), come si evince dalla tabella 6. Si è quindi proceduto ad una sinterizzazione alla temperatura di 1100 °C, che ha fornito valori di densità accettabili. Per contro, si riscontra un eccessivo valore di perdita di massa, non imputabile al contenuto di umidità della polvere, in quanto la polvere è stata preventivamente essiccata in stufa a 110 °C. Analogamente, si è proceduto alla sinterizzazione a 1100 °C anche dei provini ottenuti col secondo lotto di polvere di sintesi (lotto B). I valori della densità in sinterizzato sono al limite del target minimo di progetto, e si riscontrano valori di perdita di massa decisamente più bassi rispetto al primo lotto ($<4\%$), anche se ancora superiori rispetto a quelli riscontrati per la polvere commerciale.

Il differente comportamento sia in formatura che in sinterizzazione delle polveri di sintesi rispetto a quella commerciale lascia ipotizzare la necessità di ulteriori affinamenti della metodologia di sintesi. Nonostante questo, si è ritenuto di interesse per il progetto acquisire risultati preliminari della sinterizzazione a uno stadio verificando le proprietà elettriche dei campioni ottenuti con le diverse tipologie di polveri sintetizzate di ZnO, e si è pertanto proceduto alla realizzazione di provini da testare all'interno del dimostratore piroelettrico, come riportato nel report sull'attività del WP2 nel terzo anno di ricerca.

Non si è invece proceduto con la sinterizzazione a due stadi, in quanto la realizzazione di questo processo è subordinata alla messa a punto del processo ad uno stadio, senza evidenziare problematiche intrinseche in formatura e densificazione, che possono penalizzare l'ottenimento di un materiale che soddisfi pienamente i requisiti richiesti.

Morfologia e microstruttura

Il campione SA è stato osservato in superficie, dopo essere stato metallizzato con oro, in condizioni di alto vuoto ed utilizzando il rivelatore degli elettroni secondari. L'osservazione al SEM evidenzia una morfologia

disomogenea, con grani diversi nella zona centrale e in quella di bordo. Due tipiche micrografie di entrambe le zone, una di insieme e una di dettaglio, sono riportate in figura 12.

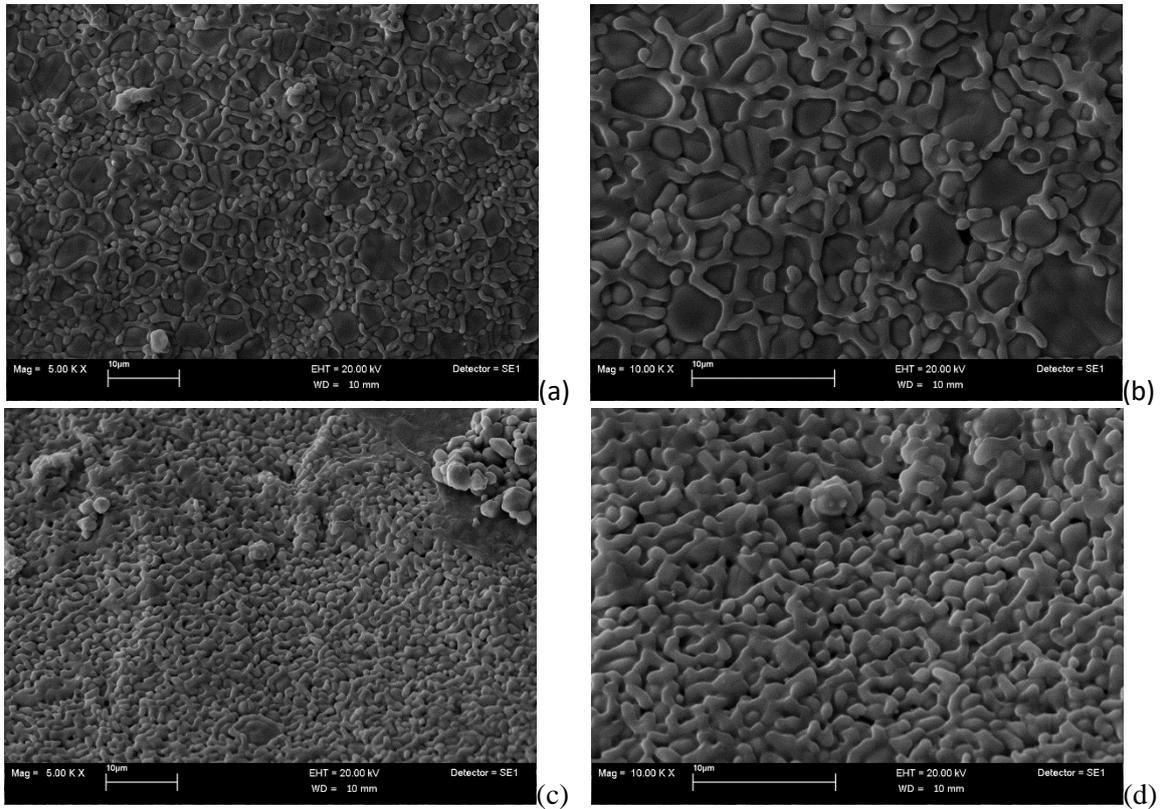


Figura 12. Micrografie di insieme e di dettaglio della superficie del campione SA nella zona centrale (a,b) e di bordo (c,d) (SSS, 1100 °C, 0.5 ore)

La zona centrale mostra grani di dimensioni fino a circa 5 µm circondati da una fase costituita da grani più piccoli non ancora completamente formati; mentre la zona di bordo evidenzia grani di dimensioni submicrometriche non completamente sfaccettati. Confrontando micrografie a più alto ingrandimento, emerge ancora più chiaramente la differenza di morfologia e come le particelle presenti nella zona di bordo siano molto simili a quelle che circondano i grani di dimensione maggiore presenti nella zona centrale della superficie del campione (figura 13).

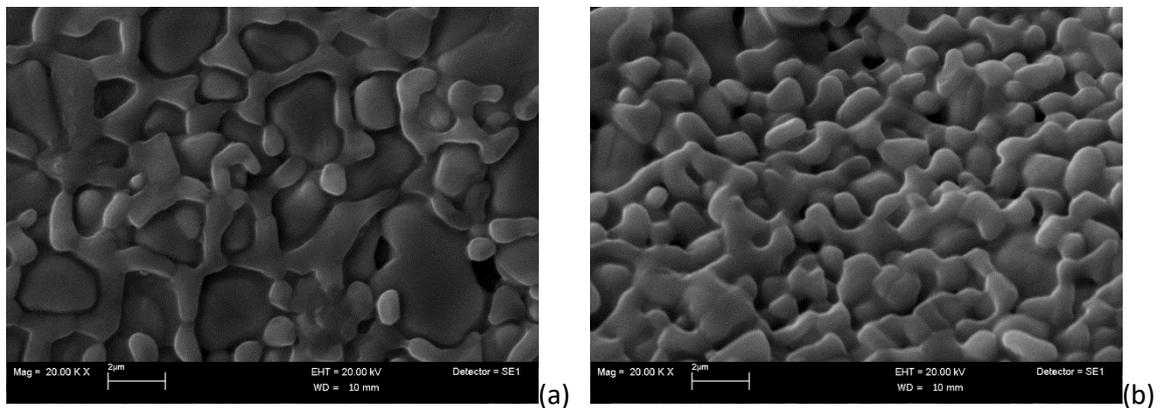


Figura 13. Morfologia dei grani del campione SA nella zona centrale (a) e di bordo (b)

4 Formatura dei ceramici mediante tecniche di *additive manufacturing*

Già da circa un decennio le tecniche di additive manufacturing sono di interesse per un numero sempre crescente di applicazioni. Fra queste, la formatura dei ceramici avanzati rappresenta un settore su cui si sta investendo molto nell'ambito della stampa 3D, in quanto consentirebbe di semplificare molto il processo di lavorazione dei componenti ceramici e quindi renderli economicamente accessibili ad un mercato più ampio dell'odierno [17-20].

Una delle tecnologie di stampa 3D che si sta studiando per la formatura dei ceramici è la Digital Light Processing (DLP). L'idea, alla base di questa ricerca preliminare, è quella di utilizzare questa tecnica per la realizzazione di dischetti di ZnO di spessore molto sottile (ca. 2 mm) per impiegarli nei dispositivi piroelettrici prototipali. Da letteratura [21], infatti, si è evidenziato come l'incremento dell'area superficiale, parallelamente con la diminuzione dello spessore, dei componenti piroelettrici aumenti indirettamente l'efficienza della produzione di corrente piroelettrica.

Mediante il processo di pressatura e sinterizzazione, non è facilmente ottenibile un campione cilindrico di spessore pari a ca. 2 mm. Il campione, infatti necessiterebbe di delicate e onerose operazioni di rettifica per poter diminuire il suo spessore fino al valore desiderato. Un modo per ottenere direttamente in formatura un provino dello spessore desiderato è l'utilizzo di una stampante che si basa sulla tecnica DLP, anche in considerazione della consistente riduzione del volume (quindi dimensionale, pari a circa un 30%) a cui è soggetto l'oggetto stampato a seguito dell'eliminazione della resina tramite trattamento termico e alla successiva sinterizzazione.

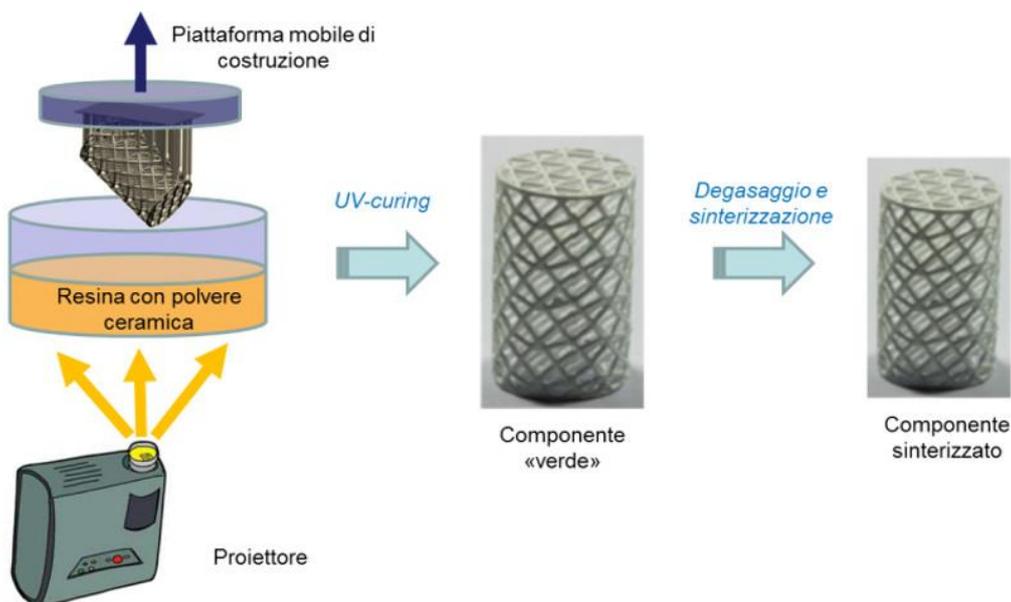


Figura 14. Schematizzazione del processo di fabbricazione di un componente ceramico mediante tecnica DLP

La luce (UV-Vis) di un proiettore viene impiegata per polimerizzare selettivamente la resina fotosensibile contenuta in una vaschetta (fig. 14). I monomeri liquidi, contenuti nella vaschetta, quando esposti alla luce

reticolano selettivamente solo nell'area illuminata, e grazie alla configurazione della stampante, l'oggetto in corso di stampa rimane adeso al piano di costruzione.

La piastra di costruzione si muove verticalmente verso l'alto (configurazione della stampante bottom up) di pochi decimi di millimetro per ogni strato da polimerizzare e il polimero liquido che di volta in volta riempie il volume liberato dall'innalzamento del piano di costruzione è di nuovo esposto alla luce. Il processo si ripete finché il l'oggetto non è terminato, permettendo la costruzione dell'oggetto a partire da sezioni successive (cosiddetto slicing).

Caricando la resina fotosensibile con polvere ceramica desiderata (in questo caso ZnO) è possibile ottenere un componente verde, formato dalla polvere ceramica e dalla resina termoindurente che funge da matrice. La frazione polimerica viene rimossa mediante un trattamento termico di debinding. Il componente viene infine consolidato mediante sinterizzazione ad alta temperatura, come nel processo di produzione standard dei materiali ceramici avanzati. Come anticipato, a seguito di questi due processi termici il pezzo subisce un ritiro dimensionale, che va compensato prima della fase di stampa.

Le materie prime convenzionali reperibili commercialmente sono resine fotosensibili per la produzione di oggetti polimerici. ENEA sta già da alcuni anni sviluppando slurry ceramici fotosensibili, non disponibili sul mercato, per la stampa di materiali ceramici avanzati.

Nell'ambito di questo progetto di ricerca, si è studiato uno slurry costituito da una miscela di monomeri mono e difunzionali a base acrilica, un opportuno fotoiniziatore (*TPO, Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide*), un adeguato disperdente, il *Disperbyk 145*, individuato partendo da un ventaglio di sei composti, e la polvere commerciale di ZnO utilizzata per la messa a punto del processo ceramico tradizionale.

È stato effettuato uno studio preliminare per identificare il disperdente più idoneo al sistema resina-polvere ceramica, considerando il suo effetto sulla reologia del sistema, in particolare sulla viscosità della sospensione ceramica, partendo da un contenuto solido non elevato, ma significativo per la ricerca.

Si è pertanto utilizzato il reometro a disposizione presso il laboratorio ENEA di Faenza (*Malvern rheometer, KINEXUS PRO+*), visibile in figura 15. La geometria utilizzata è una geometria di tipo piatto-cono, diametro 40 mm e la misura è stata condotta a 25 °C. Per l'acquisizione dei dati reologici si è applicata una procedura convenzionale costituita da una deformazione ad elevato shear rate (500 s⁻¹) denominata "pre shear interval", seguita da una rampa in shear rate da 0 a 500 s⁻¹ in un tempo di 2 minuti. La deformazione iniziale favorisce l'eliminazione di eventuali strutture reologiche all'interno del materiale da caratterizzare, che impedirebbero un confronto tra i materiali a parità di condizioni. La rampa successiva, invece, permette l'acquisizione dei dati viscosimetrici dei materiali alle stesse condizioni iniziali.

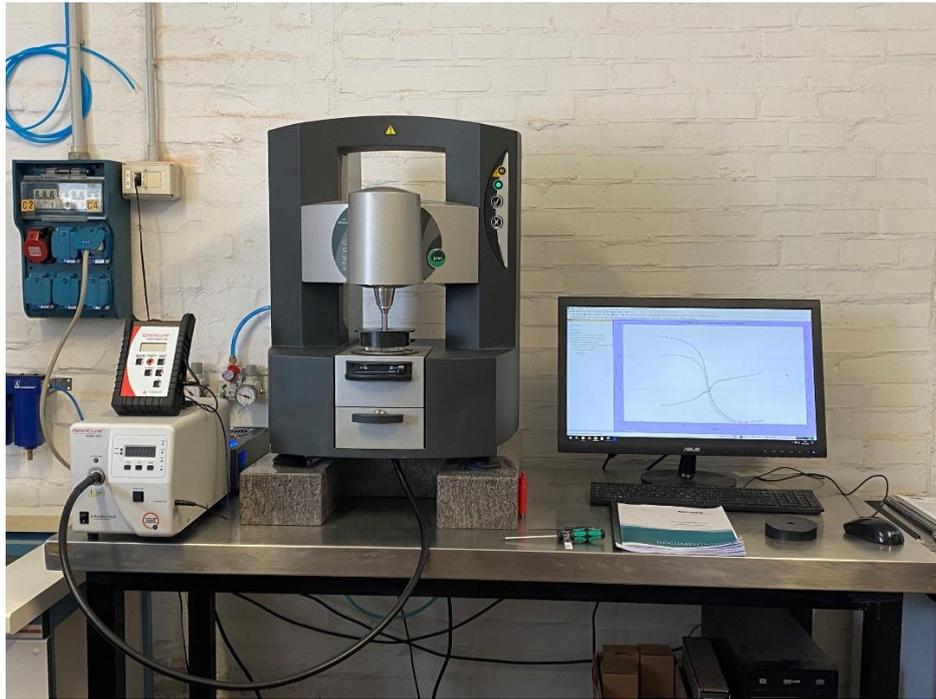


Figura 15. Reometro KINEXUS PRO+ (Malvern) per la misura delle proprietà reologiche degli slurry fotosensibili

In figura 16 Si possono osservare le curve viscosimetriche di alcune sospensioni fotosensibili realizzate mediante additivazione ad una miscela fotopolimerica dello stesso contenuto solido di polvere di ZnO (15 % vol) e di diversi disperdenti, tutti in quantità pari al 2% wt rispetto alla polvere ceramica. Il confronto si effettua fra lo *slurry* senza disperdente e quelli con i diversi disperdenti. I disperdenti testati sono i seguenti:

- *Disperbyk 105*
- *Disperbyk 108*
- *Disperbyk 111*
- *Disperbyk 145*
- *Hypermer KD2*
- *Hypermer KD9*

Le sospensioni ottenute con *Disperbyk 105* e *Hypermer KD9* presentano scarsa fluidità pertanto sono state escluse dal grafico in figura 16. Le altre curve viscosimetriche sono decrescenti all'aumentare dello shear rate, in conformità con il comportamento "shear thinning" tipico delle sospensioni ceramiche non concentrate.

Rispetto la curva ottenuta da materiale senza dispendente, i disperdenti che hanno un effetto maggiore sulla fluidificazione dello slurry sono *B-111* e *B-145*. Si osserva, infatti, come la viscosità sia minore in tutto l'intervallo di shear rate considerato. In particolare, considerando i valori di viscosità a 100 s⁻¹, la viscosità delle sospensioni additivate con i suddetti disperdenti è minore di circa un ordine di grandezza rispetto a quella della sospensione senza disperdente.

Partendo quindi da questi preliminari dati di viscosità, si può ipotizzare di proseguire l'attività di ricerca utilizzando i disperdenti individuati ed aumentando il contenuto solido fino a valori idonei alla stampa di campioni che non presentino eccessivi ritiri in sinterizzazione.

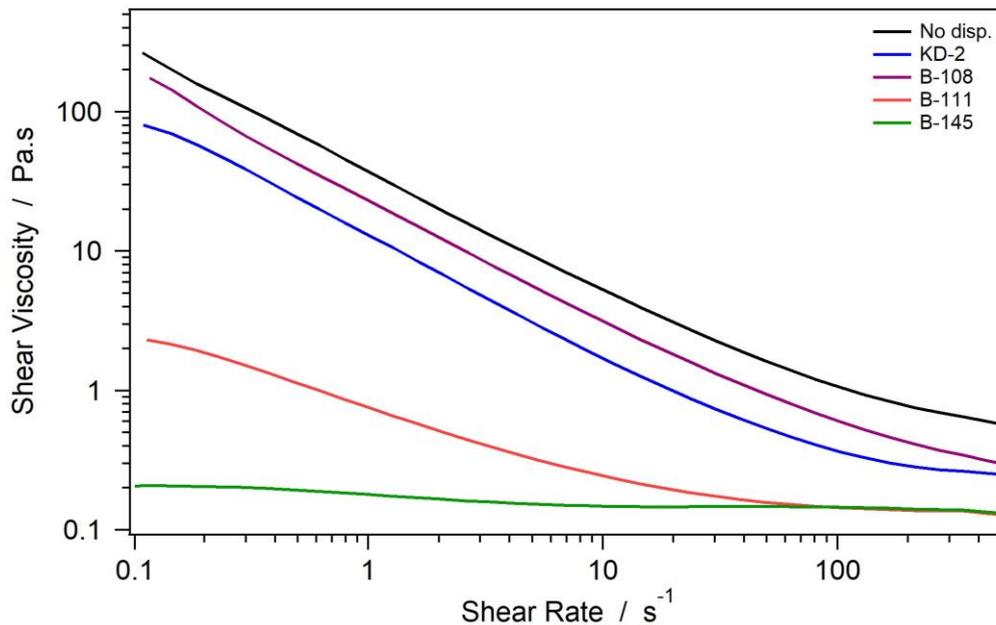


Figura 16. Curve viscosità vs shear rate di sospensioni ceramiche fotosensibili additivate con diverse tipologie di disperdenti.

Tra le caratterizzazioni reologiche necessarie per la messa a punto di uno *slurry* fotosensibile caricato con un adeguato contenuto solido di polvere ceramica, sono necessari test in oscillatorio mentre il composto è irraggiato tramite lampada UV-Vis. Queste misure permettono di studiare il comportamento reologico dello *slurry* durante la polimerizzazione. In particolare, è stato possibile misurare le variazioni del modulo elastico G' in funzione del tempo di esposizione alla radiazione polimerizzante.

Il kit con lampada UV-Vis per lo studio di resine polimeriche, acquistato nell'ambito dei WP1 e WP2, consente infatti di irradiare il campione durante l'analisi reologica, con luce UV-Vis che attiva la polimerizzazione. La lampada a vapori di mercurio ha potenza 200 W, capace di un'irradianza di 30 W/cm² compresa tra 320 e 500 nm. Questo sistema di irraggiamento UV-Vis è completo di un radiometro di calibrazione che consente di regolare l'irradianza della lampada (fig. 17). Il tutto è stato interfacciato con il software del reometro Malvern, così da poter esser facilmente controllato durante l'analisi reologica.

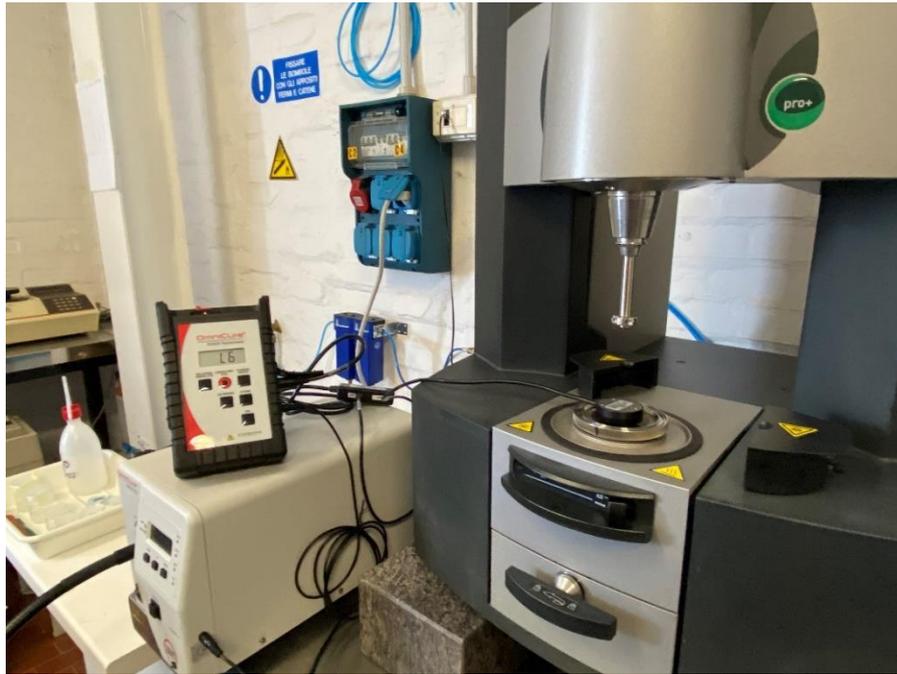


Figura 17. Particolare del radiometro di calibrazione montato, che consente la regolazione dell'irradianza della lampada UV-Vis.

Il setup in modalità piatti paralleli, utilizzato nel reometro per questa tipologia di indagini consiste in un piatto inferiore in quarzo attraverso cui la luce raggiunge il campione. La geometria superiore, piatta da 8 mm è di tipo *disposable*, così da poterla facilmente rimuovere dal reometro una volta che il campione è reticolato (fig. 18).



Figura 18. Particolare del kit con lampada UV-Vis, in cui si vede il piatto inferiore in quarzo e la geometria superiore.

In figura 19 È riportato il grafico delle curve reologiche ottenute mediante procedura “Single frequency” a 1Hz e a deformazione costante a 0.01%, utilizzando una resina caricata con un quantitativo molto elevato di polvere ceramica (circa 38 % in volume).

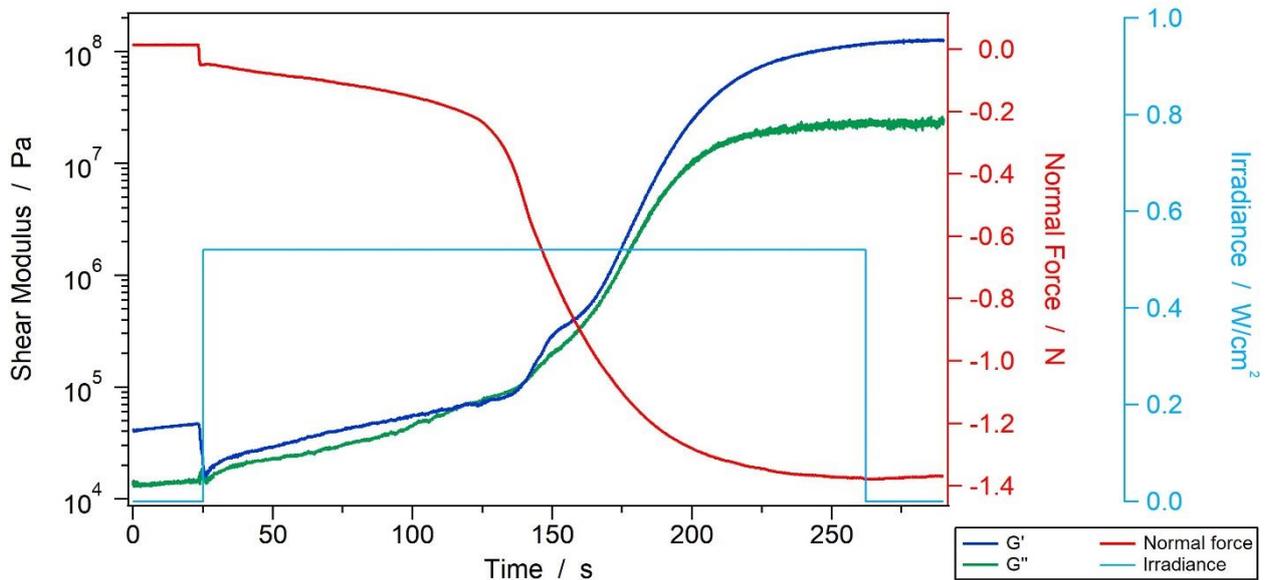


Figura 19. Andamento dell'Elastic shear modulus (G') e del Viscous shear modulus (G'') di sospensioni ceramiche fotosensibili in funzione del tempo in fase di reticolazione tramite irraggiamento con luce UV-Vis. La linea azzurra riporta l'irradianza della lampada. In rosso è riportata la forza normale.

Come si può osservare, i valori dei moduli G' e G'' sono già molto elevati prima dell'accensione della lampada (es. $G' = 2 \times 10^4$ Pa). L'accensione della lampada UV dopo 25 s innesca la polimerizzazione ed entrambi i moduli aumentano fino a 10^8 Pa dopo 240 s di irraggiamento, tempo necessario per raggiungere il grado massimo di cross linking della resina. La polimerizzazione procede lentamente per circa 120 s dall'accensione, dopo di che si osserva un'accelerazione nella reticolazione della resina.

Il grafico della forza normale è negativo, e questo indica un ritiro del materiale in maniera correlata al grado di polimerizzazione del materiale.

Gli *slurry* preparati additivando un adeguato contenuto di polvere di ZnO ad una resina fotosensibile a base di monomeri acrilici hanno dimostrato proprietà reologiche compatibili con la tecnica di stampa DLP, per la eventuale realizzazione di dischi ceramici a spessore sottile da inserire nei dimostratori piroelettrici.

5 Conclusioni

Nel corso del terzo anno di attività sono stati messi a punto, a partire sia da polvere commerciale che di sintesi, i processi di formatura e sinterizzazione per la fabbricazione di campioni ceramici di ZnO idonei alla loro applicazione in dispositivi piroelettrici. Entrambe le polveri hanno mostrato risultati interessanti e promettenti.

Analogamente a quanto fatto per il solfuro di zinco nel secondo anno di progetto, si è messo a punto non solo il processo di sinterizzazione tradizionale ad uno stadio, ma anche il processo *Two Step Sintering*, che prevede due stadi successivi di sinterizzazione. La validazione del processo di sinterizzazione a due stadi è stata condotta sulla polvere commerciale, i cui principali risultati sono stati i seguenti:

- Densificazione significativa: è stata ottenuta una densità pari a circa il 98%, di gran lunga superiore ai requisiti imposti dal progetto (90%), sia con il processo convenzionale a singolo stadio che con quello a due stadi.
- Uniformità di spessore elevata: si sono osservati valori molto bassi, di poco superiori all'1% solo in pochi casi, soddisfacendo pienamente il limite del 3% imposto dal progetto. Tale risultato è confermato anche dai valori contenuti di ritiro lineare ed è cruciale in quanto dall'uniformità dello spessore dipende il parallelismo dei componenti necessario per la corretta misura delle proprietà elettriche del ceramico.
- Validità e ripetibilità del processo: la sinterizzazione a due stadi è stata validata ed è risultata ripetibile anche in riferimento ai valori molto bassi di perdita di massa ($\leq 1\%$).
- Crescita dei grani limitata: selezionando opportunamente i tempi di sinterizzazione del processo a due stadi si è riusciti ad ostacolare completamente l'accrescimento dei grani ottenendo una morfologia molto più fine rispetto a quella osservata nel caso del processo convenzionale a singolo stadio, in particolare submicrometrica, e quindi abbondantemente inferiore rispetto ai target di progetto (5 μm).

In conclusione, quindi, il processo a due stadi offre il vantaggio di ridurre la temperatura di sinterizzazione rispetto al processo a singolo stadio, mantenere densità confrontabili e limitare/impedire la crescita dei grani. La temperatura massima di sinterizzazione nel processo ad uno stadio e a due stadi è rispettivamente di 950 °C e 850 °C, nettamente inferiore a quella prevista da progetto (1150 °C).

È stata, inoltre, verificata la possibilità di preparare *slurry* fotosensibili caricati con polvere ceramica di ZnO, con adeguate proprietà reologiche per l'utilizzo all'interno di una stampante 3D basata sulla tecnica di *additive manufacturing* chiamata *Digital Light Processing* (DLP). Questo metodo di formatura innovativo è idoneo per la produzione provini di spessore sottile senza necessità di ulteriori lavorazioni di finitura in sinterizzato.

Anche per lo ZnO, i risultati ottenuti sono molto promettenti e hanno consentito 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.

6 Riferimenti bibliografici

- [1] Whiffen R. K., Mirabile Gattia D., Montone A., Pietrelli L., Pilloni L., 2021. Low temperature "green" synthesis of ZnO wurtzite nanoparticles: tailoring the process for effective production yield, Poster Nanoinnovation 2021; www.nanoinnovation2021.eu/home/poster/MONTONE_Amelia.pdf.
- [2] <https://www.carbolite-gero.it/it/prodotti/fornaci-alta-temperatura/fornaci-tubolari-universali/tf-range/>.
- [3] Whiffen R.K., Salernitano E., Grilli S., Magnani G., Mazzanti F., Pilloni L., Montone A., 2020. ZnS wurtzite ceramic fabrication by a simple and cost-effective pressureless sintering method: a microstructure development overview, *Microscopie* 31(2), 49–53. doi.org/10.4081/microscopie.2020.9203.
- [4] Wicinski P., Wieclaw-Midor A., 2020. Slip casting of highly concentrated ZnO suspensions: Rheological studies, two-step sintering and resistivity measurements, *Ceramics International*, 46(12), 19896-19903. doi:10.1016/j.ceramint.2020.05.051.
- [5] Matizamhuka W.R., 2019. Fabrication of fine-grained functional ceramics by two-step sintering or Spark Plasma Sintering (SPS), in: *Design and Manufacturing*, IntechOpen, London, UK, 1–19. doi.org/10.5772/intechopen.86461.
- [6] Chu M.-Y., De Jonghe L.C., Lin M.K.F., Lin F.J.T., 1991. Precoarsening to improve microstructure and sintering of powder compacts, *J. Am. Ceram. Soc.* 74(11), 2902-2911. doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06861.x.
- [7] Chen I., Wang X., 2000. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth, *Nature*, 404(6774), 168-171. doi:10.1038/35004548.
- [8] Magnani G., Fabbri P., Leoni E., Salernitano E., Mazzanti F., 2021. New perspectives on zirconia composites as biomaterials, *J. Compos. Sci.* 5 (9) 1–16. doi.org/10.3390/jcs5090244.
- [9] Salernitano E., Grilli S., Mazzanti F., Fabbri P., Magnani G., 2022. Definition of the parameters for the densification of ceramics by two-step solid state sintering. *Open Ceramics*, 9. doi: 10.1016/j.oceram.2022.100242.
- [10] Schwarz S., Guillon O., 2013. Two step sintering of cubic yttria stabilized zirconia using Field Assisted Sintering Technique/Spark Plasma Sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 637–641. doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.10.002.
- [11] 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. doi:10.3844/ajassp.2010.1443.1448
- [12] Pan Y., Wang L., Li S., Ga, D., Han X., 2017. Preparation and characterization of co and Ga₂O₃-codoped ZnS and ZnSe bulk ceramics, *RSC Advances*, 7(80), 50928-50934. doi:10.1039/c7ra07354b].
- [13] Mazaheri M., Zahedi A. M., Sadrnezhad S. K., 2008. Two-step sintering of nanocrystalline ZnO compacts: Effect of temperature on densification and grain growth, *Journal of the American Ceramic Society*, 91(1), 56-63. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.02029.x.
- [14] Aimable A., Doubi H. G., Stuer M., Zhao Z., Bowen P., 2017. Synthesis and Sintering of ZnO Nanopowders, *Technologies* 2017, 5(2), 28. doi.org/10.3390/technologies5020028.
- [15] Hynes A. P., Doremus R. H., Siegel R. W., 2002. Sintering and characterization of nanophase zinc oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(8), 1979-1987. doi:10.1111/j.1151-2916.2002.tb00391.x.

- [16] Lee J. -, Jin C., Hong S. -, Hyun, S. -, 2018. Microstructure and density of sintered ZnO ceramics prepared by magnetic pulsed compaction. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018. doi:10.1155/2018/2514567.
- [17] SmarTech Markets Publishing. *Ceramics Additive Manufacturing Markets 2017-2028. An opportunity analysis and ten-year market forecast*; SmarTech Analysis: Crozet, VA, 2018. <https://www.smartechanalysis.com>.
- [18] SmarTech Analysis. *Ceramics Additive Manufacturing Production Markets: 2019-2030*. SmarTech Analysis: Crozet, VA, 2020. <http://www.smartechanalysis.com>.
- [19] Sun Y., Wang C., Zhao Z., 2019. ZTA Ceramic materials for DLP 3D printing. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019, 678, 012020. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/678/1/012020>.
- [20] Zhang X., Wu X., Shi J., 2020. Additive manufacturing of zirconia ceramics: a state-of-the-art review. *J. Mater. Res. Technol.*, 9, 9029–9048. doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.131.
- [21] Bowen C. R., Taylor J., LeBoulbar , E. Zabek D., Chauhan A., Vaish R., 2014. Pyroelectric materials and devices for energy harvesting applications, *Energy & Environmental Science*, 7, 3836-3856. doi.org/10.1039/C4EE01759E.