



Ricerca di Sistema elettrico

Studio preliminare di fattibilità di componenti
piroelettrici dei dimostratori.
Tecniche utilizzabili per la fabbricazione di tali
componenti.
Progettazione della strumentazione più idonea per la
misura di dispositivi piroelettrici

A. Montone, F. Mazzanti, F. Cognini, G. De Santis , S. Grilli, E. Salernitano

STUDIO PRELIMINARE DI FATTIBILITÀ DI COMPONENTI PIROELETTRICI DEI DIMOSTRATORI.

TECNICHE UTILIZZABILI PER LA FABBRICAZIONE DI TALI COMPONENTI.

PROGETTAZIONE DELLA STRUMENTAZIONE PIÙ IDONEA PER LA MISURA DI DISPOSITIVI PIROELETTRICI

A. Montone, F. Mazzanti, F. Cognini, G. De Santis , S. Grilli, E. Salernitano (ENEA)

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: "Materiali di frontiera per usi energetici"

Work package: WP2 - Sviluppo delle tecniche di formatura e interconnessione di microgeneratori termoelettrici e piroelettrici esplorativi

Linea di attività: LA 2.4 - Progettazione dei layout di fabbricazione

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia (ENEA)

Responsabile del Work package: Amelia Montone ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 STUDIO PRELIMINARE DI FATTIBILITÀ DI COMPONENTI PIROELETTRICI DEI DIMOSTRATORI.....	6
3 DEFINIZIONE DELLE CARATTERISTICHE DEI COMPONENTI CERAMICI DA INSERIRE ALL'INTERNO DEI DIMOSTRATORI PIROELETTRICI	10
4 TECNICHE DI FABBRICAZIONE DEI COMPONENTI CERAMICI	12
5 PREPARAZIONE DELLE POLVERI	13
6 FORMATURA	14
6.1 FORMATURA MEDIANTE PRESSATURA UNIASSIALE E ISOSTATICA A FREDDO	15
6.1.1 <i>Pressatura uniassiale</i>	15
6.1.2 <i>Pressatura isostatica a freddo</i>	15
6.2 FORMATURA A UMIDO	16
6.2.1 <i>Slip Casting e metodi correlati</i>	16
6.2.2 <i>Tape casting – deposizione su nastro continuo</i>	17
6.3 METODI DIRECT CASTING	17
6.4 FORMATURA ALLO STATO PLASTICO.....	18
6.4.1 <i>Estrusione</i>	18
6.4.2 <i>Injection molding</i>	18
6.5 ADDITIVE MANUFACTURING	19
7 DEGASAGGIO	19
8 SINTERIZZAZIONE	20
8.1 SINTERIZZAZIONE ALLO STATO SOLIDO	20
8.2 SINTERIZZAZIONE IN FASE LIQUIDA	21
8.3 SINTERIZZAZIONE CON LIMITAZIONE DELLA CRESCITA DEI GRANI: TWO STEP SINTERING (TSS).....	22
8.4 HOT PRESSING (HP)	23
8.5 HOT ISOSTATIC PRESSING (HIP)	23
8.6 SPARK PLASMA SINTERING (SPS)	23
8.7 SINTERIZZAZIONE IN ATMOSFERA	23
9 SET UP PER LA MISURA DI DISPOSITIVI PIROELETTRICI.....	23
9.1 CIRCUITO DI MISURA	24
9.2 METODOLOGIE PER LA REALIZZAZIONE DEI CICLI TERMICI	25
9.2.1 <i>Resistenze elettriche</i>	25
9.2.2 <i>Laser</i>	25
9.2.3 <i>Convezione forzata</i>	26
9.2.4 <i>Elementi Peltier</i>	27
9.3 CARATTERIZZAZIONE MEDIANTE SISTEMI DI MISURA INTEGRATI	27
10 CONCLUSIONI.....	28
11 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	29

Sommario

L'attività di ricerca del progetto sui piroelettrici prevede la realizzazione di prototipi di generatori piroelettrici con componenti ceramici a base wurtzite.

In questo primo anno di attività è stato effettuato uno studio preliminare di fattibilità di componenti piroceramici da inserire nei dimostratori che verranno sviluppati.

Sono state evidenziate le diverse tecniche utilizzabili per la fabbricazione di tali componenti, nell'ottica di poter effettuare uno scale up a livello industriale.

Verrà mostrata la progettazione della strumentazione più idonea per la misura di dispositivi piroelettrici per temperature fino a 300°C.

1 Introduzione

La rapida evoluzione dei microsistemi o micro sistemi elettro meccanici (*Micro Electro Mechanical Systems, MEMS*) nel mercato di grande consumo [1, 2, 3]: tra gli esempi più banali, gli *smartphone*, in cui sono presenti micro accelerometri e micro giroscopi, o tutti i microsensori *wireless* [4] ha portato ad una sempre maggiore richiesta di energia elettrica per i dispositivi elettronici compatti *low power*. Oggigiorno, le batterie sono la predominante fonte di energia elettrica per tali dispositivi, tuttavia esse sono ancora soggette a degradazione nel tempo e rappresentano un limite per la durata del sistema.

Di qui il crescente interesse negli ultimi anni in materiali e dispositivi che possano essere utilizzati come sensori o recuperatori di energia (*energy harvester*) [5].

Tra i meccanismi di funzionamento degli *energy harvester*, l'effetto piroelettrico costituisce un'opzione studiata ma ancora poco applicata. Infatti, il primo esempio di nanogeneratore piroelettrico su scala laboratorio risale al 2012 [6] e pochi sono ancora i lavori in letteratura dedicati a questo argomento [7-8].

I materiali piroelettrici presentano la spontanea capacità di generare temporaneamente un potenziale elettrico, nel momento stesso in cui siano scaldati o raffreddati [9-13].

La selezione del materiale piroelettrico più idoneo ad una data applicazione dipende dall'efficienza di conversione energetica. Una misura di tale efficienza è il "coefficiente piroelettrico". Tale valore viene utilizzato per quantificare la conversione energetica da energia termica ad energia elettrica. I materiali piezoelettrici (PZT) hanno il valore più elevato di coefficiente piroelettrico, motivo per il quale saranno in seguito presi in considerazione [14,15].

L'utilizzo di dispositivi piroelettrici sembra molto promettente ed in alcuni casi più vantaggioso dell'impiego di dispositivi termoelettrici: i dispositivi piroelettrici possono, infatti, raccogliere energia con una efficienza termodinamica di gran lunga maggiore [16] nel caso di sorgenti ad alta temperatura, e risultano più efficaci su piccola scala, dato che richiedono un gradiente termico temporale per funzionare e non spaziale, che risulterebbe di più difficile realizzazione su scala micro/nanometrica [13].

Nell'ambito dei sensori, l'effetto piroelettrico è in grado di produrre correnti dell'ordine dei nano ampere (nA), e questo chiaramente limita l'impiego dei materiali e generatori piroelettrici all'alimentazione di piccoli dispositivi elettronici [7, 16-20].

Del resto, lo sviluppo tecnologico, orientato sempre di più al *low-power*, ha dato vita a componenti elettronici in grado di funzionare con energie minime dell'ordine dei milliwatt, accumulandole per esempio tramite condensatori e convertendole in modo opportuno. In molti casi questo è sufficiente ad alimentare dispositivi portatili a microcontrollore, come sensori wireless e sistemi di monitoraggio remoti. Si comprende, quindi, come sia assolutamente da promuovere lo studio e sviluppo di dispositivi in grado di produrre anche piccole quantità di energia elettrica [8, 21].

Attualmente, sebbene siano già stati depositati alcuni brevetti, i generatori piroelettrici sono ancora ad un livello di ricerca di base e assolutamente lontani dalla prototipazione [7, 8, 22].

L'attività di ricerca di questo progetto sui piroelettrici prevede la realizzazione di prototipi di generatori piroelettrici con componenti ceramici a base wurtzite. Verrà esplorata nel corso del progetto la possibilità di ottenere prototipi di generatori piroelettrici con componenti piroceramici usando nanopolveri di wurtzite.

La realizzazione di generatori piroelettrici con componenti piroceramici permette svariate applicazioni ad esempio nel riutilizzo del calore di scarto generato da centrali elettriche e automobili, la possibilità di realizzare generatori piroelettrici elementari a basso costo può promuoverne la diffusione in diversi ambiti. Per promuoverne la diffusione, i componenti attivi, che sono sostanzialmente materiali ceramici, necessitano processi di fabbricazione di facile scalabilità industriale. Pertanto, sulla base delle specifiche

caratteristiche dei materiali piroelettrici, sono state definite le geometrie dei dispositivi, compatibili con i processi di fabbricazione dei materiali attivi.

E' stato inoltre predisposto il set-up per misure dei dispositivi piroelettrici al variare della temperatura fino a 300°C e della frequenza.

2 Studio preliminare di fattibilità di componenti piroelettrici dei dimostratori.

I materiali piroelettrici sono solidi anisotropi che presentano una polarizzazione spontanea e generano energia dalle fluttuazioni di temperatura (dT / dt), cioè quando il materiale viene riscaldato o raffreddato. Operano con alta efficienza termodinamica e molti di essi sono stabili fino a 1200 °C. Allo stesso modo dei materiali termoelettrici non richiedono ingombranti dissipatori di calore.

I materiali piroelettrici si dividono in:

ferroelettrici - piroelettrici artificiali (titanato di zirconato di piombo (PZT), $BaTiO_3$, $PbTiO_3$)

non ferroelettrici - Materiali con polarizzazione spontanea (ZnO, CdS e ZnS).

Possono essere utilizzati per raccogliere energia dai cambiamenti della temperatura ambientale presenti in natura e dai cambiamenti artificiali dovuti a gas esausti o convezione ed energia solare.

I materiali piroelettrici ad alte prestazioni dovrebbero essere basati su elementi comuni e non tossici: essenziali per un'applicazione praticabile su larga scala.

I piroelettrici non ferroelettrici come i materiali a base di wurtzite (ad es. AlN, GaN, CdS, ZnO, ZnS) non sono ampiamente utilizzati rispetto ai ferroelettrici.

Vantaggi della wurtzite rispetto ai ferroelettrici:

Rispetto ai ferroelettrici, la wurtzite presenta alcuni vantaggi:

- L'elevata stabilità chimica e termica ne consente l'utilizzo a temperature elevate nell'aria, mentre i ferroelettrici diventano inefficaci se riscaldati oltre la temperatura di Curie (T_C).
- Conducibilità termiche più elevate che consentono loro di reagire più rapidamente alle variazioni di temperatura ambiente.
- Materiali a basso costo, strutturalmente semplici, non tossici ed ecologici.

Bisognerà cercare di migliorare l'attuale bassa efficienza dei sistemi piroelettrici e migliorare intrinsecamente le proprietà piroelettriche dei materiali a base di wurtzite mediante ingegneria dei materiali.

Si utilizzeranno le nanopolveri come precursori ceramici, per ottenere un'alta densità a temperature più basse.

Quando i materiali piroelettrici vengono riscaldati o raffreddati, la polarizzazione totale nel momento di dipolo viene ridotta o aumentata, causando il flusso di corrente nel circuito noto come effetto piroelettrico.

La generazione di energia piroelettrica si può esprimere con i seguenti parametri:

Il coefficiente piroelettrico, p :

$$p = dQ / dT$$

Q - polarizzazione spontanea,

T - temperatura.

La corrente elettrica generata dall'effetto piroelettrico è data da:

$$i_p(t) = dQ / dt = pA dT / dt$$

Q - la carica indotta

p - il coefficiente piroelettrico del materiale

A - l'area della superficie dell'elettrodo collegata al materiale durante le misurazioni

dT / dt - la velocità di variazione della temperatura

Allo stato stazionario (dT / dt = 0), la polarizzazione spontanea è costante e porta a una carica su ciascuna superficie del materiale che attira le cariche libere.

Quando il materiale è soggetto a riscaldamento (dT / dt > 0) o raffreddamento (dT / dt < 0), le variazioni della carica superficiale provocano un flusso di elettroni e la generazione di una corrente elettrica.

Il coefficiente piroelettrico p è dato da:

$$p = \frac{I_p}{A \cdot \frac{dT}{dt}}$$
$$I_p = I_M \left(1 + \frac{R_s}{R_a} \right)$$

R_s e R_a sono rispettivamente la resistenza di dispersione del campione e la resistenza di ingresso dell'amplificatore.

Per la misura di p viene utilizzato il metodo statico o diretto: la temperatura del materiale viene modificata in una direzione (riscaldamento o raffreddamento) e viene misurata la carica prodotta (nA - μA). Il riscaldamento o il raffreddamento sono ragionevolmente lenti (ad es. 4 ° C / min), quindi il materiale presenta solo un piccolo gradiente di temperatura.

Il dispositivo per il recupero di energia piroelettrica (PEG) è costituito da un materiale piroelettrico inserito tra due elettrodi, un circuito elettrico progettato per raccogliere la tensione generata termicamente e un'unità di accumulo di energia.

Questo dispositivo genera tensione quando viene riscaldato ciclicamente come mostrato in Figura 1.

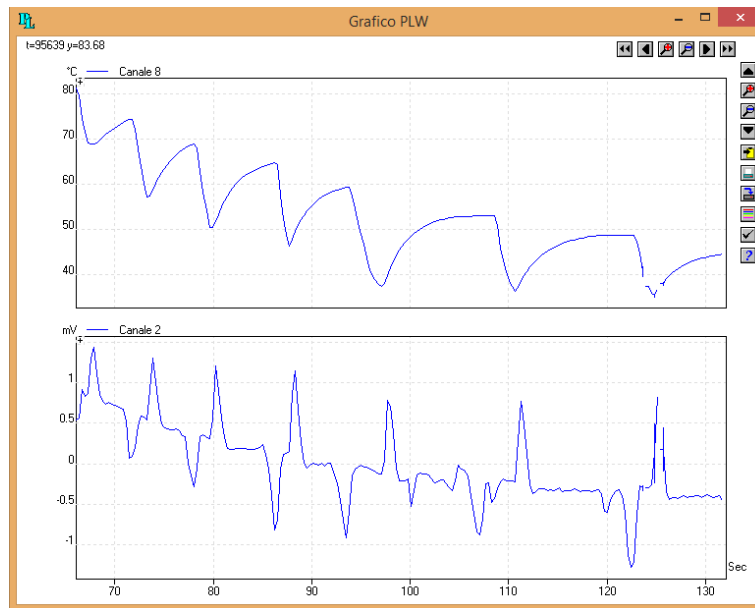


Figura 1. Cicli termici

Il modello di elemento piroelettrico è costituito da una sorgente di corrente per la corrente piroelettrica, un condensatore dielettrico per la carica e scarica adiabatica e un resistore per includere la corrente di dispersione.

Un semplice approccio all'utilizzo della raccolta di energia piroelettrica consiste nel collegare il materiale a un carico elettrico resistivo e sottoporlo a una variazione di temperatura: ciclo resistivo (vedi Fig 2.)

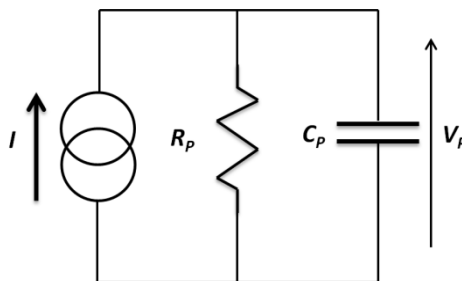


Figura 2. Ciclo resistivo

Si riporta dalla letteratura [23]. Un esempio di set-up di misure per un generatore piroelettrico PZT dove la fluttuazione di temperatura va da 50°C a 150°C.

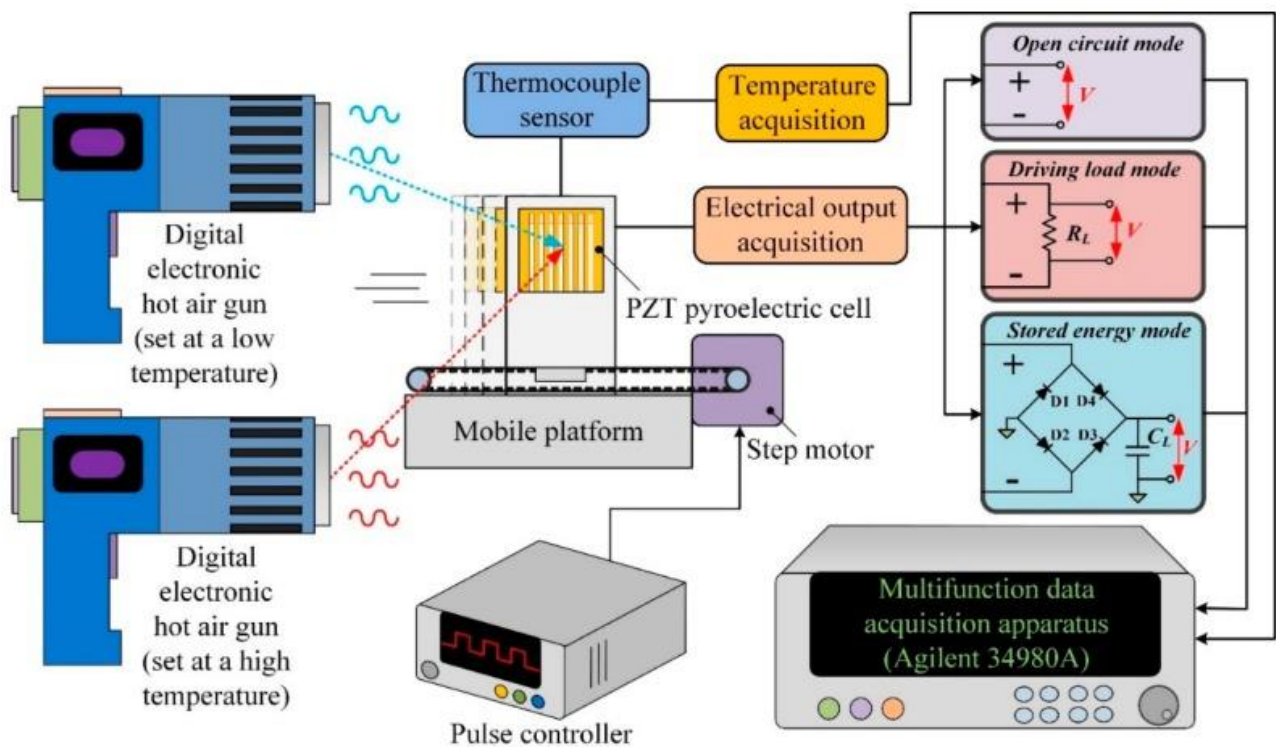


Figura 3. Sistema integrale di accoppiamento di misure termiche ed elettriche

Viene mostrato (fig. 3) un sistema integrale di accoppiamento di misure termiche ed elettriche per valutare le prestazioni delle celle PZT. L'impostazione della misurazione consiste in due fonti ad aria calda, una piattaforma mobile, un motore passo-passo, un sensore di termocoppia e la cella PZT. Due pistole ad aria calda con controllo elettronico digitale sono state utilizzate come fonti termiche per produrre fluttuazioni di temperatura che vanno da 50°C a 150°C . Inoltre, la piattaforma mobile azionata dal motore passo-passo controllato con un controller ad impulsi è stata utilizzata per produrre variazioni di temperatura temporali (dT/dt) durante diversi periodi di tempo. La maschera sulla piattaforma mobile è stata utilizzata per contenere le celle PZT lungo i bordi al fine di esporle completamente in aria. La distanza tra le pistole e la cella piroelettrica PZT è di circa 40 mm. La temperatura nella cella PZT è stata analizzata utilizzando sensori di termocoppia di tipo K (Chromel / Alumel), che erano collegati all'elettrodo inferiore vicino al centro della cella piroelettrica PZT per garantire un contatto termico fine. Le uscite di temperatura, corrente e tensione sono state misurate simultaneamente con un apparato di acquisizione dati controllato da computer [24] (Agilent 34980A, Santa Clara, California, USA). La carica generata dalle variazioni temporali di temperatura è stata immagazzinata in un condensatore C_L come dispositivo di memorizzazione utilizzando il circuito raddrizzatore a onda intera.

3 Definizione delle caratteristiche dei componenti ceramici da inserire all'interno dei dimostratori piroelettrici

In base al principio di funzionamento di un generatore piroelettrico elementare descritto nel paragrafo precedente, la configurazione più semplice risulta quella di un condensatore a facce piane e parallele, dove lo strato di materiale attivo (pireoelettrico) è frapposto tra due elettrodi (armature) come in figura 4 .

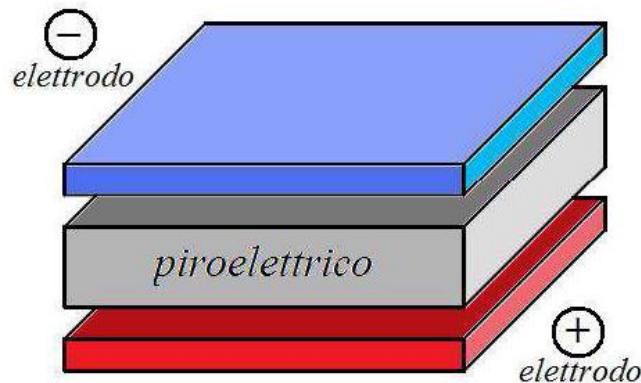


Figura 4. Schematizzazione della geometria di un generatore piroelettrico

La corrente erogata da questo generatore risulterà tanto maggiore quanto maggiori risulteranno l'area degli elettrodi, il coefficiente piroelettrico dello strato piroelettrico e la variazione di temperatura con il tempo (v. paragrafo precedente). Dal momento che il coefficiente piroelettrico è una caratteristica intrinseca del materiale e non dipende dallo spessore dello strato attivo [24], si considereranno componenti piroceramici bulk a spessori relativamente sottili, in quanto un basso spessore dello strato attivo può aumentare le fluttuazioni di temperatura nel materiale [10, 11], così da poter ottimizzare l'efficienza dell'effetto piroelettrico.

I materiali ceramici individuati come materiali attivi piroelettrici all'interno dell'attività LA 1.4, e cioè fondamentalmente il solfuro di zinco (ZnS) e l'ossido di zinco (ZnO) sono disponibili commercialmente sotto forma di polveri micro e nanometriche. Come spiegato nel report relativo a tale attività, tra le tecniche più semplici ed applicabili industrialmente, la pressatura uniassiale seguita eventualmente da quella isostatica risultano estremamente efficaci nella realizzazione di componenti a geometria semplice, quali per esempio dei dischi cilindrici (figura 5).

Dalla formula che descrive da quali parametri è influenzata la corrente piroelettrica I_p

$$I_p = \frac{dQ}{dt} = p \cdot A \cdot \frac{dT}{dt}$$

si deduce che per incrementare l'efficienza del processo di recupero energetico convenga realizzare dischi cilindrici di un certo diametro, in modo da aumentare l'area a contatto con gli elettrodi, e di spessore sottile, così da massimizzare la velocità di variazione di temperatura nello spessore strato attivo.

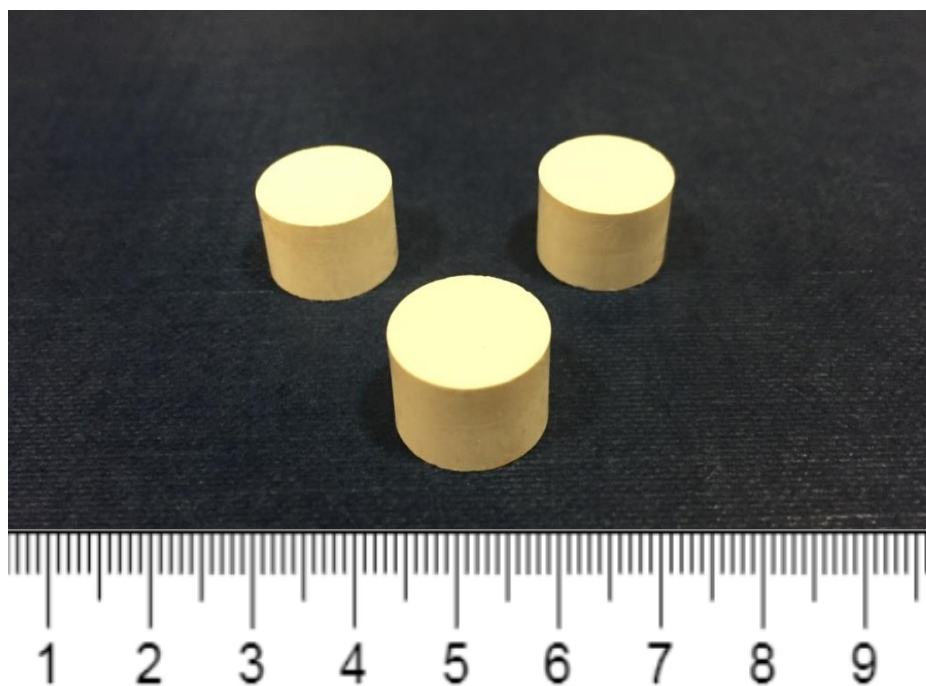


Figura 5. Esempi di componenti ceramici di forma cilindrica realizzati mediante pressatura uniassiale

Come spiegato nel report relativo all'attività 1.4, i materiali ceramici piroelettrici considerati sono materiali policristallini, aventi il duplice vantaggio di richiedere meno tempo per la loro fabbricazione (ed essere quindi economicamente più convenienti) e di poter essere realizzati in una gamma di forme e dimensioni decisamente più ampia rispetto ai materiali monocristallini.

Per contro, la presenza di numerose discontinuità costituite dai bordi grano può modificare alcune proprietà macroscopiche dei materiali, meccaniche e/o elettriche, in maniera non univoca e difficilmente prevedibile [25].

Nel caso di ZnS e ZnO, le proprietà elettriche dei materiali consolidati a partire da nanopolveri, mostrano una netta deviazione dalle proprietà dei rispettivi materiali in forma di cristallo singolo o policristallini non nanometrici [26-35]. In particolare, la conducibilità elettrica di ZnS nanometrico risulta essere da cinque a sette volte maggiore rispetto a quella del cristallo singolo di ZnS [36].

La promozione di una struttura nanocristallina sarà quindi l'obiettivo da perseguire nella messa a punto dei processi di fabbricazione dei componenti ceramici da inserire all'interno dei dimostratori piroelettrici.

Affinchè il fenomeno piroelettrico si manifesti, è necessario che i cristalli abbiano un asse polare (e quindi un momento di dipolo elettrico) in condizioni di non distorsione. Non appena la temperatura del materiale subisce una variazione uniforme sulla superficie, sulla superficie del cristallo si generano delle cariche elettriche, corrispondenti al cambiamento della polarizzazione spontanea, che producono una differenza di potenziale elettrico.

I materiali ceramici individuati possiedono una forma cristallina di tipo wurtzitico, a struttura esagonale, che rende possibile la polarizzazione spontanea e l'effetto piroelettrico. In particolare, il solfuro di zinco ha due forme strutturali: la forma cubica, chiamata sphalerite (c-ZnS), stabile a temperatura ambiente, che si trasforma ad alta temperatura (1020 °C) nella fase esagonale wurtzitica.

Tuttavia nella sua forma nanocristallina il ZnS a temperatura ambiente è stabile in fase wurtzitica [37] e si è inoltre verificato che entrambe le fasi possono coesistere all'interno dello stesso campione [38, 39]. Per

ottimizzare l'efficienza dell'effetto piroelettrico è quindi necessario che i componenti ceramici presentino la maggior percentuale, se non la totalità, di fase wurtzite una volta sinterizzati [40].

Un altro parametro che va tenuto in considerazione per la realizzazione dei componenti piroceramici è la densità. Il componente bulk riesce a manifestare al meglio le proprie proprietà elettriche solo se raggiunge una certa densità in sinterizzato, in quanto una elevata porosità residua del materiale inficia le proprietà elettriche dello stesso. Il processo di fabbricazione dei componenti piroceramici dovrà quindi essere studiato per massimizzare la densità in sinterizzato.

4 Tecniche di fabbricazione dei componenti ceramici

I processi di produzione dei materiali ceramici avanzati sono numerosi e complessi e variano a seconda del tipo di prodotto che si vuole ottenere. In questo report verranno illustrate brevemente le varie fasi del processo di realizzazione dei materiali ceramici e si daranno indicazioni sulle tecniche che si utilizzeranno nel progetto per la fabbricazione dei materiali e componenti oggetto di questo studio.

Schematicamente, la produzione di un componente ceramico avviene mediante la sequenza dei processi tecnologici riportati in figura 6. Le caratteristiche dei prodotti finali dipendono da ognuno di questi passaggi. Di fondamentale importanza sono, infatti, la qualità delle materie prime, il processo di formatura e il trattamento termico (sinterizzazione). Più in particolare, i difetti che provocano la rottura dei componenti ceramici hanno spesso origine durante il processo di formatura e vengono aggravati ed evidenziati durante la fase del trattamento termico. È quindi dall'ottimizzazione di queste fasi del processo che dipende per buona parte l'affidabilità dei ceramici avanzati.

Le operazioni di consolidamento hanno lo scopo di impartire alle polveri, preventivamente essiccate, la forma desiderata. Il campione consolidato e non ancora trattato termicamente, è denominato "verde" fino al successivo stadio di sinterizzazione. Esistono numerosi processi di formatura: l'uso di un metodo piuttosto che un altro dipende della complessità della geometria dei pezzi che si vogliono ottenere.

Tra gli aspetti da considerare per la scelta delle tecniche di formatura e sinterizzazione, sicuramente la possibilità di trasferire tali tecniche dalle prove di laboratorio alla scala industriale rappresenta uno degli obiettivi del progetto. Si cercherà pertanto di utilizzare processi di fabbricazioni semplici e facilmente scalabili.

In quest'ottica verrà 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 *pressureless*, cioè senza la necessità di applicare pressione per il consolidamento termico delle particelle ceramiche fra loro.

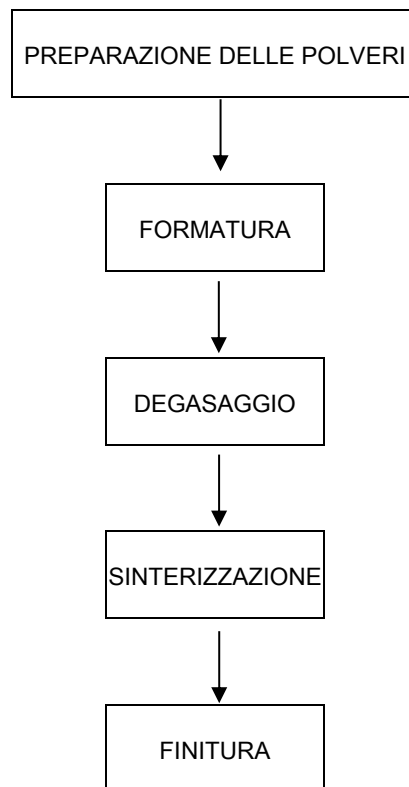


Figura 6. Fasi del processo tecnologico di produzione dei materiali ceramici avanzati.

5 Preparazione delle polveri

Spesso le polveri ceramiche commerciali o di sintesi non possiedono le caratteristiche ottimali per poter essere utilizzate tal quali. La fase di preparazione delle polveri è estremamente importante, in quanto le caratteristiche dei materiali di partenza condizionano le proprietà e le resa finale dei prodotti. Nella fabbricazione delle polveri per ceramici avanzati è fondamentale ottenere determinati requisiti:

- granulometria e distribuzione granulometrica;
- forma delle particelle;
- composizione chimica definita;
- costanza qualitativa e quantitativa delle impurezze;
- omogeneità della polvere multifasica;
- facilità di sinterizzazione.

In generale, nei prodotti ceramici avanzati si tende ad utilizzare polveri con granulometrie molto fini (che sinterizzano più velocemente) e dimensioni simili, in modo da ottenere un materiale che sia il più possibile omogeneo. Per questo motivo le polveri destinate alla produzione ceramica, prima di essere impiegate nel ciclo produttivo, sono sottoposte a trattamenti preliminari di macinazione, omogeneizzazione, essiccamento, atomizzazione, granulazione, addizione di additivi quali surfatanti, disperdenti, leganti, etc.

Con queste operazioni si conferiscono alle polveri ceramiche le caratteristiche chimiche e fisiche desiderate e il più possibile uniformi.

Durante il successivo processo di essiccazione, le polveri ceramiche micrometriche vengono granulate, cioè si formano agglomerati con forma e dimensioni controllate, che favoriscono la gestione della polvere e soprattutto ne promuovono la scorrevolezza e l'impaccamento e la compattazione all'interno di uno stampo.

Le tecniche maggiormente utilizzate sono lo *spray drying* e il *freeze drying* [41, 42].

Lo *spray drying* consiste nella atomizzazione (separazione della soluzione in microscopici volumi, gocce) di una sospensione ed immediata evaporazione del solvente in una corrente di aria calda.

Il *freeze drying* sfrutta la sublimazione sottovuoto della sospensione ghiacciata.

6 Formatura

Le operazioni di consolidamento hanno lo scopo di impartire alle polveri la forma desiderata. Il campione consolidato e non ancora trattato termicamente è denominato "verde" fino al successivo stadio di sinterizzazione.

Esistono numerosi processi di formatura a seconda dello stato della massa ceramica che deve essere consolidata (allo stato secco, allo stato disperso, allo stato plastico) e innovativi metodi basati sull'*additive manufacturing* (tabella 1); l'uso di un metodo piuttosto che un altro dipende della complessità della geometria e dal numero di componenti che si vogliono ottenere.

Tabella 1. Metodi di formatura per materiali ceramici avanzati [43]

Methods		
Dry shaping		Uniaxial pressing
		Isostatic pressing
Wet shaping		Slip casting and related methods
		Direct casting methods
		Tape casting
Plastic shaping		Injection molding
		Extrusion
Solid free-form fabrication		3D printing
		Direct ink-jet printing
		Stereolithography
		Robocasting
		Fused deposition
		Selective laser sintering

6.1 Formatura mediante pressatura uniassiale e isostatica a freddo

La formatura a secco tratta le polveri tal quali, preventivamente essiccate. Si utilizzano principalmente due tecniche: la pressatura uniassiale e la pressatura isostatica.

Quando si vogliono ottenere pezzi 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 del compatto più uniforme. Quando, invece, si vogliono ottenere pezzi di forma complessa si ricorre direttamente alla pressatura isostatica.

6.1.1 Pressatura uniassiale

La pressatura uniassiale costituisce una delle tecniche di formatura più semplici e di minor costo per la produzione di componenti ceramici; il limite maggiore di questo metodo è la geometria del componente da realizzare che deve essere semplice e non avere dunque forme complesse. Tale tecnica consiste nella compattazione della polvere ceramica in uno stampo rigido, mediante applicazione di una pressione unidirezionale. La pressione è esercitata mediante un pistone mobile che scorre all'interno dello stampo.



Figura 7. Pressa uniassiale e stampo per provini cilindrici disponibili presso i Laboratori ENEA di Faenza

Alle polveri da compattare con questa tecnica vengono in genere aggiunti degli additivi quali leganti organici e plastificanti, in modo da ottenere una maggiore coesione tra le particelle e un minor attrito tra la polvere e le pareti dello stampo.

6.1.2 Pressatura isostatica a freddo

La pressatura isostatica a freddo consiste nell'applicazione di una pressione uniforme e isotropa al campione, a temperatura ambiente. La forza premente non viene più trasmessa da un dispositivo meccanico ma per mezzo di un fluido che, sottoposto a pressione, comprime uniformemente il campione. Quest'ultimo viene posto sottovuoto in uno stampo flessibile (membrana) e resistente, generalmente in plastica o gomma ed immerso in un liquido incompressibile. Il fluido viene portato alla pressione desiderata

così da trasmettere tale pressione allo stampo in modo uniforme in ogni direzione (figura 8). I fluidi impiegati sono generalmente acqua e olio idraulico e le pressioni applicate possono variare tra 100 e 4000 bar, a seconda della tipologia di apparecchiatura utilizzata.

Per una buona riuscita del processo sono importanti le caratteristiche dello stampo. Esso deve essere flessibile, in modo da consentire e seguire la variazione di volume che avviene con la compressione della polvere e deve essere sufficientemente consistente, in modo da non subire deformazioni anomale durante la compattazione.

L'impiego di questa tecnica consente di ottenere densità del verde molto più uniforme rispetto alla singola pressatura uniassiale, riducendo al minimo le deformazioni durante i successivi trattamenti termici.

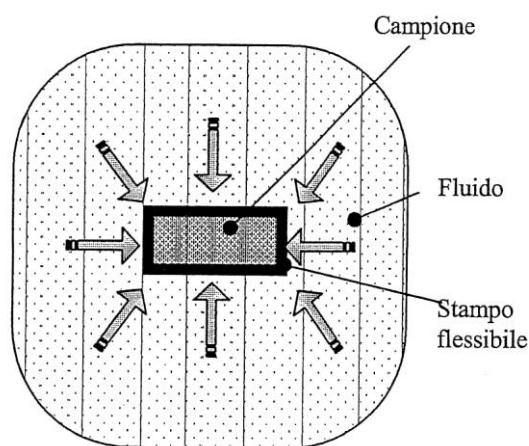


Figura 8. Schematizzazione della pressatura isostatica a freddo [45] e particolare dell'apertura della pressa isostatica a freddo disponibile presso i Laboratori ENEA di Faenza

6.2 Formatura a umido

I metodi di formatura ad umido utilizzano sospensioni di polveri ceramiche disperse in solventi a basso peso molecolare. Se le sospensioni sono ben disperse e stabili, essi consentono un consolidamento regolare delle particelle di polvere, che è il principale obiettivo del processo di formatura per la maggior parte delle applicazioni dei ceramici, che risultano pertanto caratterizzati da pochi e microscopici difetti strutturali e quindi da un'elevata stabilità. Dato che la dimensione delle particelle di polvere è solitamente inferiore al micron, per la preparazione delle sospensioni viene normalmente utilizzato un approccio colloidale, che consiste nell'accurato controllo delle forze interparticellari per ottenere sospensioni adeguatamente stabili. I metodi di formatura ad umido consistono nelle forme di colaggio (*slip casting*), *tape casting* e nelle diverse forme di coagulazione per gelificazione (*direct casting*) [43].

6.2.1 Slip Casting e metodi correlati

Nei metodi di questo gruppo, la formatura delle particelle in un componente "verde" avviene forzando l'impacchettamento delle particelle e il loro consolidamento sulle pareti dello stampo.

Nel caso del colaggio, la sospensione fluida, chiamata barbotina (*slip*) viene versata in uno stampo microporoso (figura 9), solitamente di gesso. Per capillarità il solvente viene assorbito dallo stampo e le

particelle ceramiche, non potendo entrare nelle microscopiche porosità dello stampo, restano depositate e impaccettate sulle pareti dello stampo, fino a formare uno strato ceramico, il cui spessore è determinato dal tempo di permanenza della sospensione all'interno dello stampo. Una volta raggiunto lo spessore desiderato, la sospensione viene rimossa dallo stampo, lasciando così alla forma ceramica realizzata la possibilità di essiccarsi.

Per aumentare la velocità del processo di deposizione delle particelle, può essere applicata una pressione alla sospensione (colaggio in pressione) per forzare l'assorbimento del liquido nello stampo.

Anche la deposizione elettroforetica rientra tra le tecniche ad umido: una sospensione stabilizzata elettrostaticamente viene attraversata da un campo elettrico unidirezionale (20–1000 V/cm) che induce le particelle cariche a depositarsi, strato dopo strato, sull'elettrodo di segno opposto.

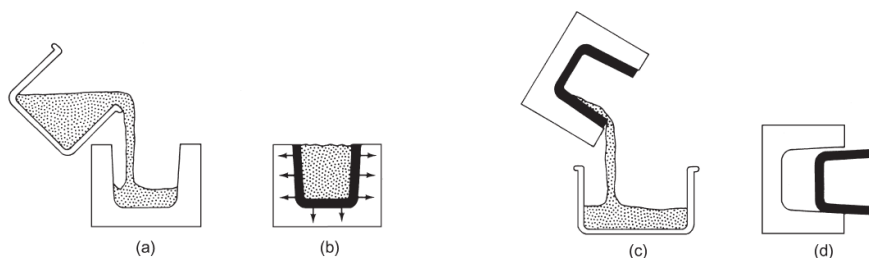


Figura 9. Schema del processo di colaggio (*slip casting*) [43]

6.2.2 Tape casting – deposizione su nastro continuo

Si tratta di un processo che consente di produrre film spessi o lamine ceramiche a partire da una sospensione della polvere in un fluido costituito da solvente, legante, plastificante e disperdente. La sospensione viene poi depositata su di un supporto (es. teflon, vetro, etc.), essiccata, tagliata e sottoposta a sinterizzazione. Uno strato sottile di sospensione viene versato sul supporto costituito da un nastro continuo di plastica che scorre al di sotto mediante una lama tipo *doctor blade* che ne determina lo spessore. Durante lo scorrimento il solvente evapora e si forma un nastro sottile ed elastico, costituito da una matrice polimerica riempita di particelle ceramiche, che acquista una plasticità tale da permetterne l'avvolgimento e la successiva lavorazione. Prima di venire sinterizzato il foglio ceramico che si è formato viene tagliato, a volte punzonato o impilato in strati per conferirgli la forma desiderata. Lo spessore di questi fogli ceramici può variare dai 10 ai 1000 μm .

6.3 Metodi Direct Casting

Con questo termine si intendono tutti quei metodi che permettono di “trasformare” direttamente la sospensione stabile di particelle in un corpo ceramico “verde”, senza la rimozione del solvente. La sospensione si consolida mediante un meccanismo di “gelificazione”, che può essere di tipo chimico o fisico. Il meccanismo di tipo fisico coinvolge la formazione di deboli legami fisici tra le particelle, inducendo le forze repulsive interparticellari a diventare attrattive (*Direct coagulation casting*). La formazione di forti legami chimici fra le particelle o alcuni monomeri disciolti nella sospensione porta alla formazione di gel, costituiti da network di monomeri che hanno polimerizzato (*Gelcasting*). Ovviamente un parametro fondamentale da considerare è il contenuto solido, cioè la quantità di polvere ceramica dispersa nella

sospensione iniziale, che deve raggiungere un compromesso con la viscosità della sospensione, che necessariamente deve essere mantenuta entro certi limiti.

6.4 Formatura allo stato plastico

I metodi di formatura in plastico utilizzano una miscela plastica formata da polvere ceramica e additivi organici che conferiscono plasticità. Tale miscela viene deformata plasticamente applicando una sollecitazione meccanica oltre il suo limite di scorrimento. Una volta formato, il componente ceramico deve essere abbastanza resistente da essere maneggiato senza deformarsi ulteriormente. I due metodi principali di formatura in plastico dei ceramici sono l'estrusione e lo stampaggio ad iniezione (*injection molding*), entrambi derivati dall'industria delle materie plastiche.

6.4.1 Estrusione

Questa tecnica si presta molto bene ad essere utilizzata per la realizzazione di prodotti a sezione trasversale semplice o caratterizzati da uno sviluppo marcato in una direzione (come avviene per i tubi, per i supporti alveolari delle marmitte catalitiche, etc.) o per prodotti costituiti da semplici forme cave (laterizi forati).

L'apparecchiatura più utilizzata in tale processo è l'estrusore a vite sotto vuoto, in cui il materiale ceramico miscelato con additivi organici plasticizzanti viene forzato attraverso una matrice di acciaio o di una lega dura per mezzo di una vite a motore.

A volte, per ceramici speciali, si adottano sistemi a pistone per realizzare l'estrusione ad alte pressioni in modo da avere tolleranze ristrette.

La forma estrusa viene poi tagliata della lunghezza desiderata per formare il componente in "verde". Per ottenere le proprietà necessarie per l'estrusione, la polvere ceramica viene miscelata con un legante organico e altri additivi plasticizzanti. Il solvente comunemente utilizzato è l'acqua. Il corpo estruso deve essere sufficientemente rigido per non subire ulteriori deformazioni dopo il passaggio attraverso la matrice dello stampo. L'estrusore a vite consente di miscelare le componenti in un impasto omogeneo e allo stesso tempo genera la pressione necessaria alla fuoriuscita dell'impasto dallo stampo.

6.4.2 Injection molding

Questa tecnica è adottata per la realizzazione di prodotti di forme complesse grazie all'elevata fluidità della massa durante il riempimento dello stampo. Come nel caso del processo per estrusione, anche qui la polvere ceramica viene addizionata con un legante termoplastico e con additivi organici, in modo da garantire omogeneità all'impasto e adeguate proprietà reologiche. La miscela ceramica così formata viene poi granulata/pellettizzata e introdotta all'interno della camera riscaldata che contiene il pistone a vite. Dopo il rammollimento e plasticizzazione dei pellet ceramici ad elevata temperatura (50–250°C) la miscela plastica viene iniettata nello stampo d'acciaio, in cui solidifica. Lo stampo viene aperto e il componente così formato è estratto dallo stampo ed è pronto per i successivi trattamenti termici per la rimozione dei leganti organici (molto critici in questo caso) e la sinterizzazione.

I parametri da tenere sotto controllo sono: il quantitativo di materiale immesso in camera di compressione, la temperatura della camera, la pressione e la velocità del pistone ed i tempi di apertura e chiusura dello stampo. Rispetto ai classici sistemi di pressatura, tale tecnica presenta il difetto di cicli di produzione più

lunghi, maggiori costi dello stampo, della macchina ed, in generale, costi di manutenzione più impegnativi. E' la tecnica più indicata per la produzione di numerosi componenti con forma complessa e di piccole dimensioni, potendo realizzare uno stampo multiplo. A causa della criticità della rimozione del legante, generalmente non conviene realizzare con questa tecnica spessori maggiori di 10 mm.

6.5 Additive manufacturing

L'*additive manufacturing* (AM), anche conosciuto come *3D printing* o *free-form fabrication*, è l'insieme dei processi che realizzano un materiale per costruire degli oggetti, a partire da un modello 3D, addizionandolo strato dopo strato, in contrapposizione alle tradizionali tecniche sottrattive di lavorazioni meccaniche [44]. Le tecniche di AM consentono di realizzare componenti partendo direttamente da file CAD, senza l'utilizzo di altri strumenti di formatura, tipo stampi, guaine, etc.

La peculiarità di queste tecniche consiste nella possibilità di creare abbastanza facilmente e velocemente geometrie complesse con sottosquadri o cavità interne che altrimenti non sarebbe stato possibile realizzare con i metodi di formatura tradizionali.

Inoltre, la relativa velocità di fabbricazione consente di utilizzare questi metodi come strumenti per la prototipazione rapida e per la personalizzazione dei prodotti, grazie alla possibilità di modificare pochi parametri del file CAD di origine.

I metodi più frequentemente applicati sono il *direct ink-jet printing*, la stereolitografia, il *fused deposition modeling*, il *robocasting*, and il *selective laser sintering*.



Figura 10. Stampanti 3D presso i laboratori ENEA di Faenza: tecnologia DLP (variante della stereolitografia) e tecnologia LDM (variante del fused deposition modeling)

7 Degasaggio

Gli additivi eventualmente utilizzati nella fase di formatura possono creare notevoli problematiche durante la fase di sinterizzazione e devono pertanto essere rimossi mediante un trattamento termico chiamato degasaggio. Questo processo consiste nell'eliminazione delle sostanze volatili (leganti, plastificanti) presenti nei campioni compattati, facendoli permanere ad una opportuna temperatura, per il tempo necessario al loro allontanamento. È un passaggio molto importante, senza il quale si potrebbe avere nei campioni la formazione di porosità, come conseguenza dei vuoti lasciati nei compatti da queste sostanze durante la sinterizzazione.

8 Sinterizzazione

Il processo di sinterizzazione è un trattamento termico, con o senza applicazione di pressioni esterne, mediante il quale un sistema di particelle individuali, o un corpo poroso, modifica le sue proprietà evolvendo verso uno stato di massima densità e minima porosità. Attraverso questo processo si ottiene, dunque, la densificazione di un compatto di particelle ceramiche, grazie alla chiusura dei pori presenti tra le particelle (accompagnata dal ritiro del pezzo), associata all'accrescimento e al rafforzamento del legame tra particelle adiacenti.

Affinché la sinterizzazione possa procedere sono necessari due requisiti:

- presenza di un meccanismo di trasporto del materiale;
- una fonte di energia che attivi e sostenga il trasporto di materiale.

Dal punto di vista termodinamico la forza motrice ("*driving force*") che converte una polvere in un solido denso ad alta temperatura è la riduzione di energia libera totale superficiale G_T del sistema, attraverso la riduzione dell'interfaccia gas-solido della polvere originale.

Da un punto di vista microscopico le trasformazioni che avvengono durante il processo di sinterizzazione si realizzano attraverso un trasferimento di massa degli atomi dalla superficie delle particelle all'area di contatto tra esse, a causa della differenza in energia libera delle particelle in dipendenza del raggio di curvatura [45].

Il processo di sinterizzazione può avvenire secondo vari meccanismi, che si possono suddividere fondamentalmente nei seguenti:

- sinterizzazione senza pressione (*pressureless sintering*), che, a seconda del tipo di trasporto o di forza motrice si distingue in: sinterizzazione allo stato solido, sinterizzazione in fase liquida e sinterizzazione in due step (*Two Step Sintering-TSS*);
- sinterizzazione assistita dalla pressione (*pressure-assisted sintering*), che comprende la pressatura a caldo (*Hot Press-HP*) e la pressatura isostatica a caldo (*Hot Isostatic Press-HIP*). La pressione contribuisce alla *driving force* del processo, incrementando la densificazione del materiale. Per contro questi processi sono estremamente costosi e vengono pertanto utilizzati solo per la realizzazione di componenti ad elevato valore aggiunto;
- sinterizzazione assistita da campo elettrico (*Spark Plasma Sintering-SPS*);
- sinterizzazione in atmosfera controllata.

8.1 Sinterizzazione allo stato solido

Nella sinterizzazione allo stato solido la forza motrice è la differenza di energia libera o del potenziale chimico; il trasporto del materiale avviene per diffusione ed è promosso dalla presenza di vacanze reticolari in eccesso, in corrispondenza della regione di contatto tra le particelle. Il raggio di curvatura delle particelle, convesso, diventa concavo nella regione di contatto tra esse determinando un trasferimento di atomi all'area di contatto dove si viene a formare una specie di "collo" fra le particelle di polvere. La diffusione può essere superficiale (movimenti degli atomi o delle vacanze lungo la superficie dei grani) ed in questo caso non si produce ritiro del materiale, oppure la diffusione può avvenire attraverso il volume del materiale (sia lungo i bordi dei grani che attraverso dislocazioni reticolari) ed in questo caso si verifica ritiro

e densificazione. La densificazione si raggiunge per cambiamento della forma dei grani: i centri dei grani si muovono l'uno verso l'altro, riducendo la dimensione totale del compatto e diminuendo o eliminando la porosità [41, 42].

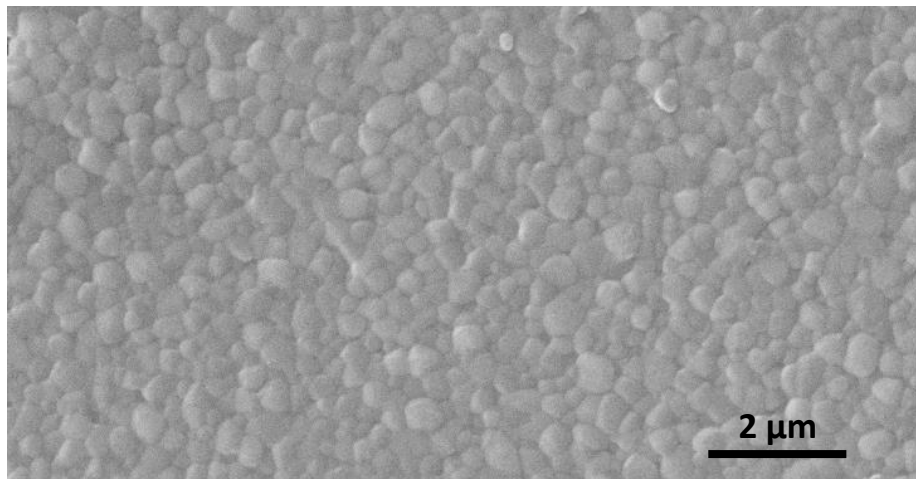


Figura 11. Esempio di ceramico sinterizzato allo stato solido

Le trasformazioni che avvengono nel tempo durante il processo di sinterizzazione allo stato solido possono essere schematizzate in tre stadi, anche se non esiste una delimitazione netta tra i vari passaggi:

- I. formazione di colli (*necking stage*): durante questo stadio le particelle iniziano ad unirsi attraverso la formazione di colli; fino a questo punto non si ha crescita dei grani. Lo stadio copre un campo di ritiro fino al 3%;
- II. con il procedere della sinterizzazione si verifica una crescita dei grani nella massa e le particelle perdono la loro identità. Il sistema è costituito da un insieme di grani uniformi con facce in comune e pori cilindrici lungo i bordi dei grani. La fase porosa risulta continua (o aperta);
- III. si raggiunge poi un valore di densità teorica variabile tra l'80 e il 90%, oltre il quale inizia la formazione di pori chiusi. In questa fase intermedia il ritiro diventa marcato raggiungendo quasi il valore finale al termine del processo.

8.2 Sinterizzazione in fase liquida

Nella sinterizzazione in fase liquida vi è la presenza di una fase liquida che promuove la sinterizzazione grazie alla sua pressione capillare e alla tensione superficiale. Si verifica quando è presente alla temperatura di sinterizzazione una fase liquida che deriva o dalla fusione di un componente o dalla reazione tra i componenti. Affinché tale processo possa verificarsi sono necessarie alcune condizioni: la presenza di una fase liquida alla temperatura di sinterizzazione, buona bagnabilità (*"wetting"*) del solido e sufficiente solubilità del solido nel liquido. La presenza della fase liquida ha il vantaggio di incrementare la cinetica di sinterizzazione a causa dei più veloci meccanismi di trasporto di materia. La forza motrice è data dalla riduzione della energia interfacciale complessiva del sistema. Il processo può essere suddiviso in tre stadi principali.

- I. *"Riarrangiamento"*: la presenza della fase liquida che bagna i grani consente uno scorrimento viscoso che porta al riarrangiamento dei grani attraverso movimenti di traslazione e di rotazione con il fine di

ridurre la porosità, diminuendo l'energia interfacciale del sistema. Durante questa fase si ha il contributo principale alla densificazione del sistema (circa l'80%).

- II. Dissoluzione e riprecipitazione: una volta terminato il riarrangiamento delle particelle il processo va avanti comportando un ulteriore aumento della densità. Durante questo stadio si ha l'avvicinamento dei centri dei grani e di conseguenza il riempimento della regione occupata dai pori. Il meccanismo operante è quello di soluzione delle particelle che occupano la regione del bordo di grano favorito dalla compressione esercitata dalle forze capillari e del trasferimento con riprecipitazione sulla superficie solida che delimita l'area di contatto tra essi. La densità raggiunta è di circa il 90-95% di quella iniziale
- III. Rimozione dei pori: si ha la chiusura dei canali interconnessi che costituiscono la porosità aperta e la formazione di una porosità chiusa.

8.3 Sinterizzazione con limitazione della crescita dei grani: Two Step Sintering (TSS)

La sinterizzazione allo stato solido senza l'ausilio di pressione è sempre accompagnata dalla crescita delle dimensioni dei grani del materiale. Questo fenomeno comporta come conseguenza principale il peggiorare di alcune proprietà meccaniche dei materiali e la variazione di alcune proprietà funzionali, tra cui la conducibilità termica ed elettrica. L'entità e il tipo di queste variazioni (in positivo o in negativo) dipendono dalla tipologia del materiale, tuttavia una microstruttura fine ed omogenea è garanzia di una bassa presenza di difetti all'interno del materiale ed è normalmente responsabile del buon comportamento meccanico del materiale.

Si capisce quindi l'importanza di controllare l'accrescimento dei grani in sinterizzazione anche mediante processi termici che non richiedano l'utilizzo di impianti difficilmente utilizzabile a livello industriale, quali lo *Spark Plasma Sintering* (SPS) o la *Hot Isostatic Pressing* (HIP).

Un processo di sinterizzazione che limita l'accrescimento dei grani di yttria (Y_2O_3) è stato messo a punto nel 2000 da Chen e Wang [46] e prevede di eseguire la sinterizzazione in due step successivi ("Two Step Sintering"): si imposta una prima rampa fino ad una temperatura T_1 in modo che il materiale raggiunga una densità relativa almeno del 70%, poi si raffredda molto velocemente e si mantiene il campione alla temperatura T_2 fino a completa densificazione [47] (figura 12). Il rapido raffreddamento prima del secondo stadio dovrebbe limitare la crescita dei grani associata alla permanenza alla temperatura T_2 [48].

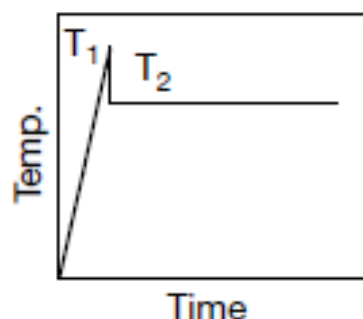


Figura 12. Schematizzazione del processo "Two Step Sintering" [46]

Il processo sopra descritto avviene senza l'ausilio di pressione durante la sinterizzazione (*Pressureless sintering*), e può essere condotto in un forno elettrico ad alta temperatura con possibilità di modificare l'atmosfera di sinterizzazione (ossidante, inerte o riducente) a seconda del ceramico che deve essere

sinterizzato. E' pertanto un'apparecchiatura che può essere facilmente utilizzabile anche a livello industriale.

8.4 Hot Pressing (HP)

L'hot pressing è il processo che racchiude insieme formatura uniassiale e sinterizzazione in un unico step. I provini hanno forma cilindrica. Lo stampo è realizzato in grafite per poter resistere a lungo alle alte temperature e all'azione a creep a cui è sottoposto. Il vantaggio principale di questo metodo consiste nella possibilità di un riarrangiamento-allineamento delle particelle di polvere e quindi dei grani cristallini che si formano nei primi stadi della sinterizzazione.

8.5 Hot Isostatic Pressing (HIP)

Nella HIP la polvere pre-consolidata viene chiusa sottovuoto in una capsula metallica o di vetro. La capsula viene inserita nella camera del forno dove può essere sinterizzata ad alta temperatura con l'applicazione contemporanea di una pressione fino a centinaia di mega Pascal realizzata mediante un gas inerte tipo argon. L'azione di temperatura e pressione facilita la chiusura di alcuni difetti microstrutturali e consente di ottenere elevate densità. Il componente "hippato" può acquisire proprietà come la trasparenza ottica ed elevate proprietà meccaniche in tutte le direzioni.

Spesso questo processo viene utilizzato come trattamento aggiuntivo post sinterizzazione *pressureless*, al fine di incrementare le proprietà meccaniche del componente.

8.6 Spark Plasma Sintering (SPS)

L'SPS è la metodologia di densificazione più utilizzata per attivare la sinterizzazione di ceramici ad elevato valore aggiunto, quali policristallini trasparenti, nanoceramici funzionali, etc. In questo metodo la sinterizzazione avviene in presenza di pressione meccanica e di un campo elettrico pulsato.

8.7 Sinterizzazione in atmosfera

In certi casi è indispensabile sinterizzare evitando un'atmosfera ossidante, in quanto gli elementi che compongono alcune le parti del forno (es. gli elementi scaldanti) o dello stampo/crogiolo possono essere in molibdeno, tungsteno o grafite e si comprometterebbero a contatto con l'aria ad elevate temperature.

Inoltre può essere necessario sinterizzare in gas inerte per prevenire l'ossidazione del campione stesso, controllarne la volatilità o reazioni chimiche con l'ossigeno, etc. La sinterizzazione quindi in certi casi deve necessariamente essere condotta in gas inerte (argon, azoto, miscele con idrogeno, etc.) oppure in vuoto.

9 Set up per la misura di dispositivi piroelettrici

È stato predisposto il set-up per misure di dispositivi piroelettrici adatto ai materiali del progetto cioè ceramici a base wurtzite.

La manifestazione misurabile dell'effetto piroelettrico si ha quando il campione, opportunamente strumentato, è soggetto a variazioni più o meno rapide di temperatura. Infatti [49] l'agitazione termica determina una perdita di allineamento dei dipoli elementari presenti nel materiale e il cambiamento della

polarizzazione. Collegando le facce, opportunamente metallizzate del campione a un circuito di elevata impedenza si può misurare la differenza di potenziale legata al movimento delle cariche superficiali che si riorganizzano di conseguenza. Quantitativamente si può scrivere

$$I = \frac{dQ}{dt} = S\lambda \frac{dT}{dt}$$

Con S , superficie del campione, λ , coefficiente piroelettrico. Il coefficiente, che caratterizza quindi il materiale, può essere ricavato misurando la corrente durante il transitorio di temperatura. Il coefficiente dipende dallo stato di sforzo presente e dall'eventuale campo elettrico nonché dalla temperatura stessa; in un intervallo dato (T_i , T_f) si può ricavare il coefficiente medio

$$\bar{\lambda}_{12} = \frac{1}{S(T_2 - T_1)} \int_{t_1}^{t_2} I dt$$

9.1 Circuito di misura

La caratterizzazione richiede un'accurata misura di correnti dell'ordine di 10^{-9} A. La strumentazione prevista consiste in:

- Multimetro digitale Keithley 6517B/E, 200V ca, 20mA
- Resistori calibrati, valore tipico 10 M Ω
- Sistema di acquisizione NI cDAQ comprendente:
 - o Modulo per tensioni NI 9205, 32 canali, range da ± 200 mV a ± 10 V, 16 bit, 250 kS/s
 - o Modulo per termocoppie NI 9212, isolamento canale-canale, 24 bit, 8 canali
 - o I/O digitale NI 9375, 24V, Di 16 canali sinking, Do 16 canali sourcing

Il campione saranno montati su basette ramate mediante adesivo epossidico conduttivo o sistema equivalente. Se necessario le facce del campione saranno metallizzate o coperte con vernice all'argento. Il collegamento elettrico sarà assicurato da saldature a stagno. L'insieme è stabile fino a temperature di 180°C circa.

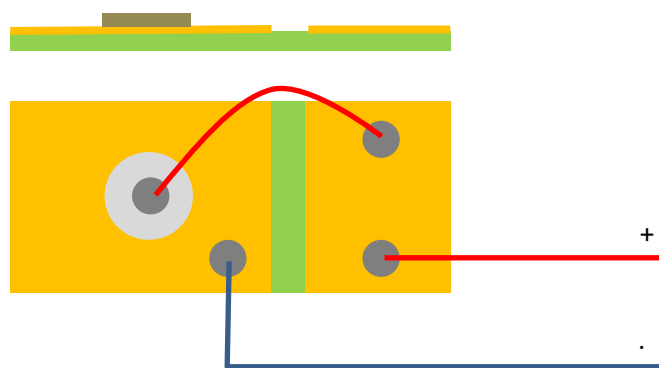


Figura 13. Schema montaggio e collegamento campione

Per ridurre l'influenza di disturbi ambientali la basetta con il campione sarà posizionata in un contenitore metallico collegato a massa, per i segnali saranno utilizzati cavi schermati e in parallelo sarà collegata una capacità del valore indicativo di 100 nF.

La termocoppia di misura della temperatura sarà posizionata o sul campione stesso oppure su un altro adiacente, identico, ma non collegato al circuito di misura (campione *dummy*). Per la misura della temperatura è anche previsto l'uso di termocamere come Flir E8 wifi, campo di misura fino a 250°C.

9.2 Metodologie per la realizzazione dei cicli termici

La realizzazione dei cicli termici può fare uso di varie sorgenti di energia. In letteratura una delle forme di energia più utilizzate è la radiazione infrarossa. Ciò corrisponde anche a un tipico campo di applicazione nei sensori di presenza che rilevano per l'appunto la radiazione emessa dal corpo umano. Per le attività del progetto sono state previste alcune alternative di seguito presentate. Ogni metodo ha un campo di lavoro proprio in termini di temperatura e di tempo di ciclo.

9.2.1 Resistenze elettriche

Il campione fissato nella gabbia schermata è posizionato su una piastra scaldante termostata a temperature da 50 a 200°C. La piastra è in materiale ceramico e quindi non sono possibili disturbi elettrici per conduzione. I circuiti di potenza producono un sensibile rumore elettromagnetico il cui accoppiamento con il circuito di misura è reso minimo dall'uso di cavi schermati twistati e dal filtraggio con capacitori. I cicli di temperatura sono ottenuti:

- Agendo sulla regolazione del set-point della piastra (tempo di risposta dell'ordine di 100 s)
- Stabilizzando la temperatura di riscaldamento al valore voluto, allontanando e appoggiando il campione sulla superficie calda (tempo di risposta minore).

Questo metodo è di semplice applicazione ma ha il difetto di richiedere un intervento manuale dell'operatore. Trattandosi di cicli piuttosto lenti è comunque agevole.

9.2.2 Laser

Sarà utilizzato un laser industriale IPG YLS 4000 con le seguenti caratteristiche:

- Potenza massima 4200 W
- Lunghezza d'onda 1 μ m ca.
- Focalizzazione $f=250$ mm, spot 250 μ m, divergenza 50 mrad ca.

Si tratta di un laser per applicazioni di saldatura, taglio e trattamento superficiale ad alta intensità energetica. L'irraggiamento diretto del materiale piroelettrico è possibile ma, pur lavorando in forte defocalizzazione c'è rischio di danneggiare il campione e/o i collegamenti per cui il campione sarà posizionato su un supporto in rame. Il fascio inciderà sul supporto e il calore diffondendosi raggiungerà il campione. Il controllo del laser sarà interfacciato alle uscite di allarme di un regolatore il cui stato è conseguenza della temperatura del campione, letta con una termocoppia. Agendo sulle soglie degli allarmi è quindi possibile realizzare delle semplici sequenze di salita e discesa della temperatura. La velocità dei cicli dipende dalla massa del supporto, dalla potenza laser impiegata e dal tasso di raffreddamento per convezione naturale o forzata (ventilatore o flusso di aria).

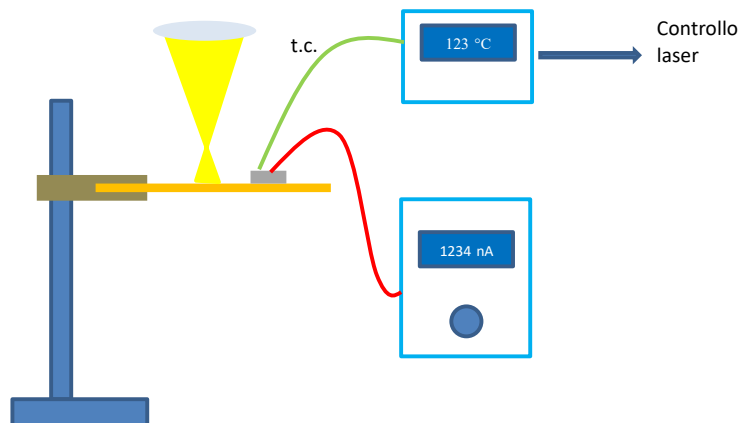


Figura 14. Schema sistema laser

9.2.3 Convezione forzata

Il sistema previsto è schematizzato nella seguente figura 15.

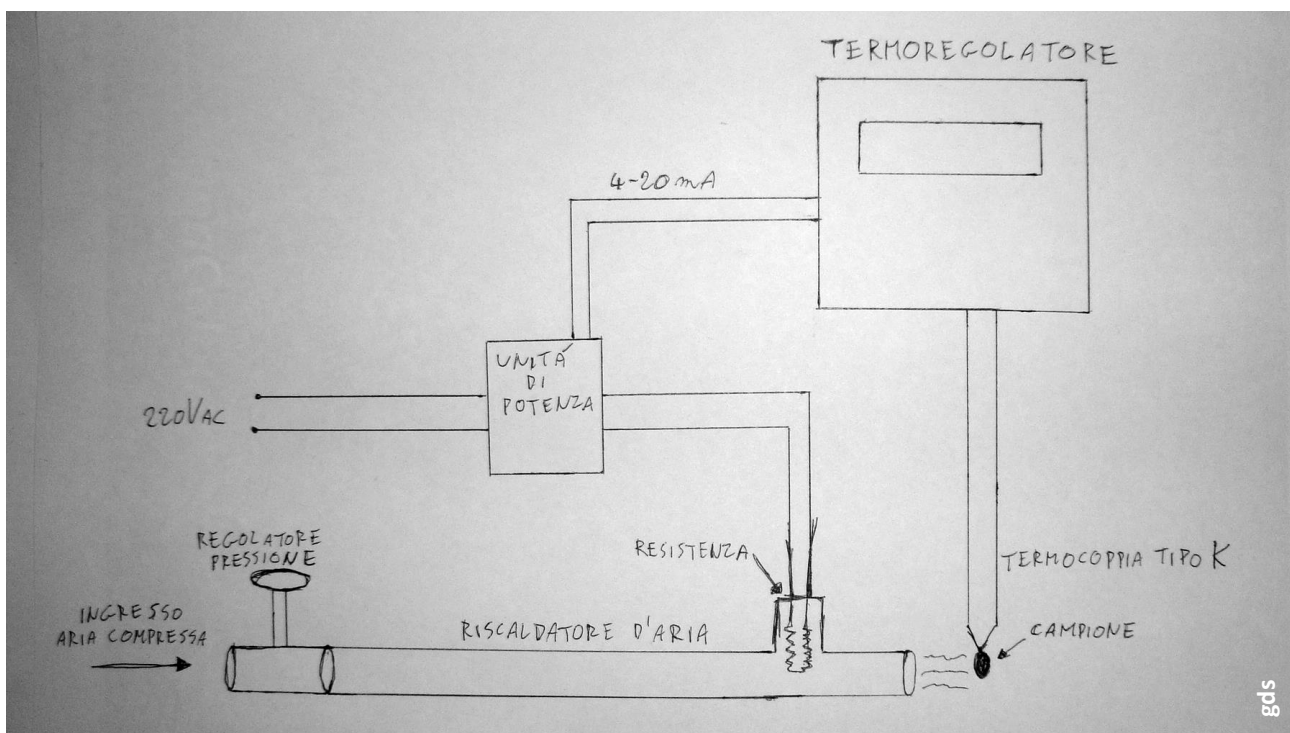


Figura 15. Schema sistema a convezione forzata

Il termoregolatore (Eurotherm 3504) legge mediante una termocoppia K la temperatura del campione e modula l'alimentazione del riscaldatore d'aria (RS, potenza 600 W) mediante l'unità di potenza (Gavazzi RGC1P23AA30E). In questo modo è possibile realizzare cicli termici in maniera piuttosto flessibile sfruttando la rapida regolazione della temperatura dell'aria resa possibile dal sistema se accuratamente proporzionato. Si prevede quindi di realizzare tempi di salita di pochi secondi con salti termici di alcune

decine di gradi. La discesa della temperatura è accelerata dal flusso di aria non riscaldata e può essere ulteriormente favorita da un secondo flusso ausiliario (raffreddante) anch'esso gestito dal controller principale. Qualora il flusso d'aria determinasse ossidazione si può sostituire con gas inerte (azoto o argon).

9.2.4 Elementi Peltier

Mediante l'effetto Peltier è possibile realizzare una pompa di calore senza parti in movimento. Il passaggio di corrente nel dispositivo, opportunamente modulato, genera un flusso di calore dalla faccia fredda a quella calda. Nel contesto di questo progetto sarà particolarmente utile sfruttare la rapidità di regolazione, in salti termici ridotti (alcuni °C) e alto numero di cicli per testare la stabilità del materiale piroelettrico. Saranno impiegati due diversi tipi di elementi: uno 62 x 62 mm (17.2 W, 4.59 A, 7.5 V), l'altro 30 x 30 mm (5.3 V, 1.1 A, 2.9 W).

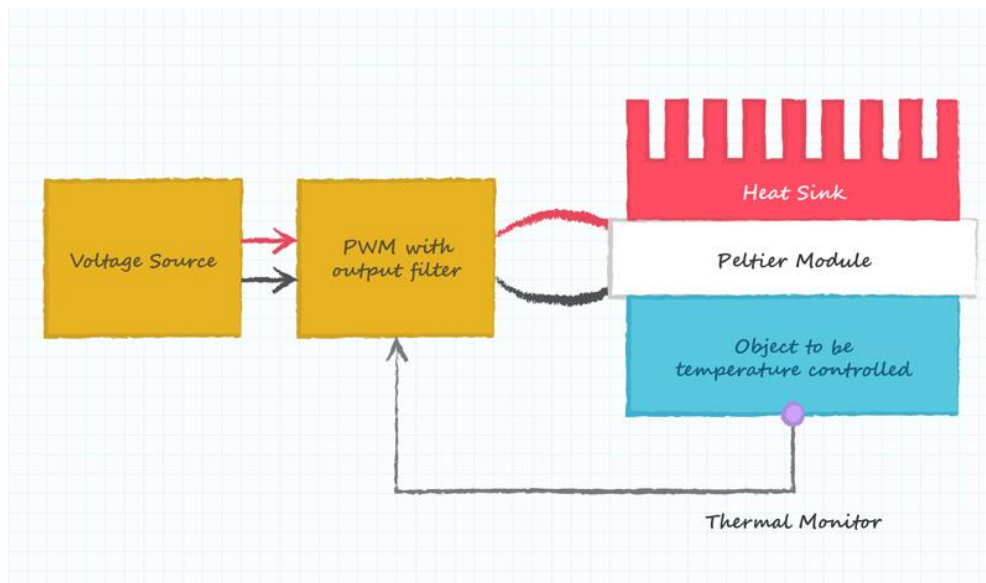


Figura 16. Schema funzionale di applicazione del raffreddamento Peltier

9.3 Caratterizzazione mediante sistemi di misura integrati

I dati forniti dai set-up di misura sopra descritti saranno integrati e confrontati un sistema di misura integrato multifunzione, PK-SPIV17T, costr. PolyK, State College, PA 16803, USA [50].

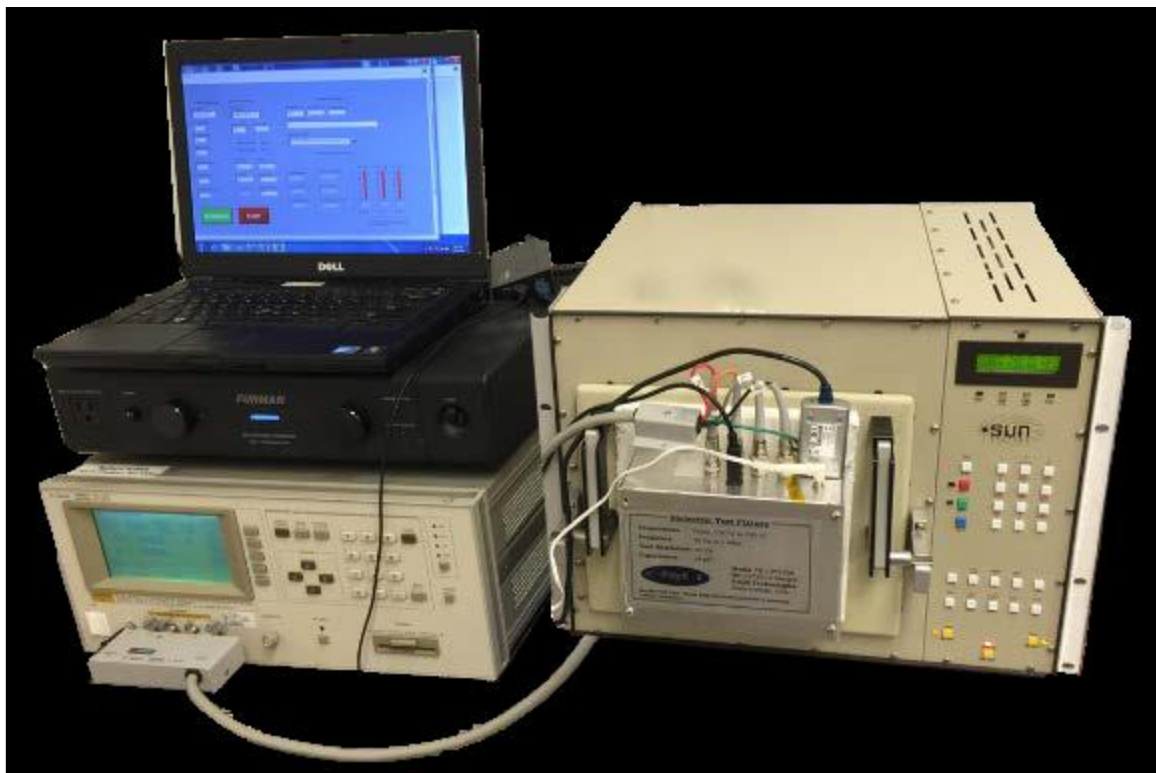


Figura 17. Sistema di test PolyK PK-SPIV17T

Il sistema realizza i seguenti test:

- Corrente piroelettrica con risoluzione <1 pA tra -150 e 300 °C;
- Thermally stimulated depolarization current (TSDC) test;
- Misura della resistenza elettrica ad alta tensione (fino a 10 kV);

I test sono programmabili con PC in ambiente software integrato.

10 Conclusioni

Dallo studio preliminare di fattibilità di componenti da inserire nei dimostratori piroceramici si è riscontrato che la forma più adatta dei componenti piroceramici per poter essere utilizzati all'interno di un dispositivo dimostratore deve essere una forma semplice, con un rapporto superficie-spessore elevato, verosimilmente un disco cilindrico. Verrà esaminata la possibilità di ottenere tali componenti mediante tecniche facilmente scalabili a livello industriale, quali la pressatura uniaassiale ed eventualmente la pressatura isostatica a freddo.

Lo studio preliminare di fattibilità ha inoltre permesso di evidenziare alcune importanti criticità per quanto riguarda i materiali attivi, 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, sarà necessario che dopo sinterizzazione sia presente la maggior percentuale, se non la totalità, di fase wurtzite. Il processo di fabbricazione dei

componenti piroceramici dovrà inoltre essere studiato per massimizzare la densità in sinterizzato e per promuovere una struttura nanocristallina, che massimizza l'effetto piroelettrico.

Il processo di sinterizzazione allo stato solido senza l'utilizzo di pressione è senza dubbio il processo di sinterizzazione più facilmente applicabile a livello industriale, in quanto richiede apparecchiature abbastanza semplici (forni elettrici ad alta temperatura elettrici) e il controllo del processo, una volta messo a punto il ciclo termico, non richiede un eccessivo grado di competenza. Verrà pertanto studiata per i materiali ceramici prescelti una variante di questo processo, chiamata Two Step Sintering, in grado di massimizzare la densità del materiale senza che avvenga una eccessiva crescita dei grani.

Sono stati predisposti set-up idonei per la misura dei dispositivi piroelettrici per il recupero della energia termica tali da poter apprezzare variazioni di corrente dell'ordine del nanoAmpere.

11 Riferimenti bibliografici

1. S.D. Senturia, "Microsystem design" (2001) Kluwer Academic Publishers Springer, Boston
2. T.M. Adams, R.A. Layton (2010) MEMS transducers—An overview of how they work. In: Introductory MEMS. Springer, Boston, MA
3. S.E. Lyshevski, "MEMS and NEMS: systems, devices, and structures", (2002) CRC press, New York.
4. H. Karim et al. "Feasibility study of thermal energy harvesting using lead free pyroelectrics" Smart Mater. Struct. 25 (2016) 055022, 8pp
5. L.A. Chavez et al. "Characterization of Thermal Energy Harvesting Using Pyroelectric Ceramics at Elevated Temperatures" Energy Harvesting and Systems 5(1-2) (2018) 3–10
6. Y. Yang, W. Guo, K. C. Pradel, G. Zhu, Y. Zhou, Y. Zhang, Y. Hu, L. Lin, Z. L. Wang, "Pyroelectric nanogenerator for harvesting thermoelectric energy", Nano Letters, 12 (2012), 2833-2838
7. D. Lingam, A. R. Parikh, J. Huang, A. Jain, M. Minary-Jolandan, "Nano/microscale pyroelectric energy harvesting: challenges and opportunities", International Journal of Smart and Nano Materials, 4 (2013) 229-245
8. R. A. Kishore, S. Priya, "A review on low-grade thermal energy harvesting: materials, methods and devices", Materials, 11 (2018), 1-45.
9. S. R. Hunter, N. V. Lavrik, S. Mostafa, S. Rajic and P. G. Datskos, "Review of pyroelectric thermal energy harvesting and new MEMs-based resonant energy conversion techniques", Proc. SPIE, in Energy Harvesting and Storage: Materials, Devices, and Applications III, (2012) vol8377, p. 83770D
10. R. W. Whatmore, "Pyroelectric devices and materials", Rep. Prog. Phys., (1986), 49, 1335–1386
11. S. B. Lang, "Pyroelectricity: From ancient curiosity to modern imaging tool", Phys. Today, (2005), 58, 31–36
12. J. Erhart, "Experiments to demonstrate piezoelectric and pyroelectric effects", Phys. Educ., (2013), 48, 438–447
13. C. R. Bowen, J. Taylor, E. LeBoulbar, D. Zabek, A. Chauhan, R. Vaish, "Pyroelectric materials and devices for energy harvesting applications", Energy & Environmental Science, 7 (2014), 3836-3856
14. H. Meixner, G. Mader and P. Kleischmidt, "Infrared sensors based on the pyroelectric polymer polyvinylidene fluoride (PVFD)", Siemens Forsch. Ber., 15(3) (1986) 105-114
15. P. Kleischmidt, "Piezo- und pyroelektrische Effekte.", Heywang, W. ed., Sensorik, Cap. 6, (1984) New York: Springer
16. R.C. Buchanan and J. Huang, "Pyroelectric and sensor properties of ferroelectric thin films for energy conversion", J. Eur. Ceram. Soc., 19 (1999), 1467–71

17. L. Capineri et al. "Comparisons between PZT and PVDF thick films technologies in the design of low-cost pyroelectric sensors" *Rev. Sci. Instrum.*, 75 (2004) 4906–10
18. V. Ferrari et al., "Array of PZT pyroelectric thick-film sensors for contactless measurement of XY position" *Proc. IEEE Sensors 2* (2002) 889–94
19. A. Bykhovski et al. "Pyroelectricity in gallium nitride thin films" *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) pp. 3254–6
20. J. Cooper "A fast response total-radiation detector" *Nature*, 194 (1962) 269–71
21. D. Zabek, F. Morini, "Solid state generators and energy harvesters for waste heat recovery and thermal energy harvesting", *Thermal Science and Engineering Progress*, 9 (2019), 235-247
22. N. Han, J. C. Ho, "One-dimensional nanomaterials for energy applications", *Nanocrystalline materials*, (2014), pp. 75-120. Elsevier, Waltham MA USA.
23. Basel, *Sensors*. 2016 Mar; 16(3): 375
24. J. Erhart, "Experiments to demonstrate piezoelectric and pyroelectric effects", *Phys. Educ.*, (2013), 48, 438–447
25. K. Kambale et al. "Effect of grain size on the properties of ceramics" *Metal powder report* (2019) 74(3)
26. M.A.Khadar and B.Thomas *Phys. Status Solidi A* 150 (1995) 75
27. B Thomas and M A Khadar *Pramana J. Phys.* 45 (1995) 431
28. C Suryanarayana (1994) *Bull. Mater. Sci.* 17 302
29. V Biju and M A Khadar (2001) *Mater. Sci. Eng. A* 304–306 814
30. J Jose and M A Khadar (1999) *Nanostruct. Mater.* 11 1091
31. J Jose and M A Khadar (2001) *Acta Mater.* 49 729
32. J Jose and M A Khadar (2001) *Mater. Sci. Eng. A* 810 304
33. M A Khadar and B Thomas (1998) *Nanostruct. Mater.* 10 593
34. C-W Nan, T Schope, S Holten, H Kleim and R Birringer (1999) *J. Appl. Phys.* 85 7735
35. V Biju and M A Khadar (2001) *Mater. Res. Bull.* 36 21
36. Suteertha S Nair & M Abdul Khadar "Dc conductivity of consolidated nanoparticles of zinc sulfide", *Science and Technology of Advanced Materials*, 9:3, (2008) 035010
37. X.Wang, H.Huang, B.Liang, Z.Liu, D. Chen, G.Shen "ZnS Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications. Critical Reviews" *Solid State & Materials Sciences* (2013); 38:57-90
38. K-T. Lee, B.-H. Choi, J.-U.Woo, J.-S.Kang, J.-H. Paik, B.-U. Chu, S. Nahm "Microstructural and optical properties of the ZnS ceramics sintered by vacuum hot-pressing using hydrothermally synthesized ZnS powders". *Journal of the European Ceramic Society* (2018);38:4237-4244
39. J Liu, Z Guo, W Wang, Q Huang, K Zhu, X. Chen "Heterogeneous ZnS hollow urchin-like hierarchical nanostructures and their structure-enhanced photocatalytic properties". *Nanoscale* (2011); 4: 1470-3
40. L.A. Xue, R. Raj, "Superplastic Deformation of zinc sulfide near its transformation temperature [1020°]", *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (10) (1989) 1792–1796
41. K.G Ewsuk "Ceramic processing" in *Encyclopedia of Chemical and Physical Chemistry*, vol III Applications, Moore and Spencer Ed. (2001) Philadelphia
42. M.N. Rahaman "Ceramic Process and Sintering" (2003) Marcel Dekker Inc., CRC Press, New York
43. M. Trunec and K. Maca "Advanced Ceramic Process" in *Advanced Ceramics for Dentistry* di J.Z. Shen and T.Kosmac, Butterworth-Heinemann (Elsevier) (2014) Waltham (MA) USA
44. ASTM standard F2792-10 "Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies"
45. G. Aliprandi, F. Savioli., "Introduzione ai ceramici avanzati", (1989) Pubblicazione interna ENEA

46. I. Chen, X. Wang "Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth". Nature 404 (2000) 168–71
47. G Pinto Ferreira, J Silva Jr, R do Nascimento, U Umbelino, A Eduardo. "Two-step sintering applied to ceramics". Chapter 19 in book Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques, (2012) 423-436
48. U Sutharsini, M Thanihaichelvan, R Singh. "Two-step sintering of ceramics" Chapter 1 in book: Sintering of Functional Materials, InTech (2018) 3-21
49. A. Thakre, A. Kumar, H.-C. Song, D.-Y. Jeong, J. Ryu, "Pyroelectric energy conversion and its applications - flexible energy harvesters and sensors", Sensors, 19 (2019), 1-25.
50. Shen, Meng & Qin, Yanfeng & Zhang, Yujing & Marwat, Mohsin Ali & Zhang, Chao & Wang, Wanqiang & Zhang, Haibo & Zhang, Guangzu & Jiang, Shenlin. (2018). Enhanced pyroelectric properties of lead-free BNT-BA-KNN ceramics for thermal energy harvesting. Journal of the American Ceramic Society.