

# Ricerca di Sistema elettrico



Realizzazione di componenti di ZnO a spessore sottile  
mediante DLP (LA2.2)

E. Salernitano, T. Delise, P. Fabbri, S. Grilli, E. Leoni, A. Strafella

## Realizzazione di componenti di ZnO a spessore sottile mediante DLP

PRODUZIONE DI NANOPOLVERI A BASE DI ZNO IN IMPIANTO PILOTA, REALIZZAZIONE MEDIANTE AM DI COMPONENTI CERAMICI E LORO INTEGRAZIONE NEI RELATIVI DISPOSITIVI PIROELETTRICI PROTOTIPALI PER ACCUMULO DI ENERGIA (LA2.2)

E. Salernitano, T. Delise, P. Fabbri, S. Grilli, E. Leoni, A. Strafella  
ENEA SSPT-TIMAS-MCC, Via Ravennana 186 – 48018 Faenza (RA)

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica -ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: *1.4 Materiali di frontiera per usi energetici*

Linea di attività: LA 2.2

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia

Responsabile del Work Package: Amelia Montone

Mese inizio previsto: Gennaio 2023

Mese inizio effettivo: Gennaio 2023

Mese fine previsto: Dicembre 2024

Mese fine effettivo: Dicembre 2024

## Indice

1	Risultati attesi.....	5
1.1	Realizzazione di componenti a base di polvere commerciale micrometrica di ZnO mediante DLP .....	5
1.2	Realizzazione di componenti a base di polvere nanometrica di sintesi di ZnO mediante processo ceramico convenzionale.....	6
2	Risultati ottenuti .....	7
2.1	Realizzazione di componenti a base di polvere commerciale micrometrica di ZnO mediante DLP .....	7
2.2	Realizzazione di componenti a base di polvere nanometrica di sintesi di ZnO mediante processo ceramico convenzionale.....	8
2.3	Metodi e procedure .....	9
3	Prodotti attesi.....	12
4	Prodotti sviluppati.....	12
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati .....	14
6	Sintesi delle attività svolte .....	14
7	Dettaglio delle attività svolte .....	15
7.1	Realizzazione di componenti a base di polvere commerciale micrometrica di ZnO mediante DLP .....	16
7.1.1	Sviluppo e validazione della sospensione ceramica fotosensibile ottimale.....	16
7.1.2	Stampa dei provini .....	20
7.1.3	Sinterizzazione dei provini stampati .....	22
7.1.4	Validazione dei provini sinterizzati .....	24
7.2	Realizzazione di componenti a base di polvere nanometrica di sintesi di ZnO mediante processo ceramico convenzionale.....	26
7.2.1	Formatura dei provini.....	26
7.2.2	Sinterizzazione dei provini.....	26
7.2.3	Validazione dei provini .....	28
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte .....	29
9	Pubblicazioni scientifiche .....	29
10	Eventi di disseminazione .....	29

## Indice delle figure

Figura 1 – Schema della linea di attività 2.2 .....	14
Figura 2 – Dettaglio delle attività svolte nella LA 2.2.....	15
Figura 3 – Micrografie della polvere di ZnO tal quale (a) e calcinata a 550 (b) e 650°C (c).....	16
Figura 4 – Micrografia di dettaglio della morfologia superficiale della polvere di ZnO calcinata a 650°C .....	17
Figura 5 – Confronto generale, lista dei picchi di riferimento (JCPDS 36-1451) e dettaglio dei picchi principali della polvere micrometrica commerciale tal quale (rosso) e dopo calcinazione a 550°C (blu) e 650°C (verde).....	17
Figura 6 – Struttura molecolare dei 3 monomeri commerciali selezionati per la preparazione dello slurry ceramico.....	18
Figura 7 – Curve di flusso delle sospensioni ceramiche a base di ossido di zinco in monomeri acrilici, preparati a partire da 4 disperdenti al 2 wt% ed una sospensione di riferimento priva di disperdente.....	19
Figura 8 – Curve di flusso delle sospensioni ceramiche a base di ossido di zinco in monomeri acrilici, preparati a partire da B-145 a valori crescenti di solido a T=25°C e a 3 diverse temperature nel caso ottimale del 40 vol% di ZnO .....	20
Figura 9 – Andamento del Curing depth rispetto all'Exposure Energy in formato lineare (a), e logaritmico (b), e relativo fitting a partire da un modello matematico (resina ceramica costituita dal 40 vol% di ZnO, con 6.5 vol% di disperdente B-145, 0.5 vol% di TPO e monomeri acrilici nella frazione rimanente) .....	21
Figura 10 – Tipici strati di stampa sulla superficie di frattura (a) e laterale (b) del provino .....	22
Figura 11 – Micrografie della superficie di frattura del campione sinterizzato a 950 (a), 1000 (b), 1050 (c) e 1100°C (d) .....	23
Figura 12 – Diffrattogramma del provino di ZnO ottenuto per DLP e sinterizzato a 1050°C .....	24
Figura 13 – Densità e spessore dei provini forniti .....	25
Figura 14 – Lotto dei provini forniti con diametro 6 mm (a) e dettaglio dello spessore (b).....	25
Figura 15 – Lotto dei provini forniti con diametro 10 mm (a) e dettaglio dello spessore (b) .....	25
Figura 16 – Micrografie della superficie di frattura del campione SSS-950 (a), SSS-1000 (b) e TSS (c) .....	27
Figura 17 – Confronto diffrattogrammi provini di ZnO ottenuti da sinterizzazione SSS a 950°C (rosso), SSS a 1000°C (blu) e TSS a 900-850°C (verde) e lista dei picchi di riferimento (JCPDS 36-1451).....	27
Figura 18 – Micrografia della superficie di frattura di un campione sinterizzato a 1350°C.....	28

## Indice delle tabelle

Tabella 1 - Confronto fra i prodotti attesi e quelli sviluppati .....	13
Tabella 2 - Caratteristiche chimico-fisiche dei monomeri scelti per la preparazione dello slurry ceramico foto-reticolabile.....	18
Tabella 3 - Caratteristiche chimico-fisiche dei disperdenti testati per la messa a punto della sospensione a base di ZnO (G: gel; L: liquido).....	19
Tabella 4 - Temperature di sinterizzazione SSS sperimentate .....	22
Tabella 5 - Variazione della densità con la temperatura di sinterizzazione .....	23
Tabella 6 - Processi di sinterizzazione sperimentati .....	26
Tabella 7 - Variazione della densità con il processo di sinterizzazione .....	27
Tabella 8 - Confronto temperatura di sinterizzazione.....	28

# 1 Risultati attesi

Il progetto prevedeva per la presente linea di attività due diversi ambiti di ricerca: da una parte la realizzazione mediante stampa 3D (Additive Manufacturing - AM), a partire da polvere micrometrica commerciale di ossido di zinco (ZnO), di componenti ceramici da integrare nei dispositivi piroelettrici; dall'altra la produzione di analoghi componenti utilizzando il processo ceramico convenzionale a partire da nanopolveri di sintesi a base di ZnO prodotte presso i laboratori ENEA di Casaccia.

La lista dei risultati attesi nei due diversi ambiti, come da capitolato vigente, è riportata nei paragrafi seguenti.

## 1.1 Realizzazione di componenti a base di polvere commerciale micrometrica di ZnO mediante DLP

La tecnologia di stampa 3D applicata ai dispositivi piroelettrici è innovativa rispetto alle tecniche di produzione convenzionali ed è in forte espansione anche in un'ottica di sostenibilità ed economia circolare, consentendo una considerevole riduzione degli scarti di lavorazione e delle materie prime utilizzate. Componenti piroelettrici a base di ZnO realizzati mediante AM non sono però ancora presenti sul mercato. Tra le diverse tecniche, la *Digital Light Processing* (DLP) è una delle più promettenti per la stampa di componenti ceramici, soprattutto per la realizzazione di oggetti di piccole dimensioni, con un alto grado di dettaglio ed elevata finitura superficiale, e si presta facilmente anche al trasferimento su scala industriale. Come i processi ceramici convenzionali, la DLP è un processo multi-step che prevede, dopo la realizzazione del pezzo, un successivo trattamento termico di sinterizzazione ad elevata temperatura per il consolidamento e l'ottenimento delle specifiche caratteristiche richieste. Rispetto ai processi convenzionali, però, l'AM offre tra i principali vantaggi quello di ottenere componenti *near net shape* anche di geometria complessa, con elevata velocità di produzione e risparmio sui relativi costi energetici.

I risultati attesi, in riferimento alla realizzazione di componenti a base di polvere commerciale micrometrica di ZnO mediante AM, sono i seguenti:

- sviluppo di sospensioni ceramiche fotosensibili, caricate con polvere di ZnO, ottimali per il processo di stampa mediante DLP
- caratterizzazione reologia delle sospensioni sviluppate
- valutazione dei parametri di contenuto solido di polvere di ZnO e viscosità delle sospensioni sviluppate per rispettare i vincoli di progetto (contenuto solido non inferiore al 30 wt% e viscosità non superiore a 5 Pa s ad uno shear rate di 10 s<sup>-1</sup>)
- dimostrazione dell'applicabilità della DLP per la realizzazione di provini di ZnO da integrare nei dimostratori piroelettrici ed ottimizzazione del processo di stampa
- realizzazione mediante DLP di provini ceramici sottili, di forma cilindrica, a base di ZnO
- definizione dei parametri ottimali di sinterizzazione dei provini stampati, allo scopo di realizzare componenti sottili da integrare direttamente nei dispositivi piroelettrici (sono stati utilizzati come riferimento i parametri individuati con il processo ceramico convenzionale nella LA 2.1 descritti in dettaglio nel report "Realizzazione di componenti di ZnO a spessore sottile mediante processo ceramico convenzionale", RdS\_PTR 22-24\_PR 1.4\_LA2.1\_107)

- valutazione dei parametri di densità e spessore dei provini realizzati per rispettare i vincoli di progetto (densità relativa in sinterizzato pari almeno a 80% e spessore non superiore a 2 mm)
- caratterizzazione morfologica (SEM) e microstrutturale (XRD) dei componenti ceramici piroelettrici realizzati

## 1.2 Realizzazione di componenti a base di polvere nanometrica di sintesi di ZnO mediante processo ceramico convenzionale

I risultati ottenuti nella LA 2.1, dettagliatamente descritti nel report “Realizzazione di componenti di ZnO a spessore sottile mediante processo ceramico convenzionale” (RdS\_PTR 22-24\_PR 1.4\_LA2.1\_107), sono stati di riferimento per l'utilizzo di polvere nanometrica di sintesi nel processo ceramico convenzionale. È stata testata sia una nanopolvere di ZnO tal quale che una drogata con Mg. I risultati attesi, in riferimento alla realizzazione mediante processo ceramico convenzionale di componenti a base di entrambe le tipologie di nanopolvere, sono i seguenti:

- individuazione dei parametri ottimali di formatura, finalizzata alla realizzazione di componenti sottili di materiale piroelettrico a partire da entrambe le tipologie di nanopolvere di sintesi di ZnO
- definizione dei parametri ottimali di sinterizzazione, finalizzata alla realizzazione di componenti sottili di materiale piroelettrico a partire da entrambe le tipologie di nanopolvere di sintesi di ZnO
- realizzazione, con entrambe le tipologie di nanopolvere di sintesi di ZnO, di provini ceramici di forma cilindrica, con specifiche caratteristiche di elevata densità e spessore ridotto, da integrare come componenti nei dispositivi piroelettrici
- valutazione dei parametri di densità e spessore dei provini realizzati. Tali provini sono aggiuntivi rispetto ai prodotti previsti dal capitolato; come indicatori di verifica sono stati quindi considerati gli stessi della LA 2.1, che aveva come oggetto l'utilizzo del processo ceramico convenzionale con la polvere micrometrica commerciale, in particolare densità relativa in sinterizzato pari almeno a 90% e spessore non superiore a 2 mm.
- caratterizzazione morfologica (*Scanning Electron Microscopy - SEM*) e microstrutturale (*X-Ray Diffraction - XRD*) dei componenti ceramici piroelettrici realizzati.

## 2 Risultati ottenuti

Tutti i risultati previsti nel capitolato per la presente linea di attività in entrambi gli ambiti di ricerca sono stati interamente ottenuti. Le prove sperimentali condotte hanno, inoltre, consentito di ottenere alcuni risultati aggiuntivi non previsti, come specificato nei seguenti paragrafi 2.1 e 2.2. Nel paragrafo 2.3 sono descritti in dettaglio i metodi e le procedure utilizzati per l'ottenimento dei risultati.

### 2.1 Realizzazione di componenti a base di polvere commerciale micrometrica di ZnO mediante DLP

La realizzazione dei componenti ceramici mediante DLP consente un risparmio economico legato ad una maggiore efficienza del processo produttivo, come conseguenza della riduzione dei consumi energetici e dei relativi costi di fabbricazione, non essendo necessarie le lavorazioni di finitura dei componenti che contribuiscono fino al 30-50% del costo complessivo di produzione. Dal punto di vista ambientale, inoltre, un uso più sostenibile delle risorse energetiche e delle materie prime, ha il beneficio di una riduzione delle emissioni, come previsto dalla transizione verde richiesta dal *green deal* europeo.

Riassumendo, per quanto riguarda la realizzazione del componente ceramico, il valore incrementale delle attività proposte è duplice: da una parte la riduzione dello spessore consente di ottenere un incremento dell'efficienza nella produzione di corrente e l'immediata integrazione nel dispositivo senza necessità di successivi trattamenti; dall'altra l'utilizzo di una tecnica innovativa come la DLP consente di semplificare il processo tradizionale eliminando le fasi finali di rettifica e finitura superficiale, di ridurre il consumo di materie prime e di energia.

I risultati ottenuti, in riferimento alla realizzazione di componenti a base di polvere commerciale micrometrica di ZnO mediante AM, sono i seguenti:

- è stato individuato e ottimizzato il pretrattamento di calcinazione della polvere commerciale di ZnO da utilizzare per la preparazione delle sospensioni ceramiche fotosensibili
- è stata effettuata la caratterizzazione morfologica (SEM) e microstrutturale (XRD) della polvere tal quale e calcinata, seppure non esplicitamente richiesto dal progetto
- sono state sviluppate sospensioni ceramiche fotosensibili, caricate con polvere di ZnO, ottimali per il processo di stampa 3D mediante DLP, selezionando la miscela di monomeri a base acrilica, il fotoiniziatore e il disperdente più idonei per realizzare i componenti piroelettrici con le specifiche richieste, considerando sia le caratteristiche reologiche necessarie per la stampa che il ritiro dimensionale che si verifica nella successiva fase di sinterizzazione
- le sospensioni ceramiche fotosensibili sviluppate sono state caratterizzate dal punto di vista del comportamento reologico, al fine di determinare la Shear Viscosity e lo Shear elastic Modulus in fase di fotopolimerizzazione (entrambe le grandezze sono necessarie a valutare la stampabilità della resina)
- è stata dimostrata l'applicabilità della DLP per la realizzazione di componenti ceramici sottili di ZnO da inserire nei dimostratori piroelettrici ed è stato ottimizzato il processo di stampa

- sono stati stampati numerosi provini ceramici sottili a partire dalla sospensione ceramica fotosensibile con le specifiche caratteristiche richieste in termini di contenuto solido di polvere di ZnO e viscosità
- sono stati ottimizzati i parametri di sinterizzazione con il processo ritenuto più idoneo, ad uno stadio (*Single-Step Sintering*, SSS), dei provini stampati per la loro integrazione come componenti nei dispositivi piroelettrici
- sono stati sinterizzati numerosi provini di forma cilindrica con caratteristiche di densità e spessore in molti casi migliori rispetto ai requisiti minimi di progetto
- è stata effettuata la caratterizzazione morfologica (SEM) e microstrutturale (XRD) dei componenti ceramici piroelettrici realizzati
- i provini realizzati, seppure non esplicitamente richiesto dal progetto, sono stati caratterizzati anche in termini del ritiro dimensionale che avviene durante la sinterizzazione, caratteristica che risulta fondamentale per il loro utilizzo come componenti nei dispositivi piroelettrici

## 2.2 Realizzazione di componenti a base di polvere nanometrica di sintesi di ZnO mediante processo ceramico convenzionale

La riduzione dello spessore dei provini ottenuti con processo ceramico convenzionale a partire dalla nanopolvere di sintesi, consente sia l'immediata integrazione nel dispositivo senza necessità di successivi trattamenti sia di massimizzare l'efficienza piroelettrica. Una riduzione dello spessore offre, infatti, come già evidenziato nel caso della polvere micrometrica commerciale nella LA 2.1, il vantaggio di semplificare la procedura di caratterizzazione funzionale e di integrazione nel dispositivo piroelettrico, eliminando le operazioni di assottigliamento richieste e ottimizzando allo stesso tempo l'utilizzo della materia prima.

I risultati ottenuti, in riferimento alla realizzazione di componenti con entrambe le tipologie di polvere nanometrica di sintesi di ZnO mediante processo ceramico convenzionale, sono i seguenti:

- sono stati ottimizzati i parametri di formatura (sono stati individuati la tecnica convenzionale di pressatura, la pressione di esercizio e la tipologia di stampo più idonei per realizzare i componenti piroelettrici con le caratteristiche richieste in considerazione anche del ritiro dimensionale che si verifica nella successiva fase di sinterizzazione)
- sono stati ottimizzati i parametri di sinterizzazione del processo a uno stadio SSS ritenuto più idoneo
- sono stati prodotti provini di forma cilindrica da processo SSS con le specifiche caratteristiche richieste, da integrare come componenti nei dispositivi piroelettrici
- sono stati determinati i parametri di densità e spessore dei provini realizzati
- è stata effettuata la caratterizzazione morfologica (SEM) e microstrutturale (XRD) dei provini realizzati
- sono stati realizzati numerosi provini di forma cilindrica con caratteristiche di densità e spessore in molti casi migliori rispetto ai requisiti minimi di progetto
- i provini realizzati sono stati caratterizzati anche in termini di ritiro dimensionale che avviene durante la sinterizzazione, seppure non esplicitamente richiesto dal progetto.

## 2.3 Metodi e procedure

La strumentazione e le metodiche utilizzate in questa linea di attività per l'ottenimento dei risultati, sia quelli previsti dal capitolato che quelli aggiuntivi, sono descritti di seguito sia per quanto riguarda le caratterizzazioni effettuate che i processi utilizzati.

### Caratterizzazioni:

- Caratterizzazione morfologica: è stata effettuata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM), utilizzando il microscopio *ZEISS EVO 10*, installato presso il laboratorio ENEA SSPT-TIMAS-MCC. I campioni sono stati resi conduttivi attraverso la deposizione di un sottile rivestimento di oro, utilizzando un metallizzatore a sputtering (*modello S150A Edwards*), per evitare fenomeni di caricamento durante la caratterizzazione. Le osservazioni sono state condotte in alto vuoto utilizzando il rivelatore degli elettroni secondari.
- Caratterizzazione strutturale: è stata effettuata mediante diffrazione a raggi X (XRD) utilizzando il diffrattometro *Philips PW1710* per polveri a geometria Bragg-Brentano, dotato di monocromatore e installato presso il laboratorio SSPT-TIMAS-MCC. L'identificazione delle fasi cristalline è stata ottenuta mediante confronto del diffrattogramma sperimentale con quelli di riferimento JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).
- Caratterizzazione reologica: è stato utilizzato il reometro rotazionale *KINEXUS PRO+* della *Malvern*. Per la determinazione della viscosità degli slurry sono state effettuate misure con configurazione piatto-cono e geometria CP4/40 ( $\varnothing$  40mm; angolo 4°). Le analisi sono state svolte a 25°, ed in alcuni casi 45° e 60°C.
- Densità geometrica: è stata espressa come densità relativa percentuale (DR%), cioè come rapporto tra la densità del campione in esame e quella teorica dello ZnO in assenza di porosità (5.6 g/cm<sup>3</sup>). La densità dei campioni è stata stimata come rapporto tra la massa, misurata attraverso una bilancia analitica (+/- 0.1 mg), e il volume, calcolato dalle dimensioni lineari (diametro e spessore), misurate utilizzando comparatori ( $\pm$ 0,01 mm).

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

dove D è il valore della densità del provino e D<sub>T</sub> quella teorica

- Perdita di massa ( $\Delta m$ ): è stata stimata come differenza percentuale della massa dei provini di ZnO prima e dopo sinterizzazione in base alla formula

$$\Delta m (\%) = \frac{m_v - m_s}{m_v} \times 100$$

dove m<sub>v</sub> è il valore della massa del provino verde e m<sub>s</sub> quella del sinterizzato

- Ritiro lineare (RL): è stato espresso come media aritmetica tra la riduzione percentuale del diametro e dell'altezza del verde associato al processo di sinterizzazione, calcolati in accordo con le formule:

$$RD (\%) = \frac{D_v - D_s}{D} \times 100$$

$$RH (\%) = \frac{H_v - H_s}{H} \times 100$$

dove  $D_v$  è il valore del diametro del provino verde e  $D_s$  quello del sinterizzato,  $H_v$  è lo spessore del provino verde e  $H_s$  quello del sinterizzato

## Processi:

- Calcinazione polvere: la polvere commerciale di ossido di zinco è stata sottoposta ad un trattamento termico in aria al fine di ridurre l'area superficiale delle particelle ceramiche rendendola più idonea all'impiego nella preparazione di slurry fotopolimerici per stampa DLP. Il trattamento termico è stato condotto in assenza di pressione (*pressureless*) nella muffola *Gelman*. Il forno ha una camera in refrattario che consente di trattare in aria fluente e non, può raggiungere una temperatura massima di lavoro di 1200°C e la zona riscaldata ha una dimensione di 300\*220\*150 mm, sufficiente a garantire uniformità di temperatura dei campioni. Il riscaldamento e il raffreddamento sono stati impostati a 200 °C/h.
- Preparazione della sospensione ceramica fotoreattiva: la polvere ceramica è miscelata con i monomeri, il fotoiniziatore ed il disperdente tramite giara ceramica contenente un singolo corpo macinante da 20mm. La polvere viene addizionata tramite aggiunte successive a tutti i componenti, posti preventivamente in giara. Tali aggiunte seguite da una fase di miscelazione hanno lo scopo di facilitare la dispersione della polvere, fino a completa omogeneità della sospensione. La fase di dispersione ha un ruolo fondamentale nella preparativa dello slurry, soprattutto quando il contenuto solido è elevato. Per la miscelazione è stato impiegato un mulino planetario monogiara marca Fritsch, modello Pulverisette 6. Tale strumentazione applica alla giara sia una rivoluzione rispetto ad un asse centrale che una rotazione. Tali movimenti rotatori causano una traiettoria del corpo macinante che coinvolge parzialmente le pareti e attraversa sempre l'asse centrale della giara, pertanto è efficace anche nella miscelazione di paste a maggiore viscosità, o slurry ad elevato contenuto solido. Le giare ed i corpi macinanti impiegati nella preparazione degli slurry sono in zirconia, scelta per la sua elevata durezza e resistenza all'abrasione rispetto all'ossido di zinco, così da limitare l'eventuale contaminazione della sospensione. Il ciclo di miscelazione consiste in miscelazioni a velocità variabile tra 150 e 200 rpm per circa 6 ore, alternando 20 minuti di miscelazione e 40 min di pausa, al fine di evitare il surriscaldamento della sospensione.
- Stampa 3D mediante Digital Light Processing (DLP): è stata utilizzata la stampante *3DLPrinter-HD 2.0+ di Robotfactory*, avente un volume utile di stampa pari a L 100 x W 56 x H 150 mm, dotata di una sorgente luminosa consistente in una lampada a vapori di mercurio ad alta pressione da 250 W e 3000 lm di flusso luminoso. L'irradianza sulla base di costruzione, dove avviene la polimerizzazione, è stata calibrata a 100 mW/cm<sup>2</sup> nell'intervallo 320-500 nm. Lo spessore di stampa (layer height) è stato impostato a 20-50 µm, mentre i tempi di esposizione di ciascuno strato sono compresi tra 20 s per la base di costruzione e 15 s per oggetto. La stampante è stata modificata in modo da poter riscaldare la camera tramite una sorgente di aria calda, questo consente di incrementare la temperatura della resina ceramica fino a circa 60°C, riducendone la viscosità.
- Formatura dei provini verdi: la formatura dei provini verdi è stata eseguita con pressa uniaassiale oleodinamica *GTA Lombardia srl.* allo stato secco. La pressione viene applicata sulla polvere in modo unidirezionale. È stato utilizzato uno stampo di acciaio per provini cilindrici di diametro 13.6 mm e una pressione di esercizio pari a 100 MPa.
- Pretrattamento delle nanopolveri di sintesi: le nanopolveri di sintesi si presentavano agglomerate e igroscopiche; in base a questa valutazione qualitativa, prima di procedere al

processo di formatura, si è reso necessario un pretrattamento di macinazione ed essiccamento. La macinazione è stata effettuata con mortaio e pestello di agata e successivamente l'essiccamento è stata fatta in stufa a 400°C per un'ora in flusso di aria.

- Debinding: la rimozione delle componenti organiche, che costituiscono circa il 60 vol% dei campioni ottenuti tramite stampa 3D. Il ciclo termico di debinding è stato svolto nella stessa muffola impiegata per il trattamento termico delle polveri ceramiche. È stato messo a punto basandosi sulla temperatura di decomposizione dei monomeri, sulla base di studi precedenti svolti su campioni ceramici ottenuti da stampa 3D-DLP a partire da resine aventi la stessa composizione per quanto riguarda monomeri, fotoiniziatore e disperdente. Il ciclo applicato prevede i seguenti passaggi in aria fluente: riscaldamento a 15°C/ora fino a 315°C, isoterma a 315°C per 60 min, riscaldamento a 15°C/ora fino a 700°C, isoterma a 700°C per 30 min.
- Sinterizzazione: i provini verdi ottenuti sia da stampa 3D che dal processo di formatura sono stati sottoposti al consolidamento delle particelle ceramiche mediante trattamento termico di sinterizzazione ad elevata temperatura, condotto in assenza di pressione (*pressureless*) nel forno tubolare *Carbolite Gero TF1-16/100/450*. Il forno ha una camera tubolare in allumina che consente di sinterizzare in atmosfera controllata senza rischi di contaminazione. Il diametro interno del tubo di lavoro è di circa 75 mm, può raggiungere una temperatura massima di lavoro di 1600°C e la zona riscaldata ha una lunghezza di 450 mm, sufficiente a garantire uniformità di temperatura nei provini che devono essere sinterizzati. Il riscaldamento e il raffreddamento sono stati impostati a 200 °C/h. Per quanto riguarda i provini ottenuti da stampa 3D, i campioni al termine del ciclo di debinding non hanno ancora proprietà meccaniche tali da poter essere maneggiati, pertanto il ciclo di sinterizzazione è svolto in un singolo stadio, a seguire il trattamento di *debinding*, con rampa di riscaldamento e raffreddamento pari a 200°C/ora nello stesso forno *Gelman* a camera.

### 3 Prodotti attesi

Il progetto prevedeva per la presente linea di attività i seguenti prodotti:

- rapporto tecnico descrittivo dell'ottimizzazione del processo di realizzazione mediante DLP dei componenti da inserire nei dimostratori piroelettrici con il dettaglio dei risultati sperimentali ottenuti (sviluppo delle sospensioni ceramiche fotosensibili, stampa dei provini mediante DLP, successivo trattamento termico di sinterizzazione, caratterizzazioni e validazioni effettuate)
- fornitura di almeno 4 componenti realizzati mediante DLP per la loro integrazione nei dispositivi piroelettrici, rispondenti ai vincoli di densità e spessore attesi dal progetto e stampati a partire da una sospensione ceramica fotosensibile rispondente ai requisiti di contenuto solido e viscosità minimi previsti

### 4 Prodotti sviluppati

Sono stati sviluppati tutti i prodotti previsti nel capitolato per la presente linea di attività, ottenendo in alcuni casi risultati superiori a quelli attesi, e ne sono stati sviluppati alcuni aggiuntivi rispetto a quelli previsti.

#### **Prodotti sviluppati previsti nel capitolato:**

- è stato redatto il presente rapporto tecnico comprensivo della descrizione dell'attività sperimentale, del dettaglio dello sviluppo delle sospensioni ceramiche fotosensibili, della stampa dei provini mediante DLP, del successivo trattamento termico di sinterizzazione e delle caratterizzazioni e validazioni effettuate
- sono stati forniti 14 componenti da integrare nei dispositivi piroelettrici, rispetto ai 4 richiesti da capitolato, realizzati mediante DLP a partire da una sospensione ceramica fotosensibile rispondente ai requisiti di contenuto solido e viscosità minimi previsti, di due diversi diametri e con caratteristiche di densità e spessore migliori rispetto a quelle richieste dal progetto

#### **Prodotti sviluppati non previsti nel capitolato:**

- sono stati forniti 13 componenti aggiuntivi, non previsti nel capitolato, realizzati mediante processo ceramico convenzionale a partire da polvere nanometrica di sintesi di ZnO (9 da nanopolvere tal quale e 4 da nanopolvere drogata con Mg)

Nella tabella seguente sono riassunti i prodotti attesi e quelli sviluppati, sia previsti nel capitolato che aggiuntivi, anche in riferimento agli indicatori di verifica del progetto.

	<b>Indicatore di verifica</b>	<b>Valore atteso</b>	<b>Valore ottenuto</b>
<b>DLP con polvere micrometrica di ZnO</b>	Contenuto solido sospensione ceramica fotosensibile [wt%]	$\geq 30$	40
	Viscosità sospensione ceramica fotosensibile [Pa s] (shear rate $10 \text{ s}^{-1}$ )	$\leq 5$	4.4 (a 60°C)
	Numero provini forniti	$\geq 4$	14 (10 di diametro $\cong 6 \text{ mm}$ e 4 di diametro $\cong 10 \text{ mm}$ )
	Densità media relativa dopo sinterizzazione [%]	$\geq 80$	90 (91% per il lotto con diametro $\cong 6 \text{ mm}$ e 87% per quello di diametro $\cong 10 \text{ mm}$ )
	Spessore medio dopo sinterizzazione [mm]	$\leq 2$	0.8 (0.9 per il lotto con diametro $\cong 6 \text{ mm}$ e 0.8 mm per quello di diametro $\cong 10 \text{ mm}$ )
<b>Processo convenzionale con polvere nanometrica di ZnO</b>	Numero provini forniti	prodotto aggiuntivo	13 (9 da nanopolvere ZnO tal quale e 4 da nanopolvere drogata con Mg)
	Densità media relativa dopo sinterizzazione [%]	prodotto aggiuntivo	94.6 (96.6% per il lotto tal quale e 90.5% per quello drogato con Mg)
	Spessore medio dopo sinterizzazione [mm]	prodotto aggiuntivo	1.5 (1.6 mm per il lotto tal quale e 1.4 mm per quello drogato con Mg)

Tabella 1 - Confronto fra i prodotti attesi e quelli sviluppati

## 5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

La presente LA non ha richiesto scostamenti tecnici/economici rispetto a quanto preventivato e non sono state riscontrate criticità in riferimento al piano dei rischi presentato.

## 6 Sintesi delle attività svolte

Obiettivo della LA 2.2 è stata la realizzazione mediante DLP di componenti cilindrici di ZnO a spessore sottile da integrare nei dispositivi piroelettrici. Tale tecnica ha consentito di raggiungere risultati analoghi a quelli del processo ceramico convenzionale, in termini di densità e spessore, permettendo però di superarne alcuni punti critici, tra cui tempi e costi di produzione, ottimizzando l'utilizzo delle materie prime ed eliminando le fasi finali di rettifica e finitura superficiale. È stata sviluppata ed ottimizzata una sospensione ceramica fotosensibile, rispondente ai requisiti di contenuto solido e viscosità previsti, e sono stati stampati, consolidati e forniti i componenti, in numero superiore a quello richiesto e di due diversi diametri anche se non previsto nel capitolato. Come prodotto aggiuntivo sono stati anche forniti provini realizzati mediante processo ceramico convenzionale, a partire da due diverse tipologie di nanopolvere di sintesi di ZnO, una tal quale e una drogata con Mg.

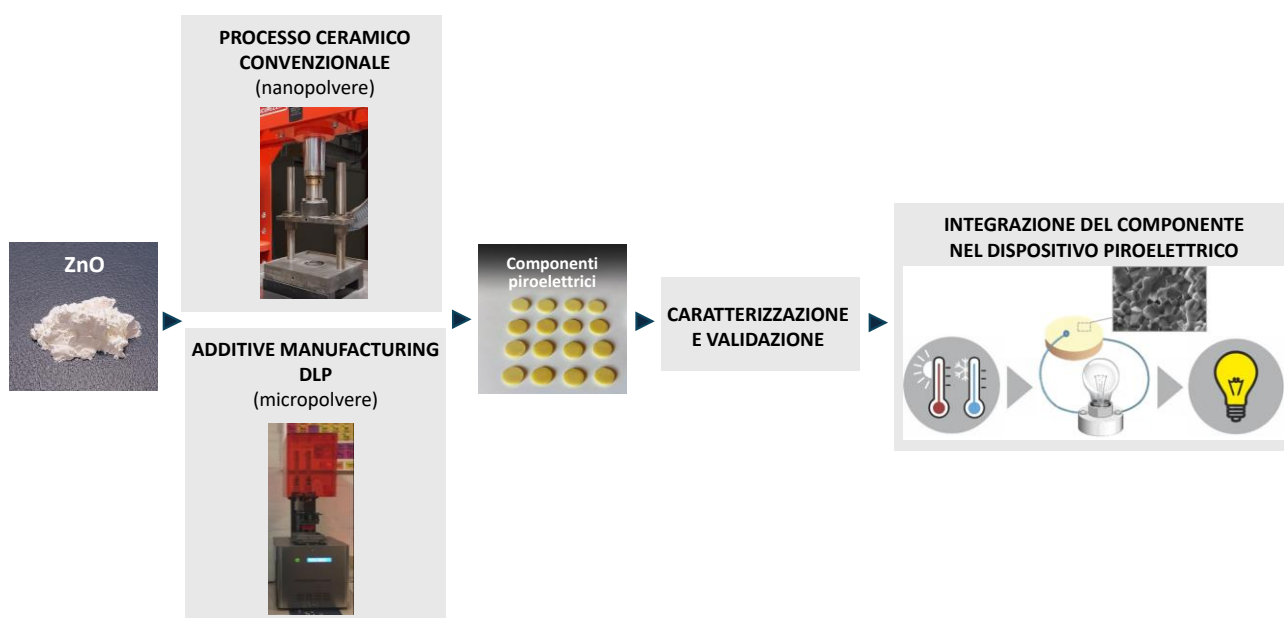


Figura 1 – Schema della linea di attività 2.2

## 7 Dettaglio delle attività svolte

L'attività svolta è stata finalizzata alla fabbricazione di provini ceramici a base di ZnO da utilizzare come componenti per dispositivi piroelettrici. I provini sono stati realizzati sia mediante DLP, a partire da polvere micrometrica commerciale, sia utilizzando il processo ceramico convenzionale, a partire da due diverse tipologie di polvere nanometrica di sintesi. In entrambi i casi per la definizione delle condizioni operative si è fatto riferimento ai parametri messi a punto nella LA 2.1 (report RdS\_PTR 22-24\_PR 1.4\_LA2.1\_107) e i processi adottati sono stati ottimizzati al fine di rispettare i vincoli previsti dal progetto.

La figura 2 riporta uno schema di dettaglio della sperimentazione svolta. La realizzazione di provini a base di polvere nanometrica di sintesi è aggiuntiva rispetto ai prodotti previsti da capitolato; come indicatori di verifica sono stati pertanto considerati quelli indicati nella LA 2.1, che aveva come oggetto l'utilizzo dello stesso processo anche se con polvere micrometrica commerciale.

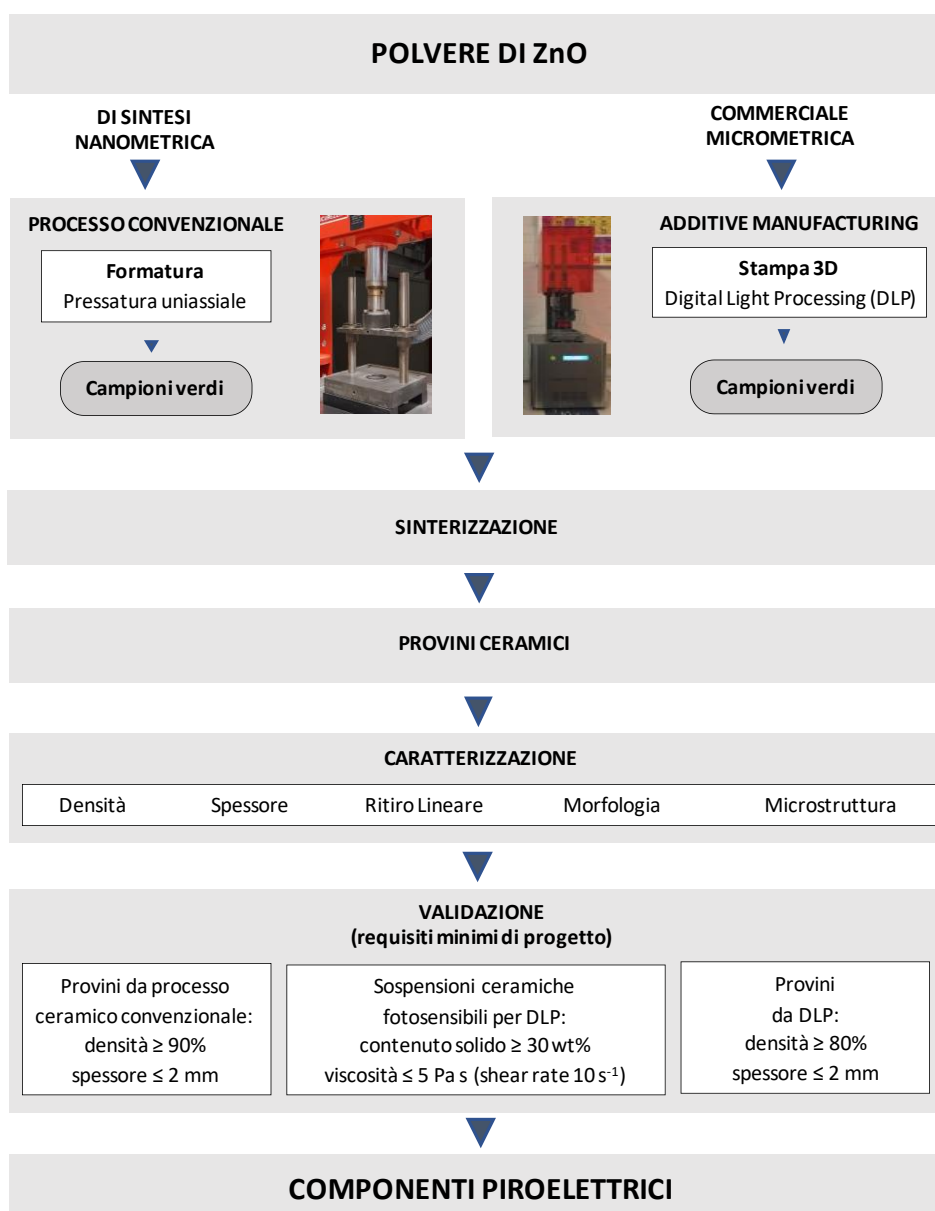


Figura 2 - Dettaglio delle attività svolte nella LA 2.2

## 7.1 Realizzazione di componenti a base di polvere commerciale micrometrica di ZnO mediante DLP

L'attività sperimentale ha previsto lo sviluppo di una sospensione ceramica fotosensibile ottimale per il processo DLP, la stampa di provini cilindrici a spessore sottile, seguita dalla loro sinterizzazione, ed infine dalla validazione dei componenti ottenuti in base agli indicatori previsti dal progetto. L'applicabilità della DLP, come processo produttivo versatile e a basso costo per la fabbricazione di componenti da integrare nei dispositivi piroelettrici, è stata valutata anche mediante caratterizzazione chimico-fisica e morfologica dei provini ottenuti.

### 7.1.1 Sviluppo e validazione della sospensione ceramica fotosensibile ottimale

Sono state sviluppate sospensioni ceramiche fotosensibili, da caricare con la polvere micrometrica commerciale di ZnO per la messa a punto del processo di stampa mediante DLP. A tale scopo sono stati individuati i monomeri e i disperdenti più idonei all'ottenimento di sospensioni ceramiche a base acrilica con adeguata viscosità. La scelta è stata effettuata sulla base delle caratteristiche reologiche necessarie per la stampa, al meglio di quanto ottenibile partendo da una polvere ad elevata area superficiale, come quella selezionata. È stata quindi messa a punto la procedura per la caratterizzazione reologica, allo scopo di definire nei dettagli concentrazioni ottimali di solido, disperdente, ma anche test di fotoreticolazione per determinare i tempi di fotopolimerizzazione.

Al fine di massimizzare il contenuto di ZnO, è stato messo a punto un processo di calcinazione della polvere ceramica per ridurre l'area superficiale e di conseguenza la reattività. Il processo è stato condotto a due diverse temperature (550 e 650°C) e la valutazione è stata effettuata sulla base della caratterizzazione morfologica e strutturale (fig. 3-5).

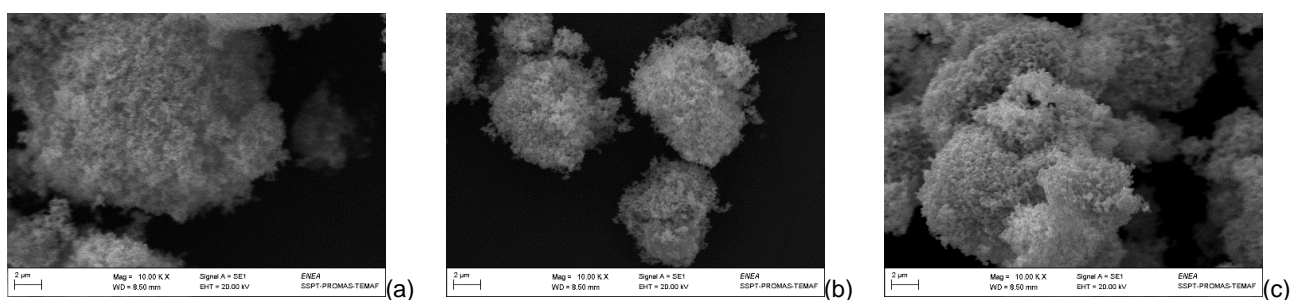


Figura 3 – Micrografie della polvere di ZnO tal quale (a) e calcinata a 550 (b) e 650°C (c)

Dopo la calcinazione a 550°C la polvere di ZnO non mostra una modifica evidente nella morfologia, rispetto a quella tal quale, pur riducendo la dimensione degli aggregati; a 650°C invece la superficie appare meno nanostrutturata e i grani iniziano ad essere più sfaccettati, come accade nel processo di sinterizzazione e come evidenziato più chiaramente dalla micrografia a più alto ingrandimento in figura 4.

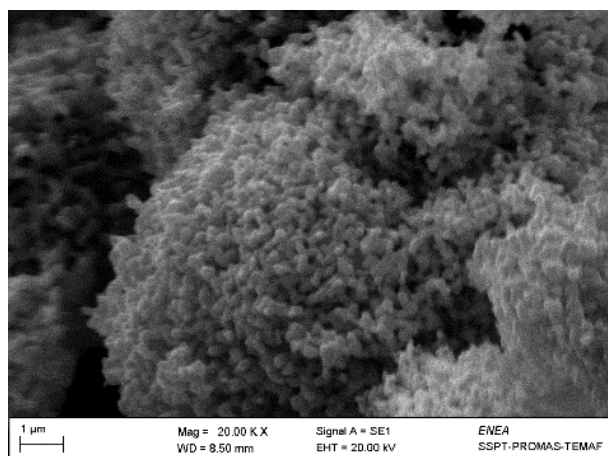


Figura 4 – Micrografia di dettaglio della morfologia superficiale della polvere di ZnO calcinata a 650°C

La caratterizzazione strutturale ha confermato la presenza di un'unica fase cristallografica corrispondente allo ZnO esagonale (Zincite) (fig. 5). La struttura cristallina è quella esagonale wurzitica con i picchi corrispondenti a quelli del diffrattogramma di riferimento (JCPDS 36-1451). Dal confronto dei tre picchi principali, inoltre, emerge la riduzione dell'ampiezza a metà altezza al crescere della temperatura, confermando quanto osservato per la morfologia. Sulla base dei risultati ottenuti, si è scelto quindi di utilizzare per lo sviluppo della sospensione ceramica fotosensibile ottimale la polvere di ZnO calcinata a 550°C.

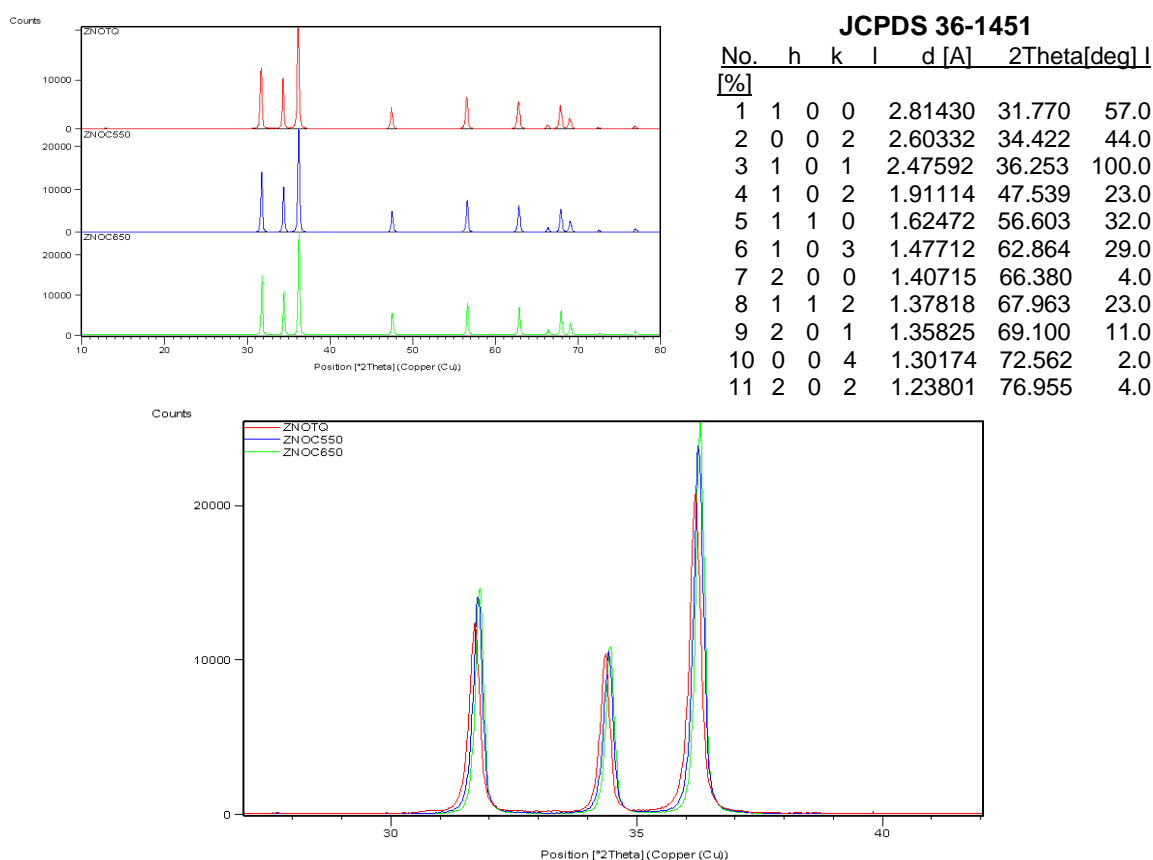


Figura 5 – Confronto generale, lista dei picchi di riferimento (JCPDS 36-1451) e dettaglio dei picchi principali della polvere micrometrica commerciale tal quale (rosso) e dopo calcinazione a 550°C (blu) e 650°C (verde)

I monomeri acrilici scelti per preparare la dispersione ceramica sono riportati in figura 6. Tali molecole sono state scelte per la loro compatibilità con un fotoiniziatore, il diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (TPO), caratterizzato da un massimo di assorbimento a 405 nm. Pertanto la miscela liquida monomeri-fotoiniziatore a seguito di irraggiamento a tale lunghezza d'onda, reticola nell'arco di pochi secondi formando un polimero termoindurente, con proprietà idonee all'ottenimento di stampe con buon grado di definizione e adeguate proprietà meccaniche. I tre monomeri selezionati sono caratterizzati inoltre da una ridotta viscosità (tab. 2), che favorisce la preparazione di sospensioni fotosensibili con maggiore contenuto solido a parità di viscosità. I tre monomeri sono stati miscelati in parti uguali in peso e a questa soluzione è stato aggiunto un 1% in peso di fotoiniziatore.

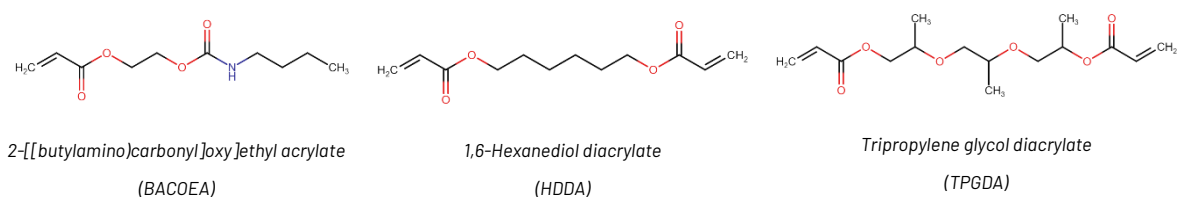


Figura 6 - Struttura molecolare dei 3 monomeri commerciali selezionati per la preparazione dello slurry ceramico

Monomeri	BACOEA	HDDA	TPGDA
Mw (g/mol)	215	226	300
n. Funzionalità (met)acrilate	1	2	2
Viscosità, 25°C (mPa s)	20-50	5-8	10-15
Densità (g/cm <sup>3</sup> )	1.07	1.02	1.03
Indice di rifrazione, 25°C	1.460	1.455	1.449
Tensione superf., 20°C (dyn/cm)	33	39	33
T <sub>g</sub> (°C)	- 3	48	80
Tensile Strength (MPa)	---	35	38
Young's Module (MPa)	---	1700	1550
Allungamento a rottura %	> 100	2	5

Tabella 2 - Caratteristiche chimico-fisiche dei monomeri scelti per la preparazione dello slurry ceramico foto-reticolabile

Sono stati selezionati e testati 6 disperdenti differenti (tab. 3), confrontandone l'effetto su stabilità e viscosità della sospensione di ZnO in monomeri acrilici, avente un contenuto solido pari al 16 vol%. L'obiettivo è quello di minimizzare la viscosità dinamica della sospensione ceramica, e conseguentemente massimizzarne il contenuto di ZnO, mantenendo un valore di viscosità di taglio inferiore a 5 Pa·s nell'intorno dei 10 s<sup>-1</sup>. Tali caratteristiche reologiche risultano ottimali per la stampa con *ROBOTFACTORY 3DLPrinter-HD 2.0+*.

Disperdenti	Tipologia	Stato Fisico	Carica	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Am.value [mgKOH/g]	Ac.value [mgKOH/g]	pH
B-105	unsaturated polycarboxylic acid polymer	L	--	1.05	--	365	--
B-108	Hydroxy-functional carboxylic acid ester	L	--	0.94	71	--	--
B-111	Phosphoric acid ester	L	anionico	1.16	--	129	<<7
B-145	Phosphoric ester salt of a high molecular weight copolymer	L	anionico	1.07	71	76	<7
KD-2	alkylene oxide copolymer	L	cationico	1.02	--	19-31	9-11
KD-9		G	anionico	0.9	--	70-75	--

Tabella 3 - Caratteristiche chimico-fisiche dei disperdenti testati per la messa a punto della sospensione a base di ZnO (G: gel; L: liquido)

La quantità di dispersante contenuta in ciascuna sospensione è pari al 2 % in peso rispetto allo ZnO. B-105 e KD-9 si sono dimostrati non compatibili con l'ossido di zinco, producendo sospensioni a viscosità estremamente maggiore rispetto a quella di riferimento priva di dispersante. In figura 7 sono riportate le curve reologiche delle 5 sospensioni considerate per ulteriore approfondimento.

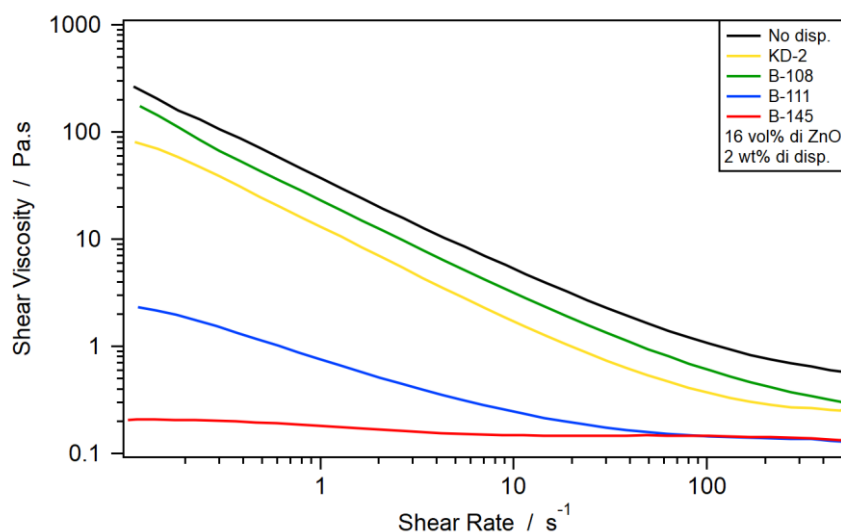


Figura 7 - Curve di flusso delle sospensioni ceramiche a base di ossido di zinco in monomeri acrilici, preparati a partire da 4 disperdenti al 2 wt% ed una sospensione di riferimento priva di dispersante

Tutti gli slurry presi in esame hanno un comportamento *shear thinning* ovvero presentano una diminuzione della viscosità all'aumento dello *shear rate*, nell'intervallo di shear rate considerato. La maggiore riduzione di viscosità è stata ottenuta con il dispersante B-145, consentendo il raggiungimento di una viscosità circa costante e pari a 0.2 Pa·s. Il B-145 è stato pertanto impiegato nella preparativa di sospensioni a maggiore contenuto di ZnO. La sospensione ottimizzata per la stampa 3D dei componenti ha un contenuto di ZnO pari al 40 vol%, 6.5 vol% di B-145 e 0.5 vol% di TPO, e monomeri acrilici nella frazione rimanente (fig.8).

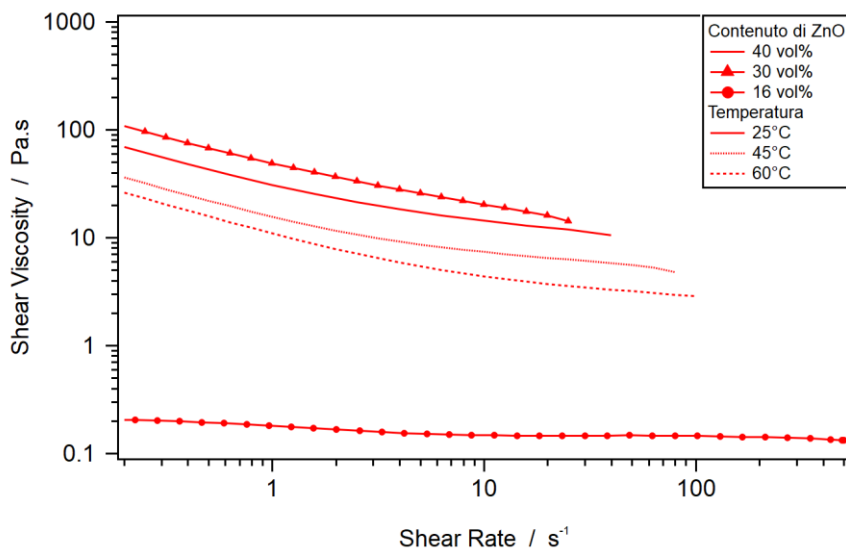


Figura 8 – Curve di flusso delle sospensioni ceramiche a base di ossido di zinco in monomeri acrilici, preparati a partire da B-145 a valori crescenti di solido a T=25°C e a 3 diverse temperature nel caso ottimale del 40 vol% di ZnO

L'incremento del contenuto solido fa aumentare la *shear viscosity*, peggiorando la stampabilità della sospensione. Si è ridotta la viscosità calcinando le polveri a 550°C, questo trattamento termico ha permesso di aumentare la percentuale di solido fino al 40 vol%, senza inficiare la fluidità della sospensione. Le condizioni di viscosità richieste sono state raggiunte variando la temperatura di processo. La sospensione ottimizzata, presenta valori di viscosità inferiori a 5 Pa·s a 10 s<sup>-1</sup>, alla temperatura di 60°C impiegata nel processo di stampa.

I parametri che costituiscono gli indicatori quantitativi di valutazione per la sospensione ceramica fotosensibile (contenuto solido ≥ 30 wt% e viscosità ≤ 5 Pa·s ad uno *shear rate* di 10 s<sup>-1</sup>) sono stati pienamente soddisfatti.

### 7.1.2 Stampa dei provini

La dimensione del componente stampato è stata ottimizzata tenendo conto anche del ritiro durante la successiva fase di sinterizzazione. Il processo di stampa è stato messo a punto su provini verdi di diametro pari a circa 8 mm, considerato però che il rapporto superficie/spessore del componente è proporzionale all'efficienza piroelettrica del dispositivo in cui viene integrato, sono stati stampati anche provini di diametro maggiore (circa 13 mm) allo scopo di massimizzare le prestazioni del dispositivo.

La definizione dei parametri di stampa è stata ottenuta dall'irraggiamento di diversi campioni di *slurry* di ZnO per intervalli di tempo definiti, misurando lo spessore di resina polimerizzata in ciascun esperimento. I tempi sono stati quindi convertiti in *Exposure Energy* (quantità di energia assorbita dalla resina) rapportandoli con lo spessore di fotopolimero ottenuto. Tale dato è utilizzato poi per la determinazione di un ulteriore parametro di stampa, ovvero il *layer height* per lo *slicing* (spessore del singolo strato stampato). I dati ottenuti sono riportati in figura 9, impiegando il modello per la determinazione della profondità di fotoreticolazione ( $D_c$ ):

$$D_c = \frac{2\langle d \rangle}{3\bar{Q}} \frac{1}{\Phi} \frac{n_0^2}{\Delta n^2} \ln\left(\frac{E_0}{E_{crit}}\right)$$

dove  $\langle d \rangle$  è la dimensione media delle particelle ceramiche,  $\Delta n^2$  è il quadrato della differenza degli indici di rifrazione del ceramico e del mezzo (liquido, ovvero la miscela di monomeri e additivi),  $n_0$  l'indice di rifrazione del mezzo,  $\bar{Q}$  corrisponde all'efficienza di scattering,  $\Phi$  è la frazione in volume delle particelle (solido),  $E_{crit}$  è la densità di energia minima per attivare la fotopolimerizzazione ed  $E_0$  è la densità di energia incidente sul campione. La curva di fitting risultante è:

$$D_c = 24.025 * (\ln(E_0) - 3.977)$$

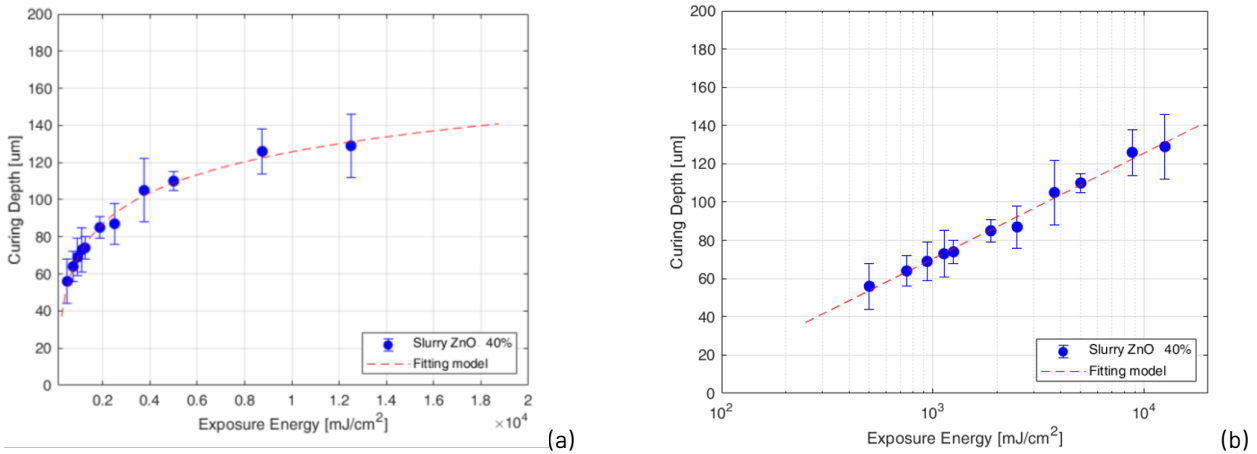


Figura 9 – Andamento del Curing depth rispetto all'Exposure Energy in formato lineare (a), e logaritmico (b), e relativo fitting a partire da un modello matematico (resina ceramica costituita dal 40 vol% di ZnO, con 6.5 vol% di disperdente B-145, 0.5 vol% di TPO e monomeri acrilici nella frazione rimanente)

I dati raccolti tramite l'analisi del *curing depth* hanno consentito di determinare lo *slicing* in funzione dei tempi di esposizione per ciascun strato di resina. I parametri di irraggiamento utilizzabili, in fase di stampa, sono compresi tra 10 e 20 s (ovvero 600-1200 mJ/cm²) e in queste condizioni si ottengono spessori di reticolazione compresi tra 55 e 70 µm. Per assicurarsi una corretta adesione tra i *layer* di stampa, è stato adottato un *layer height* pari a 30 µm, e tempi di esposizione per la base di costruzione (per fare aderire correttamente l'oggetto stampato al supporto che lo sostiene durante la stampa) e per l'oggetto rispettivamente di 17 e 20 s, mantenendo sia l'ambiente di stampa che la resina a circa 60°C con riscaldamento ad aria. Questo ha consentito l'ottenimento di oggetti stampati di diametro 8 e 13 mm con ridotta presenza di difetti.

### 7.1.3 Sinterizzazione dei provini stampati

I provini, prima di poter essere utilizzati come componenti nei dispositivi piroelettrici, vengono sottoposti a trattamento termico per l'eliminazione della resina (*debinding*) e poi a consolidamento mediante sinterizzazione a singolo stadio. Sono state sperimentate quattro diverse temperature e sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico i corrispondenti provini, come indicato in tabella 4.

Nome provino	Sinterizzazione	Temperatura [°C]	Durata [h]
DLP_SSS-950	SSS	950	1
DLP_SSS-1000	SSS	1000	1
DLP_SSS-1050	SSS	1050	1
DLP_SSS-1100	SSS	1100	1

Tabella 4 - Temperature di sinterizzazione SSS sperimentate

In tutti i casi, osservando la superficie esterna del campione, si distinguono chiaramente gli strati di stampa (fig. 10). A più alto ingrandimento si possono osservare meglio la morfologia e la dimensione dei grani (fig. 11).

Fino a 1000°C i grani rivelano una geometria globulare e si mantengono di dimensioni molto piccole, per crescere fino a circa un paio di micron e mostrare facce ben distinguibili a 1050°C e, infine, evidenziare nuovamente una morfologia con agglomerati meno riconoscibili quando la temperatura sale fino a 1100°C. Sulla base della morfologia e del vincolo di progetto (densificazione  $\geq 80\%$ ), il processo di sinterizzazione più idoneo alla produzione dei provini da integrare come componenti nei dispositivi piroelettrici è risultato quello a 1050°C (tab. 5).

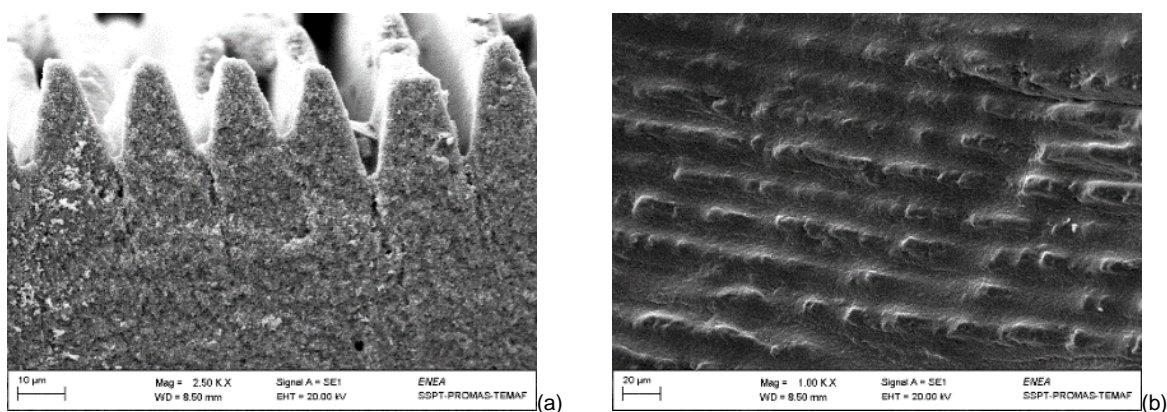


Figura 10 - Tipici strati di stampa sulla superficie di frattura (a) e laterale (b) del provino

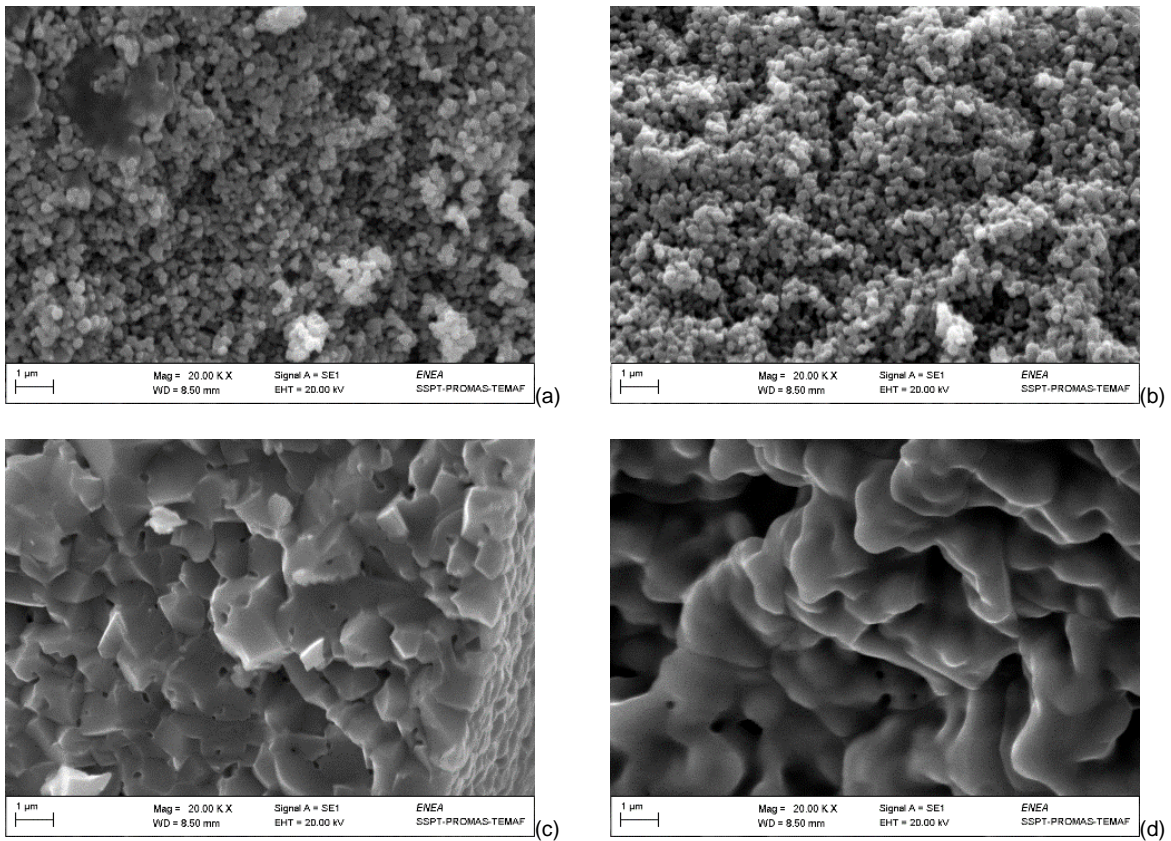


Figura 11 - Micrografie della superficie di frattura del campione sinterizzato a 950 (a), 1000 (b), 1050 (c) e 1100°C (d)

Temperatura [°C]	950	1000	1050	1100
Durata [h]	1	1	1	1
Densità relativa [%]	≅ 50	61.1	97.6	97.3

Tabella 5 - Variazione della densità con la temperatura di sinterizzazione

La caratterizzazione microstrutturale di un provino ottenuto nelle condizioni di sinterizzazione ottimali, ha confermato la presenza di un'unica fase cristallografica corrispondente allo ZnO esagonale (Zincite)(fig. 12).

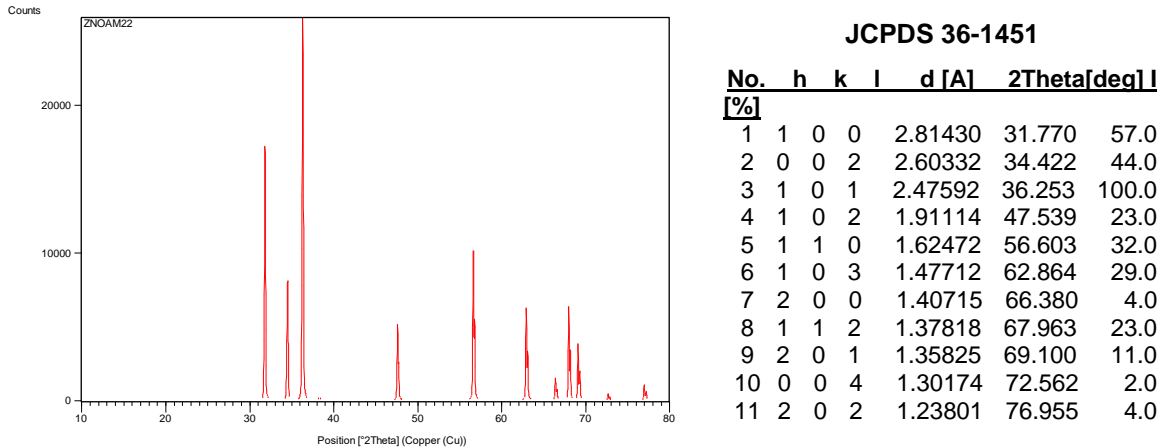


Figura 12 – Diffrattogramma del provino di ZnO ottenuto per DLP e sinterizzato a 1050°C e lista dei picchi di riferimento (JCPDS 36-1451)

#### 7.1.4 Validazione dei provini sinterizzati

I parametri che costituiscono gli indicatori quantitativi dell'attività sono:

- densità relativa in sinterizzato  $\geq 80\%$
- spessore provini  $\leq 2$  mm
- provini forniti per la caratterizzazione e/o integrazione nei dispositivi  $\geq 4$ .

I provini stampati sono stati quindi validati dopo sinterizzazione rispetto ai valori di densità e spessore e ne sono stati ottenuti 10 di diametro 6 mm, a partire da un diametro di stampa di 8 mm, e 4 di diametro 10 mm, a partire da un diametro di stampa di 13 mm, con valori considerevolmente superiori agli indicatori quantitativi del progetto (fig. 13). Il lotto con diametro 6 mm è caratterizzato, infatti, da una densità media del 91%, rispetto al valore teorico di  $5.61 \text{ g/cm}^3$ , con un range compreso tra 87 e 96%, e da uno spessore medio uguale a 0.9 mm, con un range compreso tra 0.4 e 1.2 mm. Il lotto di diametro 10 mm presenta, invece, una densità media di 87%, con un range compreso tra 84 e 88%, e uno spessore medio pari a 0.8 mm, con un range compreso tra 0.6 e 1.2 mm.

I due lotti, forniti per l'integrazione come componenti nei dispositivi piroelettrici, sono mostrati nelle figure 14 e 15 dove è riportato anche il dettaglio di un singolo provino da cui risulta chiaramente come lo spessore sia molto inferiore al valore minimo richiesto.



## 7.2 Realizzazione di componenti a base di polvere nanometrica di sintesi di ZnO mediante processo ceramico convenzionale

Parallelamente alla stampa 3D dei componenti ceramici piroelettrici, sebbene non previsto dai deliverables del progetto, sono stati realizzati anche componenti sottili a base di polvere nanometrica di sintesi di ZnO, sia tal quale che drogata con Mg, mediante processo ceramico convenzionale. Sono state ottimizzate le fasi di formatura e sinterizzazione sulla base dei risultati ottenuti con la polvere micrometrica commerciale nella LA2.1.

### 7.2.1 Formatura dei provini

Sono stati individuati i parametri di pressatura uniassiale ottimali per realizzare componenti piroelettrici che rispettassero gli stessi vincoli di progetto richiesti nella LA 2.1 per la polvere commerciale (densità  $\geq 90\%$  e spessore  $\leq 2\text{mm}$ ). La nanopolvere drogata con Mg si presentava molto agglomerata e umida, quindi, prima delle fasi del processo ceramico, è stata macinata in mortaio e sottoposta a pretrattamento termico in stufa. I provini verdi hanno mostrato una densità media di circa il 49% nel caso della nanopolvere tal quale e del 40% nel caso di quella drogata con Mg.

### 7.2.2 Sinterizzazione dei provini

Sono stati definiti i parametri ottimali di sinterizzazione anche con il supporto della caratterizzazione morfologica (SEM) e microstrutturale (XRD). I provini ottenuti sono stati caratterizzati dal punto di vista della densità, spessore e ritiro dimensionale sebbene non richiesto dal progetto.

#### Nanopolvere di ZnO tal quale

Sono stati testati entrambi i processi di sinterizzazione sperimentati per il processo ceramico convenzionale nella LA2.1, a singolo stadio (*Single Step Sintering* - SSS) e a due stadi (*Two Step Sintering* - TSS), e sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico e strutturale i corrispondenti provini, come indicato in tabella 6.

Nome provino	Sinterizzazione	Temperatura [°C]	Durata [h]
SSS-950	SSS	950	0.5
SSS-1000	SSS	1000	0.5
TSS	TSS	950(T <sub>1</sub> )/850 (T <sub>2</sub> )	10

Tabella 6 - Processi di sinterizzazione sperimentati

Tutti e tre i provini hanno evidenziato un'elevata omogeneità lungo lo spessore, esibendo superfici di frattura molto compatte con porosità macroscopica residua trascurabile (fig. 16).

I grani sono sempre ben visibili, ma solo nel caso della sinterizzazione SSS a 1000°C le facce sono ben distinguibili, mentre negli altri due cicli termici mantengono una geometria meno definita. L'accrescimento rimane in ogni caso limitato, arrivando al massimo a circa 2  $\mu\text{m}$  nel

caso del processo SSS a 1000°C. I provini ottenuti nelle tre diverse condizioni di sinterizzazione confermano la presenza di un'unica fase cristallografica corrispondente allo ZnO esagonale (Zincite)(fig. 17).

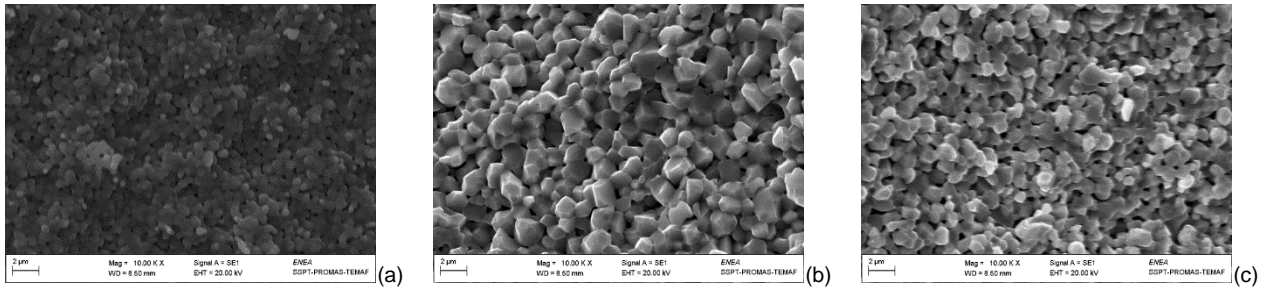


Figura 16 – Micrografie della superficie di frattura del campione SSS-950 (a), SSS-1000 (b) e TSS (c)

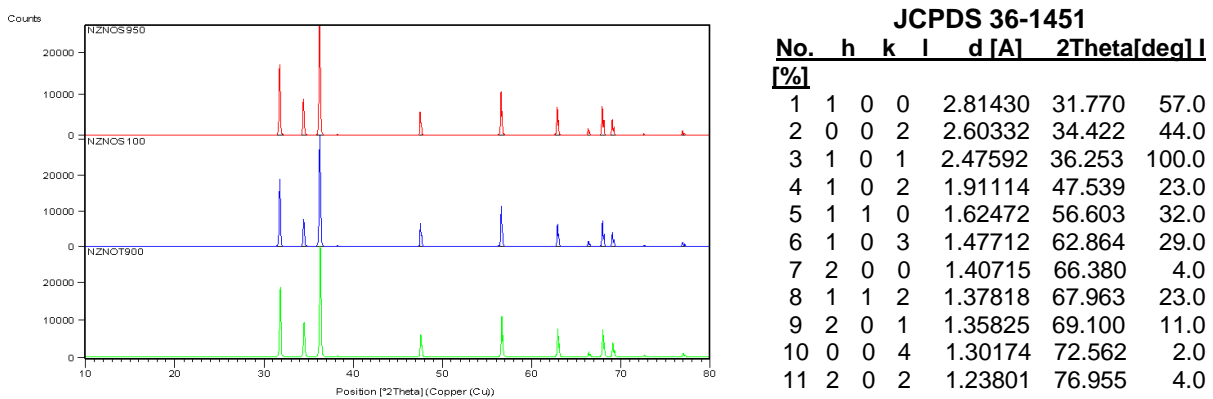


Figura 17 – Confronto diffrattogrammi provini di ZnO ottenuti da sinterizzazione SSS a 950°C (rosso), SSS a 1000°C (blu) e TSS a 900-850°C (verde) e lista dei picchi di riferimento (JCPDS 36-1451)

La tabella 7 evidenzia il confronto tra i tre processi di sinterizzazione sperimentati, tenendo conto anche del valore di densità ottenuto.

Parametri di processo	SSS-950	SSS-1000	TSS
Temperatura [°C]	950	1000	900(T <sub>1</sub> )/850 (T <sub>2</sub> )
Durata [h]	0.5	0.5	10
Densità relativa [%]	94.8	97.1	84.9

Tabella 7 - Variazione della densità con il processo di sinterizzazione

L'applicazione del processo TSS alla nanopolvere di sintesi non consente di raggiungere il vincolo di progetto del 90% per quanto riguarda la densità del provino. Il processo di sinterizzazione più idoneo alla produzione dei provini da integrare come componenti nei dispositivi piroelettrici è risultato, quindi, quello a uno stadio a 1000° che riesce a garantire elevati valori di densità con un accrescimento dei grani comunque limitato.

### Nanopolvere di ZnO drogata con Mg

Sono state testate diverse temperature di sinterizzazione a singolo stadio ed è stato necessario arrivare fino a 1300°C per incrementare la densità a valori prossimi al 90% (tab. 8).

Parametri processo	di	SSS-950	SSS-1100	SSS-1200	SSS-1300
Temperatura [°C]		950	1100	1200	1300
Durata [ore]		0.5	0.5	0.5	0.5
Densità relativa [%]		68	81	85	90

Tabella 8 - Confronto temperatura di sinterizzazione

Si è deciso di incrementare ulteriormente la temperatura fino a 1350°C per fornire provini con densità superiore al vincolo di progetto, dal momento che la presenza del Mg ha mostrato di limitare la densificazione del provino, come mostrato in figura 18.

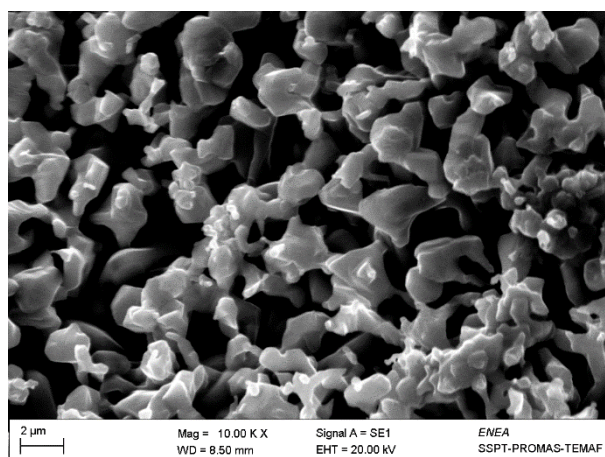


Figura 18 - Micrografia della superficie di frattura di un campione sinterizzato a 1350°C

### 7.2.3 Validazione dei provini

La realizzazione di componenti a base di polvere nanometrica di sintesi è aggiuntiva rispetto ai prodotti previsti per la LA 2.2. Non essendo pertanto presenti nel capitolato indicatori di verifica, sono stati considerati quelli previsti per la LA 2.1 (densità relativa in sinterizzato  $\geq 90\%$  e spessore  $\leq 2$ ) che aveva come oggetto l'utilizzo dello stesso processo ceramico convenzionale anche se con la polvere micrometrica commerciale. Sono stati ottenuti 9 provini da nanopolvere di ZnO tal quale e 4 da nanopolvere di ZnO drogata con Mg ed entrambi i lotti sono stati caratterizzati anche dal punto di vista del ritiro dimensionale, sebbene non richiesto dal capitolato, ottenendo i valori riportati di seguito.

### Nanopolvere di ZnO tal quale

- Densità media 97% (intervallo 95-98%)
- Spessore medio 1.6 mm (intervallo 1.2-2 mm)
- Ritiro lineare 20.5% (intervallo 20-21%)

### Nanopolvere di ZnO drogata con Mg

- Densità media 90.5% (intervallo 90-91%)
- Spessore medio 1.4 mm (intervallo 1.3-1.5 mm)
- Ritiro lineare 24.5% (intervallo 24-25%)

## 8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non è stato necessario utilizzare consulenze all'interno della LA.

## 9 Pubblicazioni scientifiche

I risultati sperimentali ottenuti nell'ambito della LA 2.2 non sono stati oggetto di pubblicazioni scientifiche.

## 10 Eventi di disseminazione

I risultati sperimentali ottenuti nell'ambito della LA 2.2 hanno consentito la partecipazione ai seguenti eventi di disseminazione:

- NANOINNOVATION2024 Conference & Exhibition Roma (IT), 9-13 sett. 2024 con presentazione di un poster dal titolo "*Pyroelectric devices of ZnO-based synthesized wurtzite nanopowders*";  
<https://www.nanoinnovation2024.eu/home/index.php/programme/posters/poster-session>.
- ZERO EMISSION MEDITERRANEAN 2024, Fiera di Roma (IT), 16-18 ott. 2024; contributo del WP2 nel poster scientifico "Accordo di Programma 2022-2024 MASE-ENEA Materiali di frontiera per usi energetici".