

DOTTORATO DI RICERCA

CHIMICA INDUSTRIALE

Ciclo XXII

Settore scientifico disciplinare: Chim/04

**MULTILAMINATI PIEZOELETTRICI A GRADIENTE
FUNZIONALE**

PRESENTATA DA: **ELISA MERCADELLI**

Coordinatore:

PROF. FABRIZIO CAVANI

Relatore:

PROF. ANGELO VACCARI

Correlatori:

DOTT.SSA CARMEN GALASSI

DOTT.SSA ALESSANDRA SANSON

Siamo chimici, cioè cacciatori: nostre sono “le due esperienze della vita adulta” di cui parlava Pavese, il successo e l’insuccesso, uccidere la balena bianca o sfasciare la nave; non ci si deve arrendere alla materia incomprensibile, non ci si deve sedere. Siamo qui per questo, per sbagliare e correggerci, per incassare colpi e renderli. Non ci si deve mai sentire disarmati: la natura è immensa e complessa, ma non è impermeabile all’intelligenza; devi girarle intorno, pungere, sondare, cercare il varco o fartelo.

Primo Levi, Il sistema periodico

A Giulia,
Gian Luca

Alla mia famiglia

PAROLE CHIAVE

- Multilaminati piezoelettrici
- PZTN
- Ceramici porosi
- Gradiente funzionale
- Colaggio su nastro
- Serigrafia

INDICE

SCOPO DEL LAVORO DI TESI	1
Capitolo 1 MATERIALI PIEZOELETTTRICI	3
1.1 Cenni storici	3
1.2 L'effetto piezoelettrico	4
1.3 Piroelettricità	8
1.4 Ferroelettricità	8
1.5 Proprietà fisiche e costanti piezoelettriche	10
1.6 Ceramiche piezoelettrici	15
1.7 La struttura perovskitica	18
1.8 Materiali PZT	20
1.9 Produzione di un campione piezoelettrico	24
1.9.1 Calcinazione	26
1.9.2 Macinazione	26
1.9.3 Formatura	26
1.9.4 Sinterizzazione	28
1.9.5 Applicazione degli elettrodi	29
1.9.6 Polarizzazione	30
1.10 Caratterizzazione delle ceramiche piezoelettriche	32
1.11 Principali applicazioni	33
1.12 Ruolo della porosità	35
Capitolo 2 MATERIALI PIEZOELETTTRICI POROSI	37
2.1 Introduzione	37
2.2 Tecniche di produzione di un materiale ceramico poroso	38
2.3 Ceramiche porose mediante agenti porizzanti: stato dell'arte	41
2.4 Caratteristiche ed applicazioni dei ceramiche piezoelettrici porosi	46
2.4.1 Ceramiche porose come materiali compositi	46
2.4.2 Caratteristiche	48
2.4.3 Ceramiche piezoelettrici come trasduttori ultrasonici	50
2.4.4 Trasduttori per la diagnostica medica ad ultrasuoni	51
2.5 Ceramiche piezoelettrici a gradiente di porosità	55
Capitolo 3 COLAGGIO SU NASTRO	65
3.1 Introduzione	65
3.2 Colaggio	67
3.2.1 Polveri ceramiche	67
3.2.2 Solventi	68
3.2.3 Omogeneizzanti	69
3.2.4 Deflocculanti	69

3.2.5	Leganti	71
3.2.6	Plastificanti	75
3.2.7	Surfattanti	79
3.2.8	Interazioni fra componenti organici	79
3.2.9	Preparazione della sospensione	81
3.2.10	Colaggio su nastro della sospensione	84
3.3	Laminazione (o termocompressione)	94
3.4	Trattamento termico di “debonding” e sinterizzazione	95

Capitolo 4 *SERIGRAFIA* **99**

4.1	Introduzione	99
4.2	Il processo serigrafico	100
4.3	Macchina serigrafica	102
4.3.1	La racla	104
4.3.2	Il retino serigrafico	105
4.4	Variabili di processo	111
4.5	Inchiostri serigrafici	113
4.5.1	Preparazione di un inchiostro serigrafico	115
4.6	Serigrafia di PZT	119

Capitolo 5 *PARTE SPERIMENTALE* **121**

5.1	Introduzione	121
5.2	Sintesi della polvere piezoelettrica	121
5.3	Colaggio su nastro	122
5.3.1	Colaggio	122
5.3.2	Laminazione (o termocompressione)	124
5.3.3	Trattamento termico di debonding e sinterizzazione	124
5.3.4	Deposizione degli elettrodi e polarizzazione	125
5.4	Serigrafia	126
5.5	Tecniche di caratterizzazione	127
5.5.1	Diffrazione di raggi X	127
5.5.2	Determinazione della superficie specifica	129
5.5.3	Granulometria	129
5.5.4	Analisi termiche	130
5.5.5	Spettroscopia a plasma di argon accoppiato induttivamente (ICP)	133
5.5.6	Misura della densità in verde	134
5.5.7	Misura della densità e della porosità nei campioni sinterizzati	134
5.5.8	Microscopia elettronica a scansione (SEM)	135
5.5.9	Spettroscopia elettroacustica	137
5.5.10	Misure reologiche	138
5.5.11	Prove di sedimentazione	140
5.5.12	Misure di porosimetria	141
5.5.13	Misure elettriche	143

Capitolo 6	<i>RISULTATI E DISCUSSIONE</i>	145
6.1	Introduzione	145
6.2	Produzione di multilaminati piezoelettrici mediante colaggio su nastro	147
6.2.1	Ottimizzazione della sospensione senza porizzante	147
6.2.1.1	Scelta dei materiali componenti la sospensione	148
6.2.1.2	Formulazioni delle sospensioni senza porizzante	157
6.2.1.3	Colate a doppio legante	163
6.2.1.4	Colate a singolo legante	164
6.2.2	Ottimizzazione delle sospensioni con agente porizzante	177
6.2.2.1	Agenti porizzanti	177
6.2.2.2	Formulazioni delle sospensioni con il porizzante	180
6.2.2.3	Ottimizzazione delle sospensioni con Carbon Black	188
6.2.3	Processo di laminazione	199
6.2.3.1	Multilaminati bulk	210
6.2.3.2	Multilaminati a gradiente	212
6.2.4	Trattamento termico di debonding	217
6.2.4.1	Analisi termiche di nastri a singolo o doppio legante	217
6.2.4.2	Analisi termiche dei nastri a contenuto crescente di CB	219
6.2.4.3	Debonding dei multilaminati bulk	221
6.2.4.4	Debonding dei multilaminati a gradiente	223
6.2.5	Sinterizzazione	229
6.2.5.1	Ottimizzazione della temperatura di sinterizzazione	229
6.2.5.2	Effetto agente porizzante	234
6.2.5.3	Sinterizzazione multilaminati bulk	235
6.2.5.4	Sinterizzazione multilaminati a gradiente di porosità	238
6.2.6	Caratterizzazioni elettriche	242
6.2.6.1	Applicazione del multilaminato a gradiente come attuatore	243
6.2.7	Evoluzione del processo di colaggio su nastro: sostituzione del solvente organico con acqua	245
6.2.7.1	Preparazione di sospensioni acquose di PZT: stato dell'arte	245
6.2.7.2	Studio sistema acqua – PZTN	253
6.2.7.3	Scelta dei materiali componenti la sospensione acquosa	256
6.2.7.4	Formulazione sospensioni di PZTN senza porizzante	262
6.2.7.5	Formulazione sospensioni di PZTN con porizzante	270
6.3	Produzione di films spessi di PZTN mediante serigrafia	274
6.3.1	Formulazione degli inchiostri serigrafici di PZTN in terpeneolo	274
6.3.2	Deposizione serigrafica degli inchiostri in terpeneolo	281
6.3.3	Trattamenti termici dei films	286
6.3.4	Formulazione degli inchiostri per substrati in verde	293
Capitolo 7	<i>CONCLUSIONI</i>	303

SCOPO DEL LAVORO DI TESI

Nell'ambito della ricerca e sviluppo di materiali adatti a funzioni sempre più specifiche legate al continuo evolversi della tecnologia, le ceramiche rappresentano un settore di punta, grazie alla facilità di sintesi, di implementazione delle proprietà e di economicità delle materie prime. La crescente esigenza di materiali ad elevate prestazioni meccaniche, termiche, elettriche ed anticorrosive, con proprietà ottimizzate e finalizzate alle specifiche applicazioni, ha portato ad un notevole sviluppo del settore dei ceramici avanzati, che esibiscono proprietà idonee ad applicazioni in settori ad alta tecnologia.

Nel caso dei ceramici piezoelettrici accanto all'esigenza di sviluppare nuovi materiali ad alte prestazioni, la crescente necessità di controllarne geometria, dimensioni e microstruttura, ha reso ancora più attuale lo studio di processi ceramici affidabili e facilmente industrializzabili. Il successo delle ceramiche a base di titanato zirconato di piombo (PZT) per applicazioni piezoelettriche, se da una parte è ascrivibile alla loro flessibilità composizionale (variazione del rapporto Zr/Ti, o facilità di drogaggio con altri elementi), dall'altra è fortemente connessa alla possibilità di controllarne la microstruttura. In particolare, quando il PZT viene drogato con Nb (PZTN o $\text{Pb}_{0.988}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.976}\text{Nb}_{0.024}\text{O}_3$) e prodotto con una porosità controllata, diventa un eccellente candidato per applicazioni come trasduttore ultrasonico. Se inoltre viene realizzato con un gradiente di porosità e con spessori inferiori al millimetro, diventa promettente come dispositivo per la diagnostica medica ad alte frequenze (sonde ecografiche per pelle, occhi, ecc.).

Oggetto di questa tesi di dottorato è stata la produzione di manufatti piezoelettrici porosi a gradiente di porosità per applicazioni in campo ultrasonico mediante colaggio su nastro e serigrafia. Queste tecniche si prestano alla realizzazione da una parte di multilaminati di spessori compresi tra i 50 e i 1000 μm (colaggio su nastro), dall'altra consentono la produzione di multistrati (o films spessi ottenuti per serigrafia) di spessori compresi tra i 1 e 100 μm con possibilità

di integrazione in substrati tipici della microelettronica. La possibilità di sovrapporre/impilare strati a composizione diversa permette inoltre di realizzare strutture a gradiente funzionale particolarmente adatte a massimizzare la risposta elettrica.

Particolare attenzione è stata focalizzata allo studio ed ottimizzazione delle correlazioni proprietà/processo necessarie alla produzione di ceramici piezoelettrici a porosità controllata (con dimensione micrometrica dei pori) e a gradiente di porosità, nonché alla determinazione delle relazioni microstruttura/proprietà elettriche.

CAPITOLO 1

MATERIALI PIEZOELETTRICI

1.1 Cenni storici

La piezoelettricità è la proprietà di molti materiali di sviluppare, se sottoposti a forze meccaniche, cariche elettriche sulla superficie (effetto piezoelettrico diretto) o, viceversa, di esibire una deformazione meccanica (effetto piezoelettrico inverso) se sottoposti ad un campo elettrico.

La prima dimostrazione sperimentale della connessione tra i fenomeni piezoelettrici macroscopici e la struttura cristallografica è stata pubblicata nel 1880 da Pierre e Jacques Curie, i quali misurarono la carica superficiale che compariva su cristalli opportunamente preparati (tormalina, quarzo e sale di Rochelle) sottoposti a sforzo meccanico [1]. La prima reale applicazione della piezoelettricità è stata realizzata durante la prima guerra mondiale da Langevin, che costruì la prima sorgente ultrasonora subacquea (sonar), con elementi piezoelettrici di quarzo interposti fra piastre d'acciaio. Il successo del sonar stimolò un'intensa attività di sviluppo sui vari tipi di dispositivi piezoelettrici.

Il controllo della frequenza del cristallo divenne essenziale per la crescente industria della radio-diffusione e radio-comunicazione. La maggior parte delle applicazioni classiche di materiali piezoelettrici (microfoni, accelerometri, trasduttori ultrasonori, attuatori ad elemento flettente, pick-up di fonografi, filtri di segnale, ecc.) è stata concepita fra le due guerre mondiali. Tuttavia i materiali allora disponibili (principalmente monocristalli) spesso limitavano le prestazioni del dispositivo e, di conseguenza, il suo sfruttamento commerciale a causa delle basse proprietà piezoelettriche. La scoperta, durante la seconda guerra mondiale, della possibilità di indurre la piezoelettricità in particolari ossidi metallici sinterizzati tramite l'applicazione di un forte campo elettrico permise nuove applicazioni dando il via ad un'intensa ricerca sui piezoceramici. Le principali direzioni di studio in questi tempi sono indirizzate verso:

- sviluppo di ceramici piezoelettrici a base di bario titanato e, successivamente, di piombo zirconato titanato (PZT);
- sviluppo di cristalli a struttura essenzialmente perovskitica e comprensione della correlazione tra struttura e attività elettro-meccanica;
- sviluppo di un sistema razionale di drogaggio di queste due famiglie di materiali ceramici, volto ad implementare le caratteristiche desiderate (costante dielettrica, costante elastica, facilità di polarizzazione ecc.).

Le ricerche, seppure svolte in tutto il mondo, videro la supremazia di gruppi industriali statunitensi, che si assicurarono la leadership del settore con un'intensa attività brevettuale. Questa supremazia americana, fu ben presto messa in discussione dalla nascita di industrie giapponesi, generate dall'attiva cooperazione tra industria e università e comparse per la prima volta sul mercato mondiale nel 1951. Queste industrie presero ben presto il sopravvento, sviluppando nuovi materiali, applicazioni, processi ed aprendo nuovi segmenti di mercato [2].

L'accoppiamento dell'energia elettrica e meccanica rende i materiali piezoelettrici utili per una vasta gamma di applicazioni, raggruppabili nelle seguenti classi:

- sensori – sfruttano l'effetto diretto (sensori di pressione);
- attuatori – sfruttano l'effetto indiretto (motori ultrasonici);
- risonanza – sfruttano sia l'effetto diretto che quello indiretto (idrofon, filtri);
- conversione di energia – conversioni intensive di energia meccanica in energia elettrica (generatori ad alto voltaggio) [3].

1.2 L'effetto piezoelettrico

Gli effetti piezoelettrici, diretto ed inverso, che si generano in un cristallo piezoelettrico sottoposto a tensioni di tipo meccanico o elettrico sono schematizzati in figura 1.1.

Affinché un cristallo esibisca l'effetto piezoelettrico è necessario che la sua struttura non abbia un centro di simmetria. Uno stress (di trazione o di compressione) applicato a questi tipi di cristalli altera la separazione tra i siti contenenti le cariche positive e negative in ogni cella elementare, portando ad una polarizzazione netta sulle superfici esterne del cristallo (Fig. 1.1 a, b, c). L'effetto è praticamente lineare, ovvero la polarizzazione indotta varia proporzionalmente con lo stress applicato, ed è anche dipendente dalla direzione; secondo questo principio, stress di compressione o di trazione generano campi elettrici, e quindi tensioni, di opposta polarità.

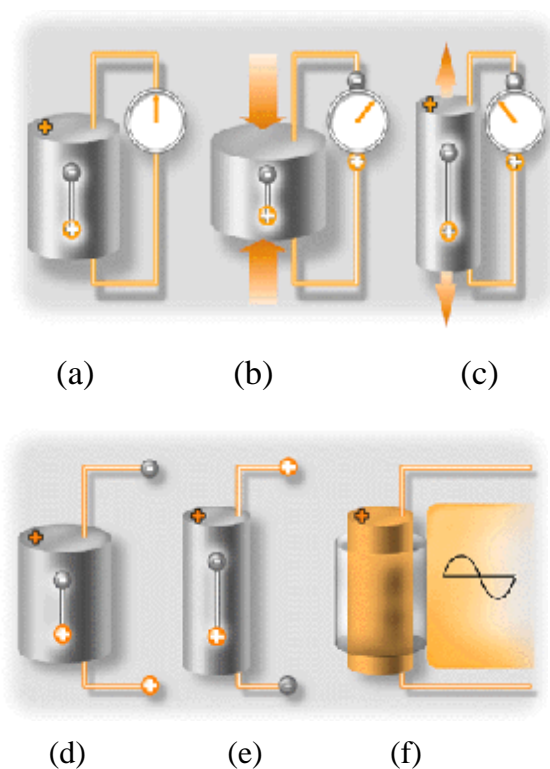


Figura 1.1 Cristallo piezoelettrico (a) a riposo; (b) sottoposto ad una compressione; (c) sottoposto ad una trazione; (d) sottoposto ad una tensione continua positiva; (e) sottoposto ad una tensione continua negativa; (f) sottoposto ad una tensione alternata.

Come già detto, il fenomeno è anche reciproco, così lo stesso cristallo, se invece di essere sottoposto ad una forza è esposto ad un campo elettrico, subirà una deformazione elastica che provoca un incremento o una riduzione della sua lunghezza, in accordo con la polarità del campo applicato (Fig. 1.1 d, e, f).

I ceramici piezoelettrici sono intrinsecamente costituiti da micro-domini, cioè da zone di piccole dimensioni, nelle quali i momenti di dipolo elettrici sono orientati allo stesso modo a causa delle mutue interazioni di tipo elettrico fra gli ioni del reticolo, che tendono ad allinearsi secondo precise direzioni. A causa dell'orientazione casuale dei domini all'interno del materiale, la polarità risultante in un ceramico risulta nulla. Per ottenere proprietà piezoelettriche è quindi necessario applicare un campo elettrico esterno secondo un processo comunemente denominato polarizzazione (poling). L'applicazione di un campo elettrico costante, in condizione di temperatura e tempo note, permette l'allineamento dei dipoli dei singoli domini lungo direzioni preferenziali che danno origine ad un dipolo netto totale (e quindi una polarità) non più nulla. Poiché una ceramica piezoelettrica ha una elevata costante dielettrica, il momento di dipolo rimane pressoché invariato una volta eliminato il campo elettrico applicato[4].

Dopo il trattamento di polarizzazione il ceramico policristallino è assimilabile, agli effetti del comportamento elettrico, ad un cristallo piezoelettrico che presenta un momento di dipolo netto in condizioni di non distorsione. Si può avere una spiegazione intuitiva della piezoelettricità analizzando i circuiti riportati in figura 1.2.

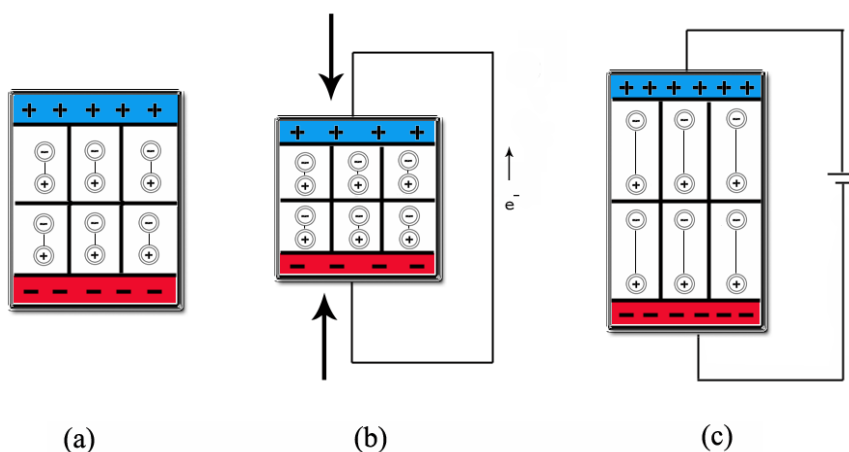


Figura 1.2 Fenomeno piezoelettrico: (a) ceramico a riposo; (b) ceramico sottoposto a compressione; (c) ceramico sottoposto ad un campo elettrico.

In figura 1.2a sono rappresentate diverse celle unitarie di un cristallo piezoelettrico a riposo, nelle quali le distanze fra i baricentri delle cariche sono

volutamente esagerati; la presenza nella struttura di cariche non coincidenti provoca l'accumulo di cariche di segno opposto su ogni superficie del materiale. Qualora si comprima la struttura cristallina (Fig. 1.2b), si provoca una riduzione della distanza fra i centri delle due cariche dei dipoli ed una conseguente diminuzione del momento dipolare, che genera una modifica delle cariche esterne: se le due superfici sono collegate, si verifica un flusso di elettroni da quella negativa a quella positiva oppure, nel caso siano isolate, si ha una diminuzione della differenza di potenziale fra le due facce. Questa ultima variazione può essere rilevata ed amplificata mediante un circuito elettrico.

Il processo meccanico-elettrico può essere compiuto in senso opposto, imponendo dall'esterno una differenza di potenziale tra le due facce (Fig. 1.2c). Le cariche esterne si accumulano sulle facce costringendo i dipoli a "distendersi" entro le celle unitarie, che a loro volta si allungano come fossero sollecitate a trazione. Invertendo la polarità del circuito esterno si ottiene naturalmente una compressione della cella, mentre una corrente alternata può produrre una vibrazione meccanica, utilizzata, per esempio, nei generatori di ultrasuoni.

L'effetto piezoelettrico è espresso dalle seguenti relazioni:

$$D_i = d_{ijk} \cdot T_{jk} \quad (\text{effetto diretto}) \quad (1.1)$$

$$S_{jk} = d'_{ijk} \cdot E_i \quad (\text{effetto indiretto}) \quad (1.2)$$

dove D_i è la componente dello spostamento elettrico, E_i la componente del campo elettrico, S_{jk} la componente di deformazione, T_{jk} la componente di stress, e d_{ijk} la componente del coefficiente di carica piezoelettrica o di deformazione. Solitamente d_{ijk} è semplicemente chiamato coefficiente piezoelettrico e considerazioni termodinamiche dimostrano che $d_{ijk} = d'_{ijk}$; nominalmente, i coefficienti che legano il campo e la deformazione sono gli stessi che legano lo stress applicato e la polarizzazione [3].

Per capire meglio il fenomeno piezoelettrico è necessario approfondire le proprietà della piroelettricità e la ferroelettricità, che sono strettamente legate ai parametri strutturali del materiale.

1.3 Piroelettricità

L'effetto piroelettrico corrisponde ad una variazione dello stato di polarizzazione nel materiale (ΔP) sottoposto ad una variazione di temperatura ($\Delta\theta$), in assenza di un campo elettrico esterno. Il coefficiente piroelettrico, p_i è espresso come:

$$\Delta P = p_i \cdot \Delta\theta \quad (1.3)$$

Il fenomeno piroelettrico riguarda i cristalli che presentano un asse polare (e quindi un momento di dipolo elettrico) in condizioni di non distorsione. Tutti i cristalli polari non-centrosimmetrici, sono piezoelettrici. D'altra parte non tutti i piezoelettrici mostrano un momento di dipolo a riposo, e quindi non tutti i materiali piezoelettrici sono piroelettrici. Nelle applicazioni piezoelettriche, la piroelettricità è un fenomeno di disturbo, tuttavia, operando con un particolare modo di funzionamento piezoelettrico o shear mode, l'effetto piroelettrico può essere eliminato.

1.4 Ferroelettricità

Si definisce ferroelettricità la capacità di un cristallo polare di invertire reversibilmente il proprio dipolo elettrico sotto l'applicazione di un campo elettrico di intensità opportuna. La presenza di un momento di dipolo in condizioni di non distorsione è essenziale per la ferroelettricità e quindi i materiali non piroelettrici non possono essere anche ferroelettrici. La presenza del dipolo non è sempre sufficiente per avere la ferroelettricità, poiché il campo elettrico da applicare per ottenere la sua inversione potrebbe essere di intensità tale da provocare la disgregazione del materiale oppure la disposizione degli atomi potrebbe essere asimmetrica, ma l'orientazione irreversibile. La ferroelettricità è quindi la proprietà che permette il processo di polarizzazione dei ceramici piezoelettrici.

Come già detto, l'esistenza di domini con orientazione casuale all'interno di una ceramica piezoelettrica, rende la polarità risultante nulla. È possibile

rendere i materiali ceramici ferroelettrici piezoelettricamente attivi applicando un campo elettrico con una forza sufficiente per allineare il vettore di polarizzazione di ogni dominio con la direzione cristallografica più simile alla direzione del campo applicato. Questo processo è chiamato polarizzazione ed è possibile solo in materiali ferroelettrici. Per questa ragione, i materiali piezoelettrici non ferroelettrici possono essere usati solo come cristalli singoli.

Con la polarizzazione la ceramica può essere resa piezoelettrica in una delle direzioni consentite della struttura cristallina mediante l'esposizione ad un forte campo elettrico ad una temperatura leggermente inferiore alla temperatura di Curie, temperatura cioè al di sopra della quale il materiale da ferroelettrico diventa paraelettrico. Il processo è illustrato in figura 1.3: il campo elettrico provoca l'allineamento dei domini (Fig. 1.3b). In base a quanto detto in precedenza, durante questa fase il materiale si allunga lungo la direzione del campo elettrico.

Il valore del campo elettrico da applicare e il tempo di permanenza sotto tensione necessari per avere una corretta polarizzazione del campione ceramico senza rotture dipendono fortemente dalla composizione: per esempio, due composizioni commerciali di PZT che differiscano solo per una piccola aggiunta di drogante, potrebbero polarizzarsi in pochi secondi a 2 kV/mm o richiedere diversi minuti con un'intensità di campo circa doppia [1]. Ci sono altre ceramiche che addirittura si polarizzano a temperatura ambiente in qualche microsecondo. Questo evidenzia che i parametri ottimali per la buona riuscita della polarizzazione si ricavano dall'esperienza pratica, mediante una continua sperimentazione, analizzando ogni composizione con accuratezza.

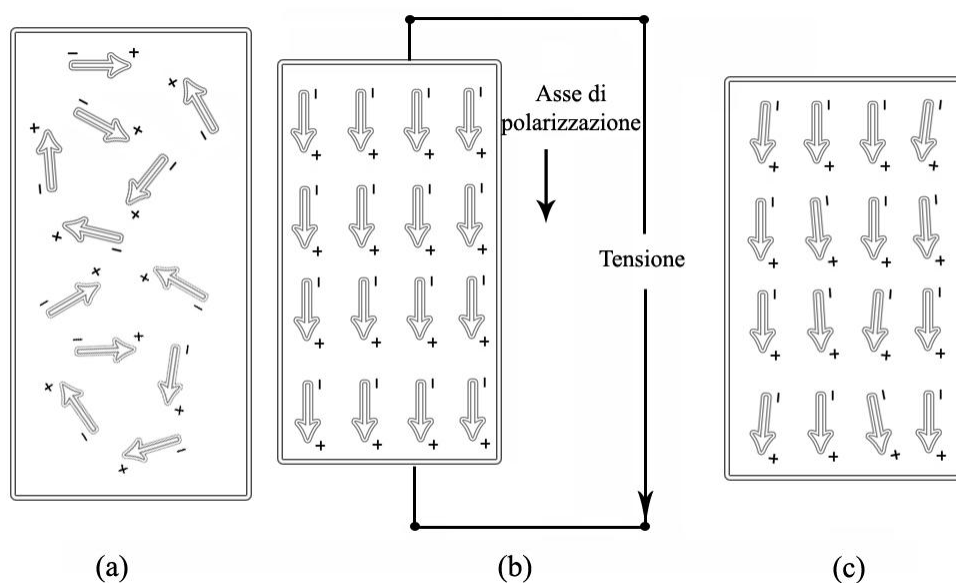


Figura 1.3 Momenti di dipolo elettrico e polarizzazione: (a) prima della polarizzazione; (b) durante la polarizzazione; (c) dopo la polarizzazione.

Dopo il trattamento di polarizzazione, il ceramico policristallino è assimilabile, agli effetti del comportamento elettrico, ad un cristallo piezoelettrico. Presenta infatti un momento di dipolo netto in assenza di deformazione, che risponde linearmente ad un campo elettrico applicato o alla pressione meccanica. Di solito questo processo è il passo finale del lungo procedimento di fabbricazione di un ceramico piezoelettrico.

1.5 Proprietà fisiche e costanti piezoelettriche

La complessità dello studio dell'effetto piezoelettrico risiede nella presenza simultanea di più fenomeni diversi, sia meccanici che elettrici. Per poter interpretare la correlazione esistente tra i vari fenomeni presenti è necessario introdurre alcune definizioni delle grandezze coinvolte. Le ceramiche piezoelettriche sono anisotrope, perciò tutte le loro costanti fisiche sono quantità di tipo tensoriale. In prima approssimazione si possono considerare solo alcune direzioni fondamentali tra loro ortogonali; per convenzione si assume che la direzione della polarizzazione coincida sempre con l'asse Z di un sistema ortogonale di assi cartesiani. Le direzioni X , Y , Z sono per comodità di notazione

indicate rispettivamente con i numeri 1, 2 e 3, mentre le relative rotazioni attorno a questi assi (azioni di taglio) sono indicate con i numeri 4, 5 e 6 (Fig. 1.4).

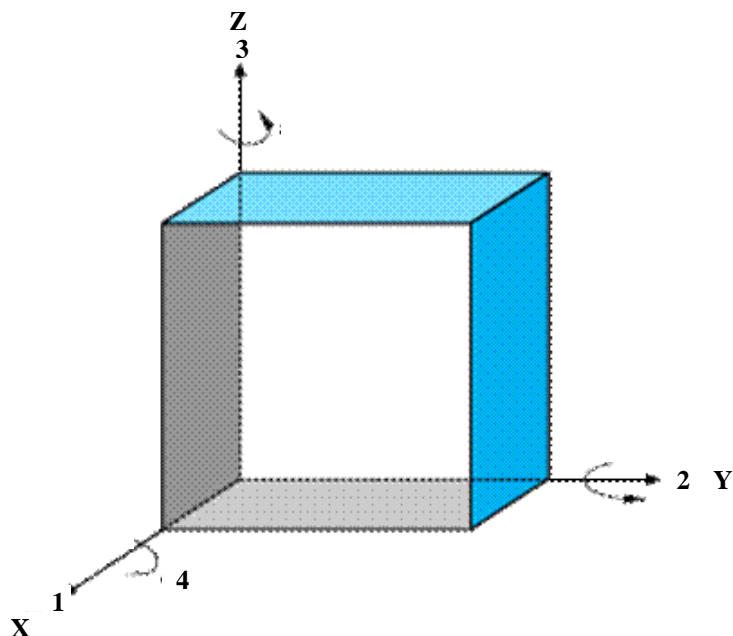


Figura 1.4 Notazione convenzionale degli assi di riferimento.

Le grandezze coinvolte sono:

- Stress meccanico
- Deformazione
- Modulo di Young
- Costante di carica piezoelettrica
- Costante di tensione piezoelettrica
- Costante dielettrica
- Costante di elasticità
- Fattore di accoppiamento elettromagnetico efficace.

Queste grandezze sono generalmente indicate con due indici, riportati come pedici, che indicano, caso per caso le direzioni delle due quantità correlate coinvolte (per esempio stress e deformazione per l'elasticità, spostamento e campo elettrico per la permittività). Un indice maiuscolo, riportato come apice,

indica invece una grandezza che è mantenuta costante durante la misura o la definizione del parametro descritto.

- a) Stress meccanico: si intende la pressione uniforme esercitata sul materiale lungo una o più direzioni; viene espressa in N/m^2 e si indica con T .
- b) Strain: è la deformazione che si verifica in ogni corpo solido sottoposto a stress meccanico. È una grandezza adimensionale e si indica con S .
- c) Modulo di Young (Y^E): è la costante di proporzionalità che lega S e T secondo la relazione:

$$T = Y^E \cdot S \quad (1.4)$$

Questa costante dipende dalle caratteristiche del materiale.

La relazione inversa è:

$$S = s \cdot T \quad (1.5)$$

dove la costante s è la cedevolezza (o *compliance*) del materiale.

- d) Costante di carica piezoelettrica (o di deformazione): è indicata con d e si riferisce sia all'effetto piezoelettrico diretto che a quello inverso. Essa esprime la polarizzazione elettrica generata in un materiale per unità di stress meccanico applicato (effetto piezoelettrico diretto); viceversa, essa può indicare anche lo strain meccanico esibito dal materiale per unità di campo elettrico applicato (effetto piezoelettrico inverso). Questa costante viene solitamente riportata con due pedici, dei quali il primo si riferisce sempre alla grandezza elettrica in gioco mentre il secondo riguarda sempre una quantità meccanica, indipendentemente dall'effetto coinvolto. Per convenzione il primo pedice indica la direzione della polarizzazione generata nell'elemento piezoelettrico per effetto piezoelettrico diretto oppure quella dell'intensità di campo applicata per effetto piezoelettrico inverso; il secondo rappresenta a sua volta la direzione dello stress applicato oppure quella dello strain indotto. Per esempio:

d_{33} è la polarizzazione indotta in direzione 3 per unità di stress applicato lungo il medesimo asse; in alternativa, è lo strain per unità di campo elettrico applicato, entrambi lungo l'asse 3;

d_{31} è la polarizzazione in direzione 3 per unità di stress applicato in direzione 1; viceversa, è lo strain meccanico indotto nel materiale lungo l'asse 1 per unità di campo elettrico applicato in direzione 3.

e) Costante di tensione piezoelettrica (g): E' definita come il campo elettrico generato in un materiale per unità di stress meccanico applicato.

$$E = g \cdot T \quad (1.6)$$

La costante di tensione piezoelettrica è legata a d , *costante di carica piezoelettrica* dalla permittività del mezzo (ϵ): $g = d / \epsilon$.

f) Costante dielettrica: La costante dielettrica (assoluta) è definita come lo spostamento elettrico per unità di campo elettrico:

$$\epsilon_A = \epsilon_r \epsilon_0 = \frac{D}{E} \quad (1.7)$$

Di solito la costante dielettrica relativa ϵ_r (adimensionale) si indica semplicemente con ϵ , come verrà fatto in seguito. Essa può essere misurata in due condizioni: a stress o a strain costante.

Alcuni esempi:

ϵ_{11}^T è la permittività riferita allo spostamento ed al campo elettrico, entrambi in direzione 1 in condizioni di stress costante;

ϵ_{33}^S è la permittività riferita allo spostamento ed al campo elettrico in direzione 3 in condizioni di strain costante.

Nei materiali piezoelettrici ϵ^T e ϵ^S possono differire enormemente; la relazione che le lega è:

$$\epsilon^S = \epsilon^T \cdot (1 - k_{\text{eff}}^2) \quad (1.8)$$

Molto interessante per i ceramici piezoelettrici è l'andamento della costante dielettrica al variare della temperatura, illustrato con una linea tratteggiata in figura 1.5. Si riportano sull'asse delle ascisse la temperatura di Curie-Weiss (T_0) e la temperatura di Curie (T_C), caratteristica di ciascun materiale ferroelettrico, alla quale avviene il passaggio di fase tra la fase ferroelettrica e quella paraelettrica, nella quale è nulla la polarizzazione permanente.

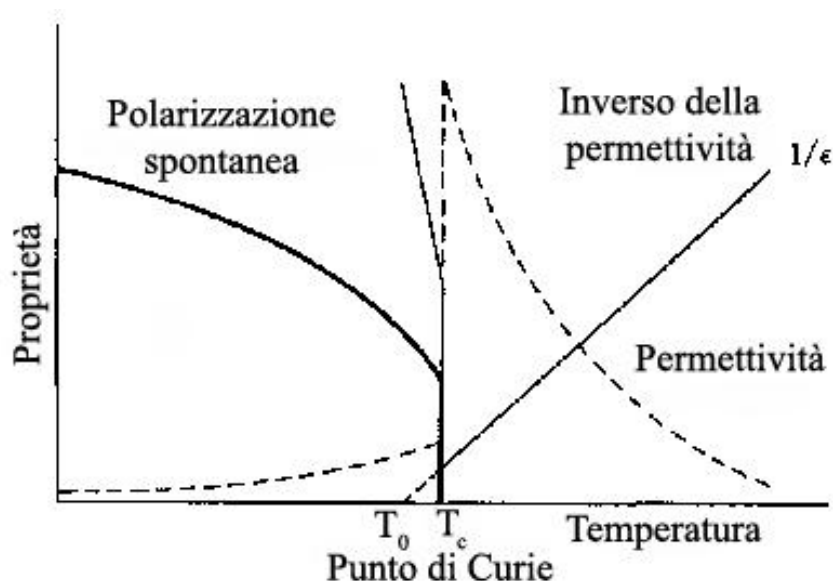


Figura 1.5 Andamento della costante dielettrica al variare della temperatura.

Nella stessa figura sono rappresentati anche la polarizzazione spontanea P (a tratto grosso) e l'inverso della permittività (a tratto sottile). Si osserva come P decresca all'aumentare della temperatura fino ad annullarsi per $T = T_c$. Nella regione in prossimità del punto di Curie la costante dielettrica tende invece a divergere, assumendo repentinamente valori molto elevati, mentre il suo inverso $1/\epsilon$ in questa zona ed in quella paraelettrica sopra T_c è lineare con la temperatura, in accordo con la legge di Curie-Weiss:

$$\epsilon = C(T - T_0) \quad (1.9)$$

dove C è una costante, detta di Curie; T è la temperatura e T_0 è la cosiddetta temperatura di Curie-Weiss, leggermente inferiore all'esatta temperatura di transizione T_c .

g) Costante di elasticità (e): lega lo stress meccanico e il campo elettrico:

$$T = -e \cdot E \quad (1.10)$$

Tutte le costanti piezoelettriche finora definite, a causa dell'anisotropia del materiale piezoelettrico, possono assumere valori diversi lungo i diversi assi del cristallo, rendendo necessaria un'analisi tensoriale di tutto il fenomeno piezoelettrico.

h) Fattore di accoppiamento elettromagnetico efficace (k_{eff}): questo coefficiente può fornire una misura globale dell'entità dell'effetto piezoelettrico. Esso rappresenta, dato un campo elettrico applicato, la frazione di energia elettrica convertita in energia meccanica (o viceversa) per effetto piezoelettrico. Dal punto di vista energetico si può definire la seguente relazione:

$$k_{\text{eff}} = \text{energia convertita} / \text{energia applicata}$$

Poichè non è possibile avere la conversione completa dell'energia, il fattore di accoppiamento elettromeccanico è sempre minore dell'unità:

$$k_{\text{eff}}^2 < 1$$

Questo fattore può essere utile per confrontare direttamente, dal punto di vista piezoelettrico, materiali con valori molto diversi di permittività e cedevolezza.

g) Impedenza acustica Z_a

L'impedenza acustica di un materiale (Z_a) si usa nella valutazione della propagazione delle onde acustiche attraverso mezzi diversi. Il trasferimento da un mezzo ad un altro dell'energia acustica, è massima quando essi hanno la stessa impedenza acustica. Maggiore è la differenza di impedenza tra i mezzi e maggiore è la frazione di onde acustiche che si riflettono all'interfaccia. L'impedenza acustica del materiale è definita come:

$$Z_a = \sqrt{\rho \cdot c} \quad (1.11)$$

dove ρ è la densità e c è la rigidità elastica del materiale. L'impedenza acustica è importante nelle applicazioni piezoelettriche dove contano le onde acustiche, come nei trasduttori ad ultrasuoni [3].

1.6 Ceramiche piezoelettrici

I ceramiche piezoelettrici sono materiali ceramici avanzati, ossia materiali inorganici, essenzialmente non metallici, provvisti di rilevanti requisiti funzionali, prodotti per consolidamento ad alta temperatura ed ottenuti da materie prime di sintesi che richiedono un'accurata progettazione composizionale, strutturale e produttiva. Come i materiali ceramici in genere, possono essere distinti in base a

struttura cristallina, microstruttura, proprietà chimico-fisiche, tecnologie di fabbricazione ed applicazioni. Le principali classi di ceramiche piezoelettriche si distinguono in base alla struttura cristallina e prendono nome dai materiali di riferimento per ogni struttura (Fig. 1.6).

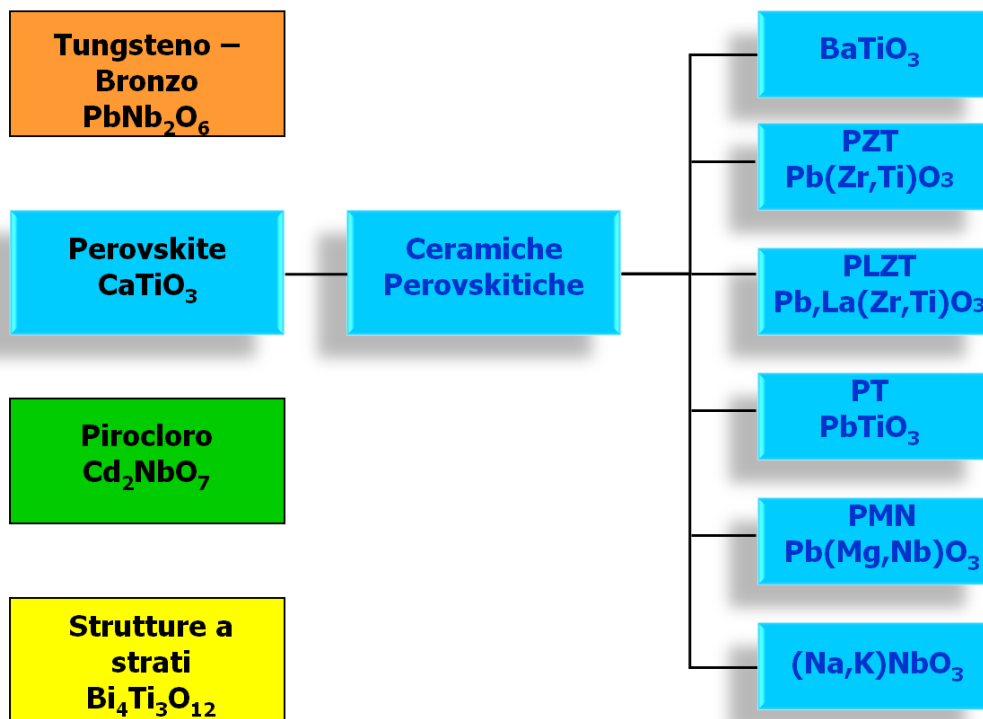


Figura 1.6 Principali classi di materiali ceramici piezoelettrici.

Le ceramiche perovskitiche possiedono la struttura policristallina più importante per le applicazioni piezoelettriche, grazie ai valori particolarmente elevati delle relative costanti piezoelettriche (Tabella 1.1 e Fig. 1.7) [5].

Tabella 1.1 Costanti piezoelettriche di alcuni piezoceramici; PZT A e PZT B indicano due composizioni diverse di piombo zirconato titanato (PZT).

Materiale Piezoelettrico	T_c (°C)	d₃₃ (pC/N)
BaTiO ₃	130	190
PbTiO ₃	430	58
PZT A	315	268
PZT B	220	480
(Na,K)NbO ₃	420	160
PbNb ₂ O ₆	570	73
Cd ₂ NbO ₇	- 88	Trascurabile
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	675	20

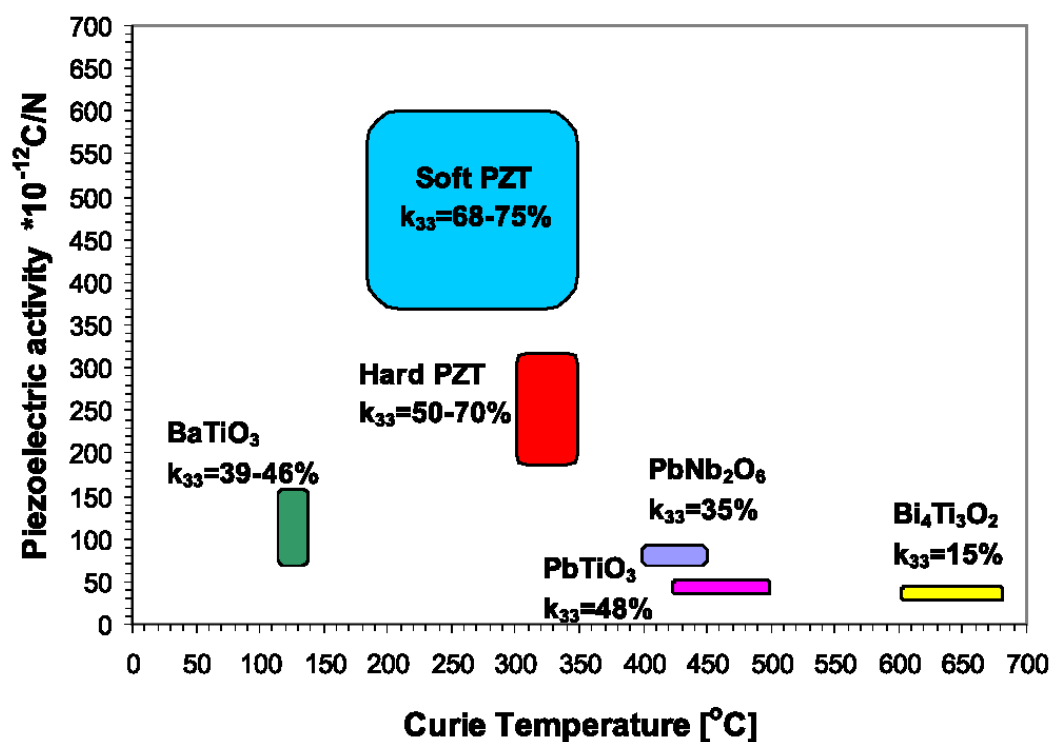


Figura 1.7 Distribuzione dell' attività piezoelettrica e della temperatura di Curie per diversi materiali piezoceramici.

1.7 La struttura perovskitica

Gli ossidi perovskitici hanno come formula di struttura generale ABO_3 dove A è un catione generalmente bivalente, come Ba^{2+} o Pb^{2+} (raggio ionico 134 – 120 pm), e B è un catione tetra- o pentavalente, come Ti^{4+} o Zr^{4+} (raggio ionico 68 – 79 pm). Questi ultimi cationi si trovano rispettivamente ai vertici e al centro di un reticolo nel quale gli anioni ossigeno (raggio ionico 132 pm) occupano il centro della faccia. Tantissimi cationi hanno dimensioni idonee per potersi inserire nel reticolo costituito dagli ossigeni, e questo giustifica l'abbondanza delle perovskiti, sia naturali (minerali) che sintetiche.

Se consideriamo il titanato di bario (Fig. 1.8) vediamo come la grande polarizzabilità di questo materiale, responsabile del suo comportamento piezoelettrico, sia dovuta all'ottaedro TiO_6 . Questo determina essenzialmente le proprietà elettriche dell'intera cella: all'interno degli ottaedri formati dagli ossigeni infatti, gli ioni Ti^{4+} , molto più piccoli, possono facilmente muoversi causando una conseguente distorsione cristallografica.

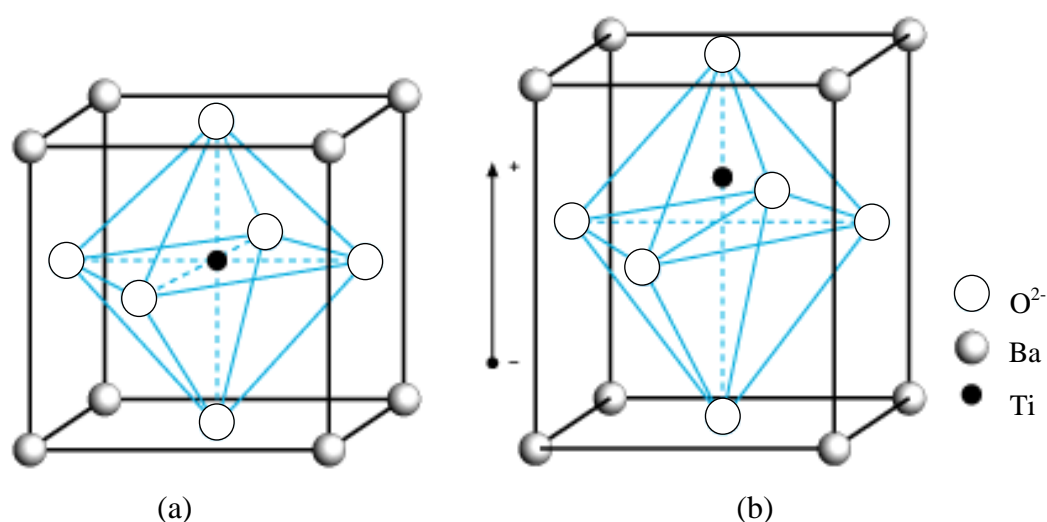


Figura 1.8 Struttura del $BaTiO_3$: (a) cella elementare di tipo cubico ($T > T_C$) e (b) cella tetragonale ($T < T_C$). Le dimensioni degli atomi non sono in scala.

La cella unitaria cubica è infatti stabile solo al di sopra di una temperatura caratteristica denominata temperatura di Curie (T_C). Raffreddando il materiale al

di sotto della T_C (per il titanato di bario circa 120°C), avviene la transizione di fase da cubica a tetragonale. La conseguente distorsione della cella, porta alla contemporanea comparsa di polarizzazione, nelle sei possibili direzioni corrispondenti alla notazione $\langle 001 \rangle$ (Fig. 1.9).

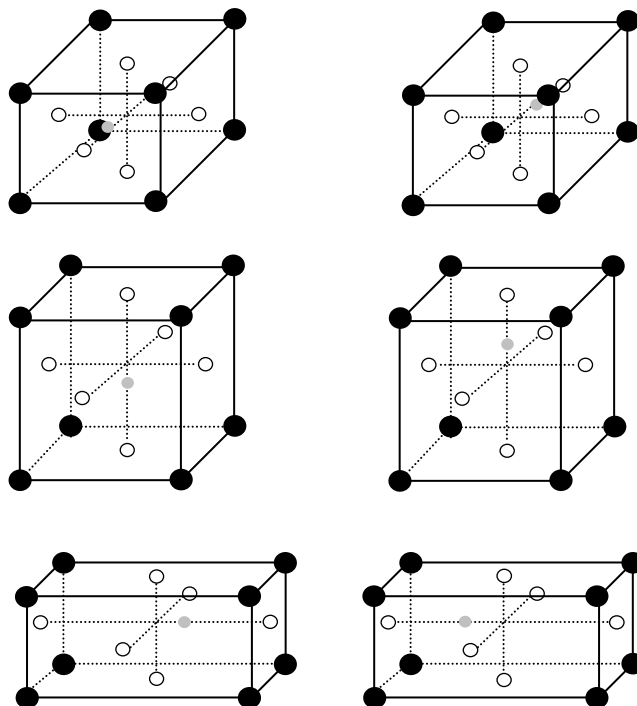


Figura 1.9 Possibili deformazioni della cella cubica a seguito della transizione di fase cubica-tetragonale.

Altre trasformazioni di fase avvengono a circa 5°C (dalla fase tetragonale alla fase ortorombica con polarizzazione diretta nelle direzioni $\langle 110 \rangle$ e, di conseguenza, 12 possibili stati per i domini) e a circa -90°C (dalla fase ortorombica a quella romboedrica, con polarizzazione nella direzione $\langle 111 \rangle$ e, quindi, 8 possibili stati dei domini) [6]. È importante notare come alle temperature tipiche delle varie transizioni di fase corrispondono dei picchi nei valori della costante dielettrica (Fig. 1.10). A causa dell'accoppiamento del fenomeno elettrico con quello elastico, i materiali ferroelettrici sono anche ferroelastici; quindi, l'applicazione di uno stress al di sopra di un valore critico può causare il riorientamento del dominio.

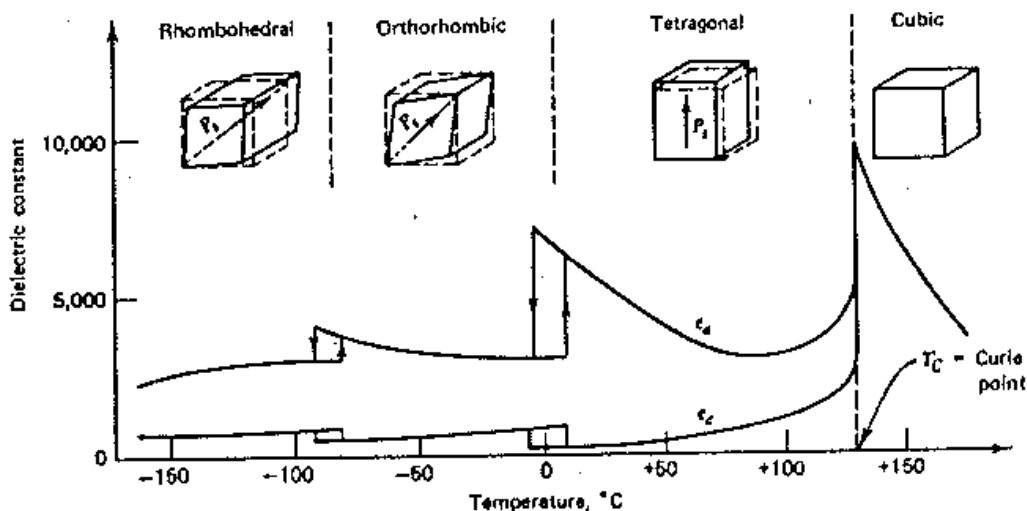


Figura 1.10 Trasformazioni di fase del BaTiO_3 ; ϵ_a e ϵ_c rappresentano i valori di costante dielettrica lungo gli assi cristallografici a e c rispettivamente.

1.8 Materiali PZT

Con piombo zirconato titanato (PZT), $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ con $x = 0.52-0.54$ si indica la classe di soluzioni solide di piombo titanato e di piombo zirconato più utilizzate per applicazioni piezoelettriche. Il rapporto tra titanio e zirconio e la possibilità di introdurre vari droganti permettono una grande flessibilità in termini di composizione e quindi di caratteristiche funzionali in queste ceramiche. Il diagramma di stato (Figura 1.11) mostra le varie strutture cristalline assunte dal PZT al variare di composizione e temperatura.

La sostituzione degli ioni Ti^{+4} con gli ioni Zr^{+4} riduce la distorsione tetragonale tipica del PbTiO_3 , portando alla formazione di un'altra fase ferroelettrica a simmetria romboedrica. La presenza di queste due fasi è prevista sulla base della composizione chimica del sistema e confermata tramite un'analisi qualitativa di diffrazione ai raggi X (XRD).

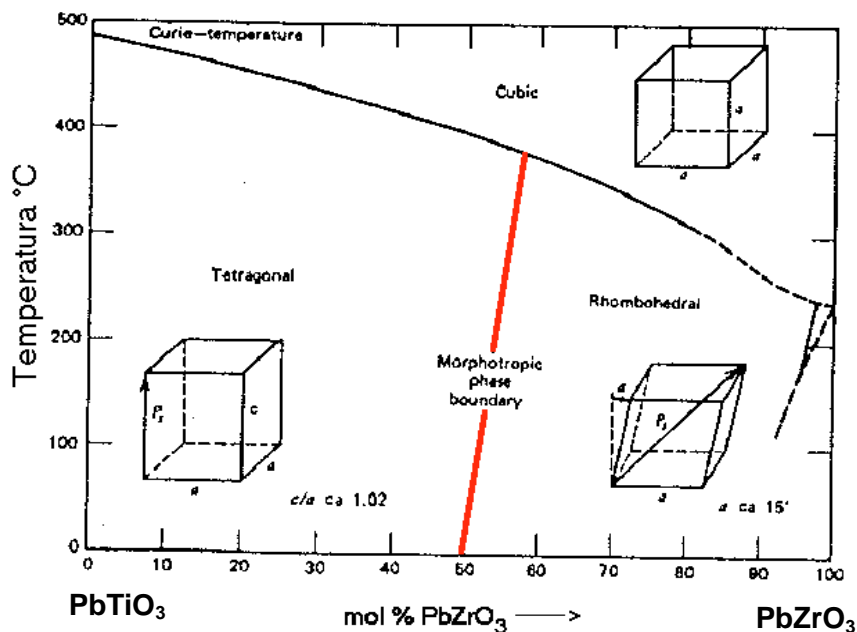


Figura 1.11 Diagramma di stato del sistema PbTiO_3 - PbZrO_3 .

I diffrattogrammi corrispondenti alle due fasi evidenziano picchi di intensità diffratte ad uguali valori di 2θ , distinguendosi solo nell'aspetto; come si nota in figura 1.12 alcuni dei picchi relativi alla fase tetragonale sono sdoppiati rispetto ai picchi della fase romboedrica.

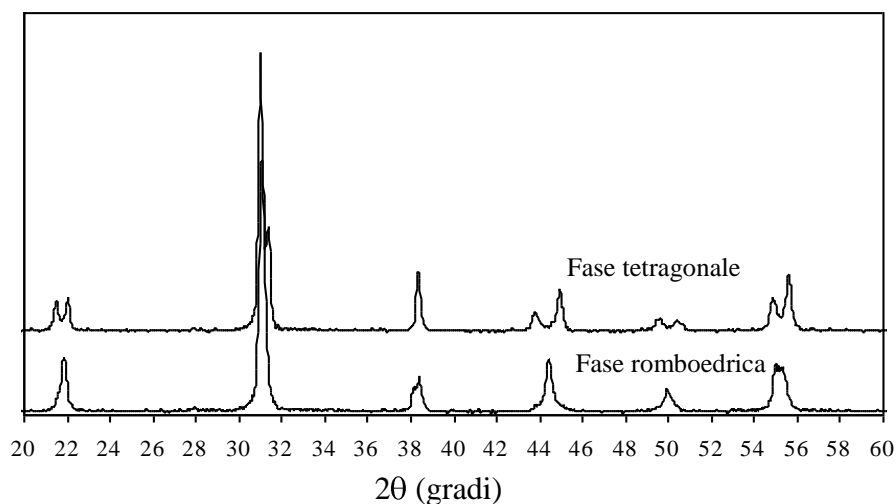


Figura 1.12 Diffrattogramma delle fasi romboedrica e tetragonale della struttura perovskitica PZT.

La linea di confine tra la fase tetragonale (ricca di titanio) e quella romboedrica (ricca di zirconio) è quasi indipendente dalla temperatura: a temperatura ambiente corrisponde ad un rapporto zirconio/titanio di 53:47. La regione nella quale si nota un brusco cambiamento strutturale all'interno di una soluzione solida, associato alla variazione della composizione, viene definita come bordo di fase morfotropico o, in inglese, "morphotropic phase boundary" (MPB). I PZT con una composizione nella quale il rapporto tra titanio e zirconio dà origine all'esistenza simultanea della fase tetragonale e di quella romboedrica in quantità uguali (MPB), mostrano i valori più elevati della costante piezoelettrica (d_{33}), della costante dielettrica (ϵ) e del fattore di accoppiamento elettromeccanico (k_p). Nella figura 1.13 si evidenzia l'andamento delle due grandezze caratteristiche (ϵ e k_p) al variare della rapporto Zr/Ti [1].

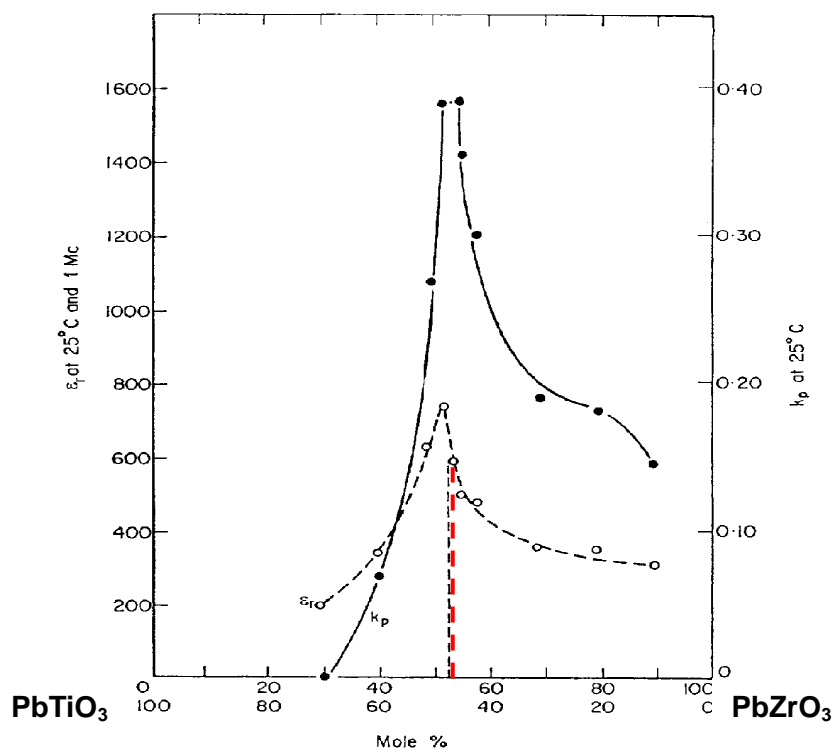


Figura 1.13 Costante dielettrica (ϵ) e coefficiente di accoppiamento planare (k_p) in funzione della composizione per il sistema $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$.

Il picco delle proprietà elettriche in corrispondenza della MPB viene tradizionalmente attribuito alla presenza contemporanea delle due fasi cristallografiche. Infatti, la presenza di un numero maggiore di direzioni consentite per l'orientamento dei domini permette a questi ultimi di orientarsi meglio con la direzione del campo elettrico esterno. In questo modo si realizza un grado di polarizzazione del materiale più elevato rispetto al caso di una singola fase, con conseguente incremento di tutte le proprietà [2]. Recentemente, è stato sperimentalmente osservato che un ceramico PZT molto puro, preparato facendo attenzione alla composizione del bordo di fase morfotrofico, è monoclinico a temperatura ambiente [3], giustificando il massimo nelle proprietà dielettriche e piezoelettriche osservato per questa composizione. Infatti, il vettore di polarizzazione può facilmente subire un'orientazione particolare fra tutti gli orientamenti di polarizzazione permessi per la fase monoclinica (24 orientamenti), oltre a quelli permessi per le vicine fasi romboedrica e tetragonale. Questa interpretazione non è ancora stata completamente accettata, ma le proprietà eccellenti per composizioni prossime al rapporto $Zr/Ti = 53:47$ sono conosciute ed ampiamente utilizzate, in particolare per i sensori [7].

Modifiche composizionali dei PZT

Per produrre PZT modulabili in funzione delle diverse applicazioni, sono state studiate modifiche composizionali con l'aggiunta di vari cationi droganti. I gradi di libertà nella definizione delle caratteristiche piezoelettriche di una ceramica PZT legati al rapporto Ti/Zr , aumentano notevolmente se si considerano altri elementi usati come droganti che possono essere aggiunti in differenti quantità. La sostituzione dei cationi del PZT in piccole frazioni (~1%) con cationi droganti può comportare una modifica del reticolo, variando di conseguenza la posizione del MPB e le proprietà elettriche. Secondo le caratteristiche del drogante aggiunto, queste modifiche si possono suddividere in tre categorie [8]:

- sostituzione isovalente; cationi Ca^{2+} o Sr^{2+} per Pb^{2+} oppure Sn^{4+} per Ti^{4+}/Zr^{4+} sono utilizzati per abbassare i valori della temperatura di Curie,

incrementando la permittività a temperatura ambiente. Queste composizioni sono chiamate “tipo VI” negli USA e “tipo 600” in Europa;

- aggiunta di cationi elettron-accettori; droganti di valenza inferiore, come cationi Sc^{3+} o Fe^{3+} al posto di $\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$ oppure Rb^{1+} al posto di Pb^{2+} sono utilizzati per creare delle vacanze di ossigeno, che si collocano nel reticolo formando dei dipoli. Questi dipoli si allineano nella direzione del vettore di polarizzazione nel dominio creando campi interni che ne stabilizzano la configurazione e riducono la mobilità delle sue pareti. Il PZT diventa meno sensibile alla risposta piezoelettrica, ma più stabile: le costanti piezoelettriche diminuiscono, mentre il campo coercitivo aumenta (Q_m , fattore di qualità meccanica o inverso della perdita piezoelettrica, aumenta). La costante dielettrica e la perdita dielettrica diminuiscono così come la resistività elettrica. I ceramici PZT drogati con cationi accettori sono detti “hard”, essendo anche conosciuti come di “tipo I” negli USA e di “tipo 100” in Europa, e sono utilizzati per molte applicazioni, per esempio quelle ad alta potenza e ad alto voltaggio;

- aggiunta di cationi elettron-donatori; cationi droganti a valenza più alta dei cationi sostituiti come lo ione Nb^{5+} al posto di $\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$ o La^{3+} al posto di Pb^{2+} , sono compensati dalle vacanze di piombo, incrementando la mobilità delle pareti dei domini. I droganti donatori danno un effetto opposto a quello dei droganti accettori: i coefficienti piezoelettrici, la permittività e le perdite dielettriche aumentano, mentre la rigidità elastica, il campo coercitivo ed il fattore di qualità meccanica diminuiscono. I materiali sono elettricamente e meccanicamente “soft”, trovando applicazione nei trasduttori medici e nei sensori di pressione. Le classiche composizioni dei PZT “soft” sono conosciute come “Navy tipo II” negli USA e “tipo 200” in Europa.

1.9 Produzione di un campione piezoelettrico

Per ottenere un campione ceramico piezoelettrico, è necessario compiere una serie di processi la cui successione è schematizzata in figura 1.14. La microstruttura e di conseguenza le caratteristiche della ceramica, dipendono

direttamente da tutte le fasi del processo e, in particolare, dalle caratteristiche della polvere.

Durante il periodo di Dottorato sono stati prodotti campioni ceramici piezoelettrici effettuando in laboratorio l'intero processo di produzione dalla sintesi delle polveri alla caratterizzazione elettrica finale.

Si riporta di seguito la descrizione degli stadi di produzione di un ceramico piezoelettrico.

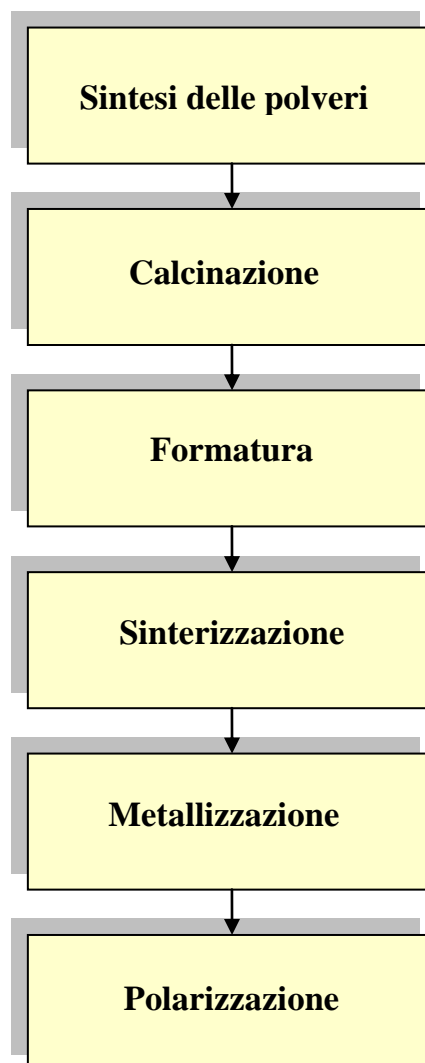


Figura 1.14 Schema di produzione di un ceramico piezoelettrico.

1.9.1 Calcinazione

Nella calcinazione, i precursori (carbonati, nitrati, ossalati, ecc...) del sistema di interesse sono sottoposti ad un trattamento termico in aria, nella quale vengono decomposti e fatti reagire per ottenere la fase cristallina di interesse. Una delle reazioni favorite da un punto di vista termodinamico in presenza di aria e ad alta temperatura è quella di ossidazione. La miscela dei precursori si trasforma nella fase perovskitica, se questa é energeticamente favorita [9]. Il meccanismo proposto per la formazione della fase perovskitica PZT dai singoli ossidi è a due stadi prevedendo la formazione di titanato di piombo come fase intermedia seguita dalla sua reazione con l'ossido di zirconio per dare la fase di interesse[10].

1.9.2 Macinazione

Lo stadio di calcinazione comporta un'aggregazione più o meno irreversibile delle particelle di polvere che rende indispensabile, prima di effettuare il consolidamento, un passaggio di macinazione della polvere. Tra le tecniche di macinazione disponibili, la macinazione in giara con sfere di zirconia, disperdendo la polvere in un mezzo liquido (acqua o etanolo), risulta particolarmente efficace. Tale tecnica (ball-milling) consente di ridurre notevolmente le dimensioni degli aggregati più soffici, incrementando così la superficie specifica e di conseguire la compattabilità della polvere. La migliorata densità in verde assicura un prodotto finale con densità più elevata.

1.9.3 Formatura

Dopo lo stadio di calcinazione, ha luogo il processo di formatura che conferisce al materiale una forma simile a quella finale. Il campione consolidato nella forma desiderata, viene indicato come "verde" fino allo stadio successivo di sinterizzazione. Il metodo di formatura ottimale dipende dalle caratteristiche finali desiderate; i principali processi di formatura possono essere suddivisi in tre categorie fondamentali:

- consolidamento allo stato secco; è realizzato mediante un trattamento di pressatura, di tipo uniassiale o isostatico, a freddo ed è utilizzato quando si vogliono ottenere dischi, parallelepipedi o comunque forme piene;
- consolidamento in dispersione (sia acquosa sia non acquosa); consiste in un colaggio su uno stampo poroso, per l'ottenimento di forme con varie geometrie, o su nastro, per ottenere fogli di spessore inferiore al millimetro;
- consolidamento allo stato plastico; prevede un'estrusione, per ottenere forme cave come tubi.

In particolare, in questo lavoro di dottorato è stata approfondita l'ottimizzazione di due differenti tecniche di formatura: 1) il colaggio su nastro per la realizzazione di multilaminati; 2) la serigrafia per la deposizione di film spessi su differenti substrati, che verranno ampiamente descritte nei successivi capitoli.

1.9.4 Sinterizzazione

La sinterizzazione è il processo di consolidamento a caldo di un agglomerato di polveri pre-consolidato nel processo di formatura. Attraverso la sinterizzazione viene rafforzato il legame fra i grani (aumentando la superficie di contatto tra essi) e diminuita la porosità (trasferendo materia dalle particelle agli spazi vuoti). La spinta termodinamica (driving force) che promuove la sinterizzazione è la diminuzione dell'energia libera superficiale attraverso la riduzione dell'interfaccia solido-vapore. L'elevata energia superficiale dei grani è sostituita da una minore energia a bordo grano, con una variazione data da:

$$dG_{TOT} = dA_s \gamma_s + dA_b \gamma_b + PdV \quad (1.12)$$

dove

dA_b : variazione dell'area superficiale totale del bordo grano;

dA_s : variazione dell'area totale dei pori;

γ_s e γ_b : energia specifica ed energia libera superficiale del bordo grano;

PdV: contributo alla variazione negativa dell'energia libera derivante dalla contrazione di volume causata dall'applicazione di una pressione esterna P nei processi di sinterizzazione sotto pressione.

Da un punto di vista microscopico, queste trasformazioni si realizzano attraverso un trasferimento di massa dalle particelle all'area di contatto tra esse, a causa della differenza di energia libera delle particelle in funzione del loro raggio di curvatura. Il raggio di curvatura delle particelle, da convesso diventa concavo nell'area di contatto, determinando un passaggio di atomi dalle particelle all'area di contatto. Pertanto, più le particelle sono piccole minore è il raggio di curvatura, rendendo significativa ai fini del processo la differenza di energia libera attraverso la superficie curva. Per questo, l'utilizzo di particelle molto fini (di dimensioni almeno micrometriche) favorisce il processo di sinterizzazione (Fig. 1.15). Le considerazioni termodinamiche sono comuni a tutti i processi di sinterizzazione (in fase vapore, in fase liquida, allo stato solido, in fase vetrosa), mentre cambiano i meccanismi di trasporto delle particelle, che però possono essere contemporaneamente presenti [9]. Si possono identificare tre tipi di sinterizzazione:

1. vetrificazione; durante la cottura si forma una fase liquida che riempie le porosità e, successivamente, vetrifica per raffreddamento. Questo metodo è in genere evitato perchè porta a disomogeneità strutturali e modeste proprietà meccaniche;
2. Sinterizzazione in fase liquida; alla temperatura di cottura, è presente la minima quantità di liquido viscoso che permette il trasporto di massa per capillarità, incrementando la densificazione. I requisiti fondamentali sono quindi la presenza di un liquido alla temperatura di sinterizzazione, una buona bagnabilità del solido ed il controllo della solubilità nel liquido. Si evidenziano tre stadi: i) riarrangiamento, ii) soluzione-riprecipitazione, iii) rimozione della porosità residua. I materiali densificati per sinterizzazione in fase liquida presentano fasi a bordo grano vetrose o parzialmente cristalline;

3. Sinterizzazione alla stato solido: il trasporto di materia avviene per diffusione attraverso dislocazioni o bordi di grano. La velocità di sinterizzazione aumenta con la temperatura ed al diminuire delle dimensioni delle particelle. L'elevato grado di covalenza nei legami delle strutture ceramiche ostacola i moti delle dislocazioni e la sinterizzazione può risultare incompleta: in questo caso la densificazione viene favorita dall'aggiunta di opportuni additivi di sinterizzazione.

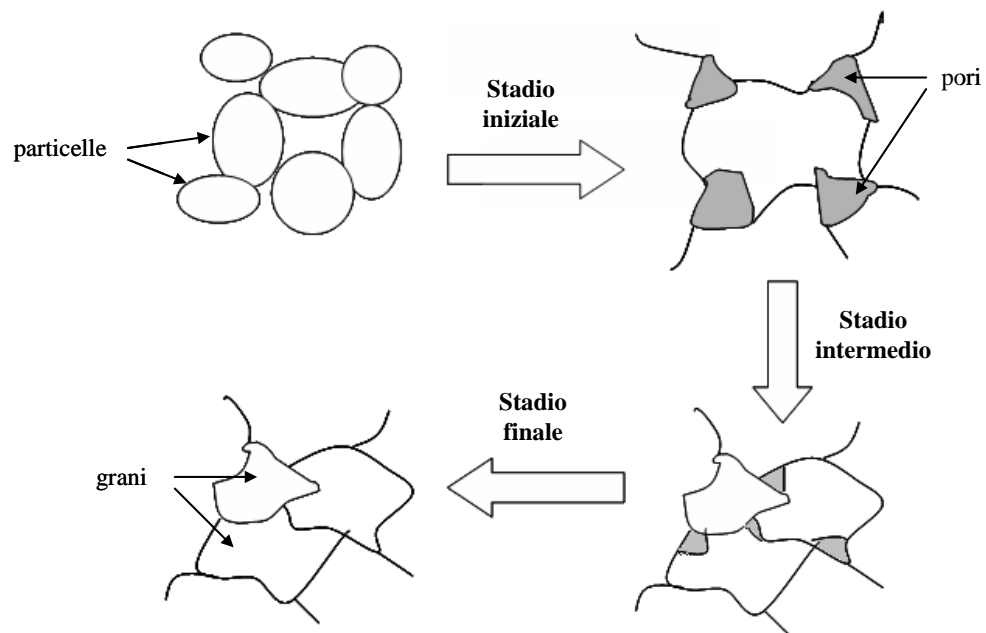


Figura 1.15 Stadi successivi della sinterizzazione.

1.9.5 Applicazione degli elettrodi

Lo stadio di metallizzazione è essenziale per polarizzare il campione ceramico e renderlo piezoelettrico, essendo infatti necessario applicare degli elettrodi sulle facce del campione. L'applicazione viene effettuata mediante serigrafia sui campioni più resistenti e spessi, o con la tecnica a pennello o per *sputtering* su quelli più sottili (spessori inferiori al millimetro) o fragili (campioni porosi), in quanto la pressione applicata nella serigrafia ne provocherebbe la rottura.

1.9.6 Polarizzazione

Il processo di polarizzazione è necessario per conferire proprietà piezoelettriche ad una ceramica ed è possibile grazie al fenomeno di isteresi dielettrica, illustrato in figura 1.16, caratteristico dei materiali ferroelettrici. Il campo elettrico E e la polarizzazione P sono collegati, in un mezzo isolante o dielettrico, dalla relazione:

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon \varepsilon_0 E \quad (1.13)$$

dove:

ε_0 è la permittività del vuoto

ε è la costante dielettrica relativa del mezzo (semplicemente anche chiamata permittività o costante dielettrica)

D è lo spostamento elettrico, una grandezza fisica che rappresenta la quantità di carica elettrica immagazzinata per unità di area.

Per una ceramica ferroelettrica, P è a sua volta funzione del campo E .

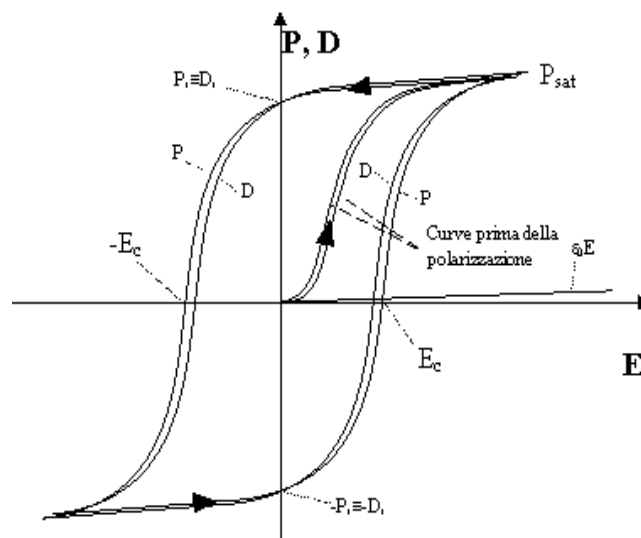


Figura 1.16 Ciclo di isteresi in un materiale ceramico ferroelettrico.

Osservando la figura del ciclo di isteresi nel diagramma campo elettrico - polarizzazione indotta, si deduce che il campo da applicare al campione per avere una polarizzazione ottimale è quello corrispondente a P_{sat} (o polarizzazione di

saturazione). Applicando un campo elettrico inferiore, il materiale si polarizza solo in parte e, di conseguenza, le sue proprietà piezoelettriche risultano inferiori. Un'altra relazione che lega il campo elettrico alla polarizzazione è:

$$P = \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon_r - 1) \cdot E \quad (1.14)$$

Tenendo conto dell'andamento crescente della costante dielettrica con la temperatura, risulta chiaro come aumentando la temperatura, diminuisce il campo elettrico necessario per polarizzare un materiale. Si possono così distinguere due diversi modi di polarizzazione di un ceramico piezoelettrico: 1) a temperatura relativamente bassa (50-150°C), mediante l'applicazione di forti campi elettrici; 2) ad alta temperatura (prossima a quella di Curie del materiale, 300-400°C), impiegando campi elettrici di entità modesta. Nella polarizzazione a bassa temperatura, il campione viene inserito in un dispositivo porta campioni, immerso in un bagno di olio di silicone e portato a circa 120°C, utilizzando un agitatore magnetico riscaldante sul quale è posto il becher che contiene il portacampioni. Il sistema riscaldante dotato di termostato mantiene costante la temperatura, mentre una barretta magnetica mantiene in movimento il bagno, garantendone l'uniformità (Fig. 1.17).

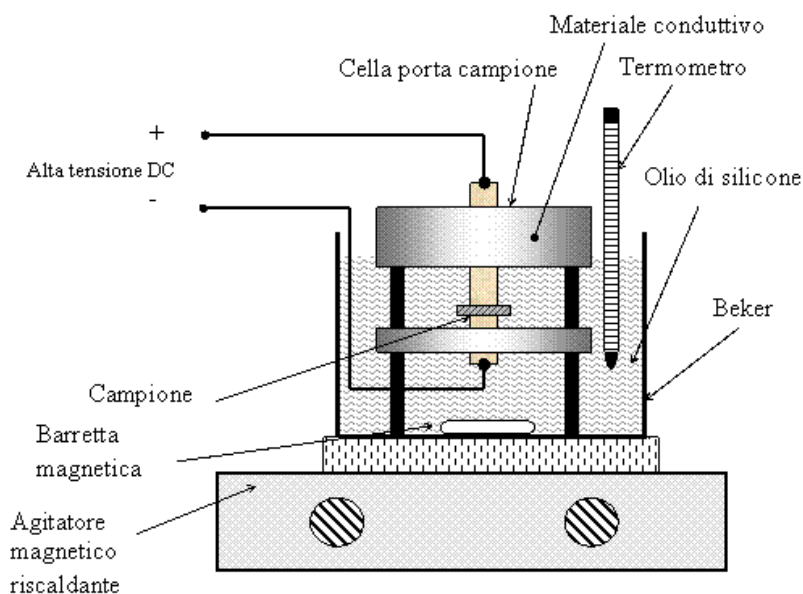


Figura 1.17 Schema del sistema per la polarizzazione a bassa temperatura.

Una volta raggiunta la temperatura impostata, viene applicata la tensione desiderata per un intervallo ben definito di tempo, alla fine del quale il sistema è lasciato raffreddare mantenendo applicata la tensione. A causa delle elevate tensioni in gioco, tutto il sistema di polarizzazione è contenuto in una gabbia di Faraday che confina il campo elettrico all'interno del polarizzatore proteggendo così l'operatore.

1.10 Caratterizzazione delle ceramiche piezoelettriche

Lo studio delle caratteristiche elastiche, piezoelettriche e dielettriche di un materiale piezoelettrico consiste nella determinazione dei valori delle numerose costanti che lo definiscono. A seconda delle costanti fondamentali che si vogliono determinare, è richiesta una serie di misure su campioni di diverse geometrie e dimensioni, in funzione di quanto previsto dagli standard adottati. Poiché le tecniche di misura possono essere diverse, la scelta va fatta in relazione alla strumentazione disponibile ed alla tipologia dei campioni. Le grandezze misurate o calcolate nell'ambito di questa tesi di Dottorato sono elencate nella Tabella 1.2.

Tabella 1.2 Grandezze e relative unità di misura determinate nei materiali piezoelettrici

<i>Principali grandezze</i>	<i>Descrizione</i>	<i>Unità di misura</i>
k_p k_t k_{31}	Accoppiamento elettromeccanico	
d_{31} d_{33}	Costante piezoelettrica di deformazione	m/V
ϵ_{33}^T ϵ_{33}^S	Permettività	F/m
s_{11}^E s_{12}^E	Cedevolezza elastica	m ² /N
Q_m	Fattore di qualità meccanica	
σ_p	Coefficiente di Poisson	
V_{tr}	Velocità dell'onda acustica	m/s
Z_a	Impedenza acustica	g/(m ² s)

1.11 Principali applicazioni [11]

Grazie all'accoppiamento reciproco fra energia meccanica ed elettrica, i materiali piezoelettrici sono utilizzati in una vasta gamma di applicazioni, che sta continuamente espandendosi con il miglioramento delle proprietà dei materiali esistenti e lo sviluppo di nuovi materiali. Per esempio, possono essere usati come sensori, convertendo l'energia meccanica in elettrica (in un intervallo di frequenza da 1 Hz a parecchi MHz), come attuatori, convertendo l'energia elettrica in meccanica (in un intervallo di forza da mN a kN) o funzionare sia come sensori che attuatori. Alcuni esempi delle più comuni applicazioni sono riportati in Tabella 1.3.

Tabella 1.3 Principali applicazioni dei materiali ceramici piezoelettrici.

CAMPO	APPLICAZIONE
Automobilistico	Sensore di air bag, atomizzatori di combustibile (iniettori piezo), sensori di knocking, filtri radio, ecc.
Computer	Drive dell'hard disk, tastiera, stampanti a getto d'inchiostro, ecc.
Beni di consumo	Accendini del grill, umidificatori, rivelatori di fumo, pulitori di gioielli e lenti a contatto,
Industriale	Accelerometri, rivelatori di inquinamento, flussimetri, rivelatori di bolle d'aria nei tubi, sensori di impatto, indicatori di livello, equipaggiamento di microposizionamento, sensori di pressione, controlli non distruttivi, pulitori ad ultrasuoni, sgrassatori ad ultrasuoni, rettificatrici ad ultrasuoni, saldatori ad ultrasuoni, ecc.
Medico	Equipaggiamenti ecografici, pulitori dentali, nebulizzatori, terapie ad ultrasuoni, ecc.
Militare	Balistica, sonar, sistemi guida, ecc.
Telecomunicazioni, ottica e acustica	Microfoni, altoparlanti, tweeter, risonatori, filtri, microscopia a scansione, videocamere, ecc.

Nella vita quotidiana, l'effetto piezoelettrico è sfruttato nei riscaldatori, negli accendini (nei quali una leva applica una pressione ad un materiale piezoceramico, inducendo un campo elettrico abbastanza forte da generare una

scintilla) o nei filtri di segnale nei telecomandi. Nell'ingegneria automobilistica, i materiali piezosensori sono usati per la sicurezza dei passeggeri e le soluzioni di controllo intelligente del motore, quali i sensori parcheggio o quelli di battito in testa, che controllano le vibrazioni del motore.

Nelle applicazioni sottomarine, gli "echo sounder" variano dai piccoli trasmettitori individuali per i battelli da diporto ai sistemi professionali usati dalle grandi navi per misurare la profondità o individuare i banchi di pesci. Nei motori aeronautici, i sensori ultrasuoni delle turbine a gas e dei generatori di potenza sono utilizzati per il controllo dinamico. I sensori, montati strategicamente sulla macchina, rilevano eventuali condizioni distruttive di sbilanciamento o un carico disuguale del rotore, consentendo di attuare le idonee misure correttive.

I dispositivi piezoceramici possono generare potenti onde ultrasonore utilizzate per pulire, forare, saldare oppure per accelerare i processi chimici. Inoltre, essi fungono da trasmettitori e ricevitori di onde ultrasonore in apparecchiature diagnostiche mediche e di controllo non distruttivo dei materiali, rappresentando uno strumento importante per la localizzazione dei difetti interni o di una struttura. Durante il controllo non distruttivo, un trasduttore piezoceramico genera un segnale acustico a frequenze ultrasonore, che è trasmesso attraverso il campione sotto indagine. Quando l'onda acustica raggiunge un'interfaccia del campione, è retro-riflessa al trasmettitore/sensore, che quindi funge da ricevitore. Tuttavia, se l'onda acustica incontra un difetto, una sua parte è riflessa raggiungendo il sensore prima dell'onda originale.

L'effetto piezoelettrico inverso è usato nel microposizionamento, nel quale un campo elettrico applicato ad un materiale piezoceramico è utilizzato per ottenere un movimento molto preciso. Gli esempi di applicazioni sono l'allineamento di fibre ottiche o di macchine utensili, lo smorzamento attivo, il miglioramento di immagine tramite inclinazione di specchi, ecc. Gli attuatori piezoceramici sono utilizzati inoltre in valvole idrauliche e pneumatiche ed in dispositivi medicali quali i litotrittori, le lame chirurgiche o gli inalatori con nebulizzatori ultrasuoni.

1.12 Ruolo della porosità

Nello sviluppo dei materiali piezoelettrici si opera generalmente per limitare al massimo la presenza di pori; infatti, la porosità viene spesso considerata un difetto del materiale, in quanto ne riduce la proprietà piezoelettriche e meccaniche. Tuttavia, in alcune applicazioni, in particolare quelle di tipo acustico, l'introduzione di una porosità controllata permette di implementare le prestazioni anche di diversi ordini di grandezza. Per esempio, una porosità isotropa del 40% riduce l'impedenza acustica del materiale ceramico del 65%, avendo come effetto principale l'ottimizzazione del trasferimento dell'energia acustica dal trasduttore al mezzo in esame (a più bassa impedenza), migliorando notevolmente le prestazioni del dispositivo.

Bibliografia

- [1] B.Jaffe, W. R. Cook Jr., H.Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London, 1971.
- [2] A.Ballato, *Piezoelectricity: History and new thrusts*, IEEE Symposium, 1996, pp. 575-583.
- [3] N. Setter, *Piezoelectric Materials in Devices*, Nava Setter Ceramics Laboratory, EPFL, Lausanne (Switzerland), 2002.
- [4] C. -W. Nan, D. R. Clarke, *Piezoelectric Moduli of Piezoelectric Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 2563-66.
- [5] F. Lionetto, A. Licciulli, F. Montagna, A. Maffezzoli, *Piezoceramics: an introductive guide to their practical applications*, Materials & Processes 3-4 (2004) 107-127.
- [6] www.americanpiezo.com
- [7] G. H. Haertling, *Ferroelectric ceramics: History and Tecnology*, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 797-818.
- [8] C. Galassi, E. Roncari, C. Capiani, *Produzione e caratterizzazione di materiali piezoelettrici*, CNR-IRTEC rapporto interno N° 3/95, Faenza RA, 1995.
- [9] W.D. Kingery, H.K.Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, Wiley-Interscience, New York, 1976.
- [10] O. Babushkin, T. Lindback, J. C. Luc and J. Y. M. Leblais, *Kinects Aspects of the Formation of Lead Zirconium Titanate*, J. Am. Ceram. Soc. 16 (1996) 1293-1298.

CAPITOLO 2

MATERIALI PIEZOELETTRICI POROSI

2.1 Introduzione [1]

I materiali porosi hanno conquistato significativi ambiti di applicazione, per le proprietà e caratteristiche esclusive rispetto ai corrispondenti materiali densi. Materiali macroporosi a natura polimerica, ad esempio, sono largamente impiegati nell'industria del packaging; strutture porose in alluminio a nido d'ape ("honeycomb") trovano applicazioni in campo automobilistico, aeronautico ed aerospaziale; materiali porosi di diversa natura trovano impiego nei caschi per ciclisti e motociclisti e per lo svolgimento di altre attività sportive e professionali, soprattutto in virtù dell'alto assorbimento di energia in caso di impatto.

Contrariamente ai materiali metallici e polimerici, la porosità nei ceramici è stata tradizionalmente considerata detrimentalmente a causa della intrinseca fragilità che genera in questo tipo di materiali. Tuttavia negli ultimi quarant'anni la domanda di ceramici a struttura porosa è significativamente aumentata, in modo particolare in quelle applicazioni in cui i materiali sono esposti a temperature elevate, ad atmosfere corrosive e a mezzi erosivi/abrasivi, condizioni inaccessibili alle altre classi di materiali. Trovano di conseguenza un largo impiego come barriere/isolanti termici, scambiatori di calore, isolanti acustici per elevate temperature operative, strutture leggere, supporti interni per forni, catalizzatori e sistemi filtranti per metalli fusi, particolato atmosferico e gas esausti di origine automobilistica e industriale.

Caratteristiche importanti dei ceramici porosi sono un alto punto di fusione, modulabili proprietà elettriche, bassa capacità e conduzione termica, controllata permeabilità, alta superficie specifica, bassa densità, bassa costante dielettrica e alta resistenza specifica. La figura 2.1 illustra la variazione di alcune proprietà fisiche e meccaniche in funzione del tenore di porosità nei materiali ceramici. Queste proprietà possono essere inoltre modulate controllando opportunamente composizione e microstruttura del ceramico poroso. Il tipo di

porosità (aperta o chiusa, cioè comunicante o meno con l'esterno), distribuzione dimensionale e morfologia dei pori possono essere variabili chiave nella progettazione delle proprietà di un materiale. D'altra parte, tutte queste caratteristiche microstrutturali sono fortemente influenzate dal processo di formatura utilizzato per la produzione del manufatto poroso di interesse.

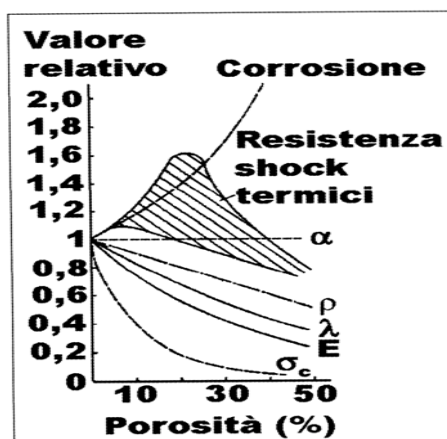


Figura 2.1 Variazione di alcuni parametri fisici e meccanici dei materiali ceramici in funzione della porosità [2].

2.2 Tecniche di produzione di un materiale ceramico poroso

I ceramici porosi vengono classificati (IUPAC) in base al diametro medio dei pori (d) in:

- macroporosi ($d > 50$ nm),
- mesoporosi (2 nm $< d < 50$ nm),
- microporosi ($d < 2$ nm)

oppure a seconda del tipo di porosità: aperta o chiusa, a schiuma, interconnessa, isotropa o anisotropa, interparticellare o intraparticellare, dimensione del network poroso, ecc [3].

Il processo più diretto per ottenere un ceramico poroso sfrutta una parziale sinterizzazione dove il grado di porosità è controllato da temperatura e/o tempo di sinterizzazione. Questa tecnica non assicura però un accurato controllo della microstruttura e porta ad una scarsa stabilità meccanica del poroso ottenuto.

Oltre a questo metodo, le tecniche di formatura più ampiamente utilizzate per la realizzazione di ceramici porosi possono essere classificate in [1]:

- Tecniche di “replica”.
- Tecniche che sfruttano agenti porizzanti.
- Tecniche per la formazione diretta di schiume.

In figura 2.2 sono schematizzati questi tre processi.

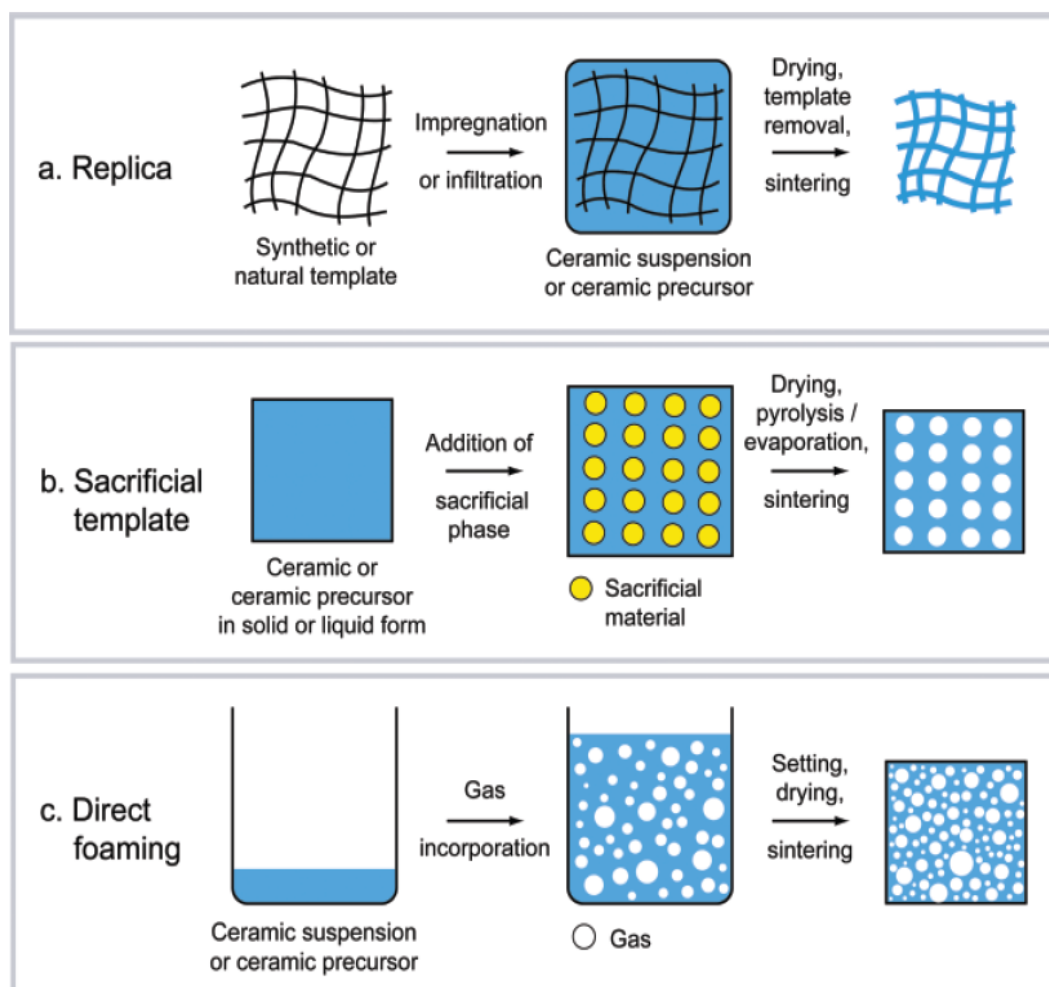


Figura 2.2 Schema dei possibili processi per la produzione di ceramici macroporosi [1].

Tecniche di replica

Il metodo di replica si basa sull'impregnazione di una struttura cellulare (spugna) con una sospensione ceramica: a seguito di processi termici ben

controllati la preforma organica viene eliminata generando un componente poroso che riproduce la morfologia della struttura sacrificale. In questo metodo possono essere utilizzate come templanti spugne naturali o sintetiche diverse a seconda del tipo di network poroso che si vuole ottenere.

Generalmente i manufatti ottenuti mediante questa tecnica raggiungono livelli di porosità aperta, interconnessa e reticolata nell'intervallo compreso tra 40 e 95% e con dimensioni tra i 200 μm e i 3 mm. Le dimensioni minime della cella del poroso (200 μm) sono però limitate proprio dalla tecnica di formatura stessa: l'impregnazione di spugne polimeriche con aperture cellulari troppo strette risulta impedita proprio dal fatto che queste non sono accessibili alla sospensione ceramica.

Agenti porizzanti

Questa tecnica consiste nella preparazione di un composito bifasico costituito da una matrice continua di particelle ceramiche e di una fase dispersa sacrificale. Quest'ultima viene inizialmente distribuita uniformemente all'interno della matrice e poi eliminata per generare pori. L'aspetto più critico di questa tecnica è la rimozione della fase sacrificale che può avvenire via pirolisi, evaporazione o sublimazione. Questi processi devono essere attentamente controllati per non indurre la rottura della matrice ceramica. Gli agenti porizzanti più ampiamente utilizzati possono essere così classificati:

- Organici sintetici: granuli di polivinilcloruro (PVC), polistirene (PS), polietilenossido (PEO), polivinilbutirrale (PVB), polimetilmetacrilato (PMMA) o copolimeri metilmetacrilato-etilenglicole (PMMA-PEG), resine fenoliche, nylon, cellulosa acetato, gel polimerici, naftalene.
- Organici naturali: gelatina, cellulose, glucidi, saccarosio, destrina, cera, alginato, amido.
- Liquidi: acqua, canfene, emulsioni-oli.
- Sali: sodio cloruro, bario solfato, potassio solfato.

- Metalli/ceramici: nichel, carbone (grafite, fibra, nanotubi), silice (particelle, fibre), zinco ossido.

I composti organici, di origine naturale o sintetica, sono rimossi essenzialmente attraverso processi termici di decomposizione/combustione, mentre gli agenti inorganici (sali, composti metallici e ceramici) sono in genere estratti attraverso processi chimici. Ad esempio, la rimozione di sali avviene attraverso ripetuti lavaggi in acqua, mentre solventi più aggressivi (soluzioni acide) sono necessari per solubilizzare le particelle ceramiche o metalliche.

Formazione diretta di schiume

In questo caso la porosità viene prodotta incorporando direttamente bolle d'aria nella sospensione ceramica: in questo modo è possibile eliminare gli stadi di pirolisi/decomposizione necessari negli altri metodi.

Il passaggio chiave di questa tecnica è la stabilizzazione è la stabilizzazione delle bolle incorporate all'interno della sospensione. La porosità totale del ceramico è direttamente correlata alla quantità di gas incorporata nella sospensione o nel mezzo liquido durante il processo di schiumatura e può raggiungere valori compresi tra il 45 e il 95%. La dimensione dei pori invece è determinata dalla stabilità della schiuma stessa: le schiume infatti sono sistemi termodinamicamente instabili a causa dell'alta area interfacciale aria-liquido. Se l'interfaccia collassa le bolle coalescono dando origine ad una microstruttura cellulare finale formata da pori di grandi dimensioni. L'utilizzo di particolari agenti surfattanti consente di controllare e stabilizzare le schiume permettendo di realizzare ceramiche con dimensione media dei pori da 10 μm a 1.2 mm.

2.3 Ceramiche porose mediante agenti porizzanti: stato dell'arte

Le tre tecniche prima descritte mostrano un'ampia versatilità in termini di diametro medio dei pori e percentuale di porosità (Fig. 2.3).

Le schiume sono più indicate per fare macroporosità connessa in alta percentuale, mentre la tecnica di replica permette di raggiungere alti livelli di porosità ma con dimensioni di pori modulabili tra 10 μm e 1.2 mm a seconda del template utilizzato (polimeri o legno). D'altra parte gli agenti porizzanti permettono un maggior controllo in termini di frazione, dimensione e morfologia della porosità indotta. Questa maggiore versatilità della tecnica permette di avere più ampi spettri di porosità e dimensioni ed è l'unico metodo in grado di produrre pori di piccole dimensioni ($< 10 \mu\text{m}$).

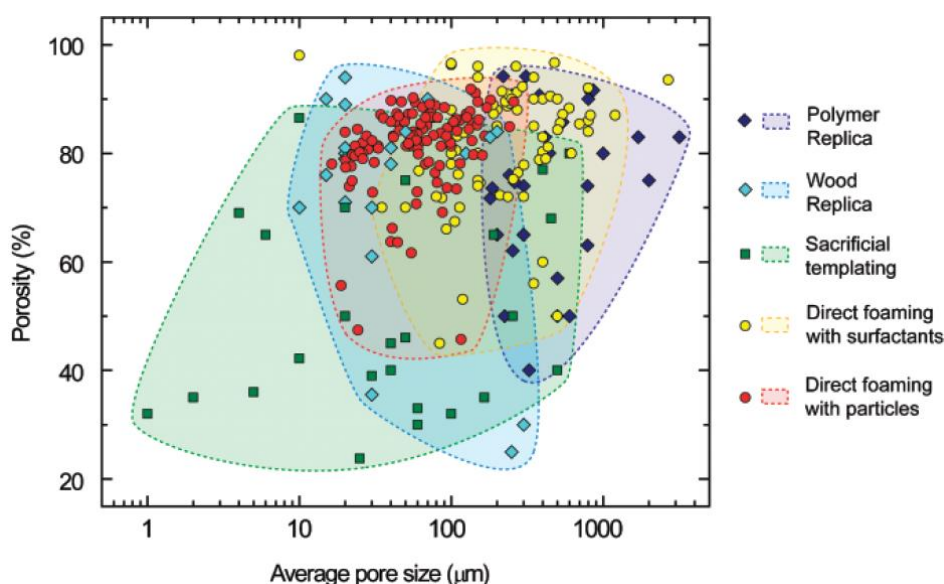
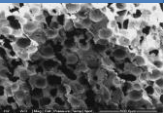
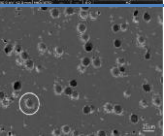
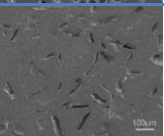
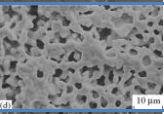
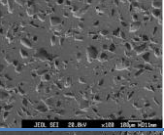
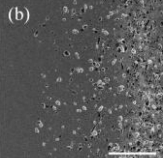
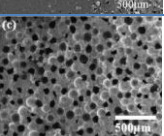
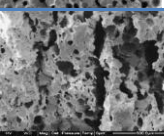
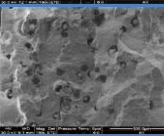
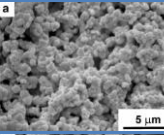
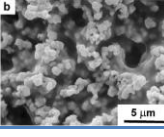


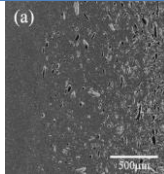
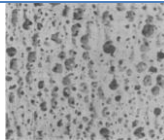
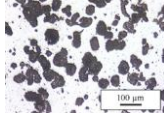
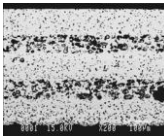
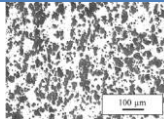
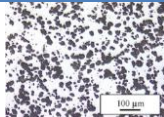
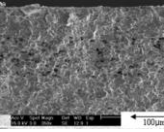
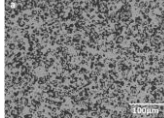
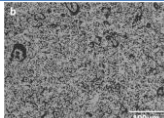
Figura 2.3 Distribuzione della porosità percentuale e della dimensione media dei pori ottenibile attraverso replica, formazione di schiume o uso di porizzanti [1].

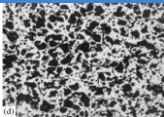
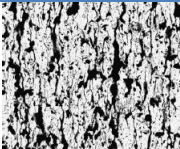
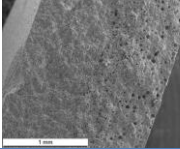
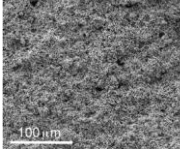
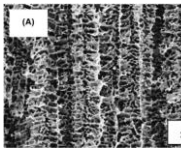
Obiettivo della tesi è la produzione di un ceramico piezoelettrico con porosità massima del 30 % e pori isotropi di dimensioni micrometriche. La tecnica più idonea per produrre materiali con queste specifiche caratteristiche deve quindi prevedere l'utilizzo di agenti formatori di porosità.

In Tabella 2.1 sono stati riassunti i risultati di un'accurata ricerca bibliografica sui possibili agenti porizzanti e tecniche di formatura considerate per la produzione di materiali ceramici porosi con particolare attenzione a quelli di tipo piezoelettrico.

Tabella 2.1 Stato dell'arte in termini di agenti porizzanti e tecniche di formatura per la realizzazione di ceramici porosi.

Porizzante, tecnica di formatura	Morfologia, dimensione porizzante (μm)	Dimensione pori nel ceramico (μm)	Porosità (%)	Microstruttura	Composizione	
Organici sintetici	Sferica, 220	120-125 (connettività 3-3)	20-50		PZT ^[4,5]	
	Sferica, 15	10-15	4-18		PZT ^[6] PMN-PZT ^[7]	
	Irregolare, 100-120	100-120	4-18		PZT ^[6]	
	Sferica, 5-6	1-7	30-50		ZrO ₂ , LaGaO ₃ ^[8]	
	120-170	> 100	55-35		PZT ^[9]	
	34-76	10-80	Gradiente 10-40		PZT ^[10]	
	Sferica, 150-200	120-170	10-55		Y ₂ O ₃ ^[11]	
	PEO, pressatura	Sferica, 150	100 (connettività 3-3)	25-50		PZT ^[4]
	PVC, pressatura	Sferica, 125	6 (connettività 0-3)	40-50		PZT ^[4]
	Metilidrossietilcellulosa (MHEC), pressatura	10-140	01-10	30-60		PZT ^[12]
PVB, colaggio su nastro (sosp. in solvente organico)	-	01-1	45		PZT ^[12]	
	-	0.8-1.6	60		PZT ^[13]	

	Porizzante, tecnica di formatura	Morfologia, dimensione porizzante (μm)	Dimensione pori nel ceramico (μm)	Porosità (%)	Microstruttura	Composizione
Organici sintetici	Acido stearico, pressatura	Irregolare	10-100 (connettività 3-3)	Gradiente 10-40		PZT ^[10]
	-	-	10-30 (connettività lungo un asse)	Gradiente 2.4-21.4		PZT ^[14]
Organici naturali	Destrina, pressatura	Irregolare, ~ 15	-	4-12		PZT ^[6]
	Glucide, pressatura	~ 20	10-1000	60-90		PZT ^[15]
	Amido di patata, "starch consolidation"	45-50	>50	25-50		Al ₂ O ₃ ^[16, 17]
	-	-	30-40	30-50		PZT ^[18]
	Amido di patata, pressatura	10-20	-	-		ZrO ₂ , LaGaO ₃ ^[8]
	Amido di patata, collaggio su nastro (sospensione acquosa)	-	~ 30-40	25		PZT ^[19]
	Amido di frumento, "starch consolidation"	~ 20	~ 20	25-50		Al ₂ O ₃ ^[16, 17]
	Amido di tapioca	12-14	-	-		[20]
	Amido di mais, "starch consolidation"	12-14	~ 14	25-50		Al ₂ O ₃ ^[16, 17]
	Amido di mais, collaggio su nastro (sospensione acquosa)	~ 15	~ 5	5-10		PZT ^[21]
	Amido di mais, pressatura	12	10-40 (connettività 3-3)	35		PZT ^[22, 23]
	Amido di riso,	4-5	-	-		[20]
Amido di riso, pressatura	6	10-20 (connettività 3-3)	35		PZT ^[22]	

	Porizzante, tecnica di formatura	Morfologia, dimensione porizzante (μm)	Dimensione pori nel ceramico (μm)	Porosità (%)	Microstruttura	Composizione
Organici naturali	Ammonio citrato monoidrato, pressatura	10-50	-	-		ZrO_2 , LaGaO_3 ^[8]
	Ammonio ossalato monoidrato, pressatura	-	5-30 (connettività 3-3)	24-40		PZT ^[24]
	K_2CO_3 (metatesi allo stato solido con PbSO_4 e TiO_2), dissoluzione	-	5-30 (connettività 3-3)	-		PbTiO₃ ^[25, 26]
Inorganici	Grafite, pressatura	Allungata, 200	5-30 (connettività 3-3)	Gradiente 10-40		PZT ^[27] , YSZ ^[28]
	Carbone	Sferica, 5-50	1.4-3.5	Gradiente 10-40		Ni-YSZ ^[29]
		Sferica, 1-30	≤ 1	48		Ni-YSZ ^[30]
Liquidi	Canfene, sublimazione	-	(connettività 3-3)	90		PZT ^[31, 32]

L'analisi di questi dati ha permesso di identificare il carbone ("carbon black") e l'amido di riso come possibili agenti porizzanti per la produzione di ceramici porosi piezoelettrici per applicazioni ultrasoniche.

2.4 Caratteristiche e applicazioni dei ceramici piezoelettrici porosi

Nello sviluppo dei materiali piezoelettrici si tende generalmente a limitare al massimo la presenza di pori; la porosità viene infatti considerata un difetto del materiale in quanto ne riduce la proprietà piezoelettriche e meccaniche. Tuttavia, in applicazioni di tipo acustico, l'introduzione di una porosità controllata permette di implementare le prestazioni anche di diversi ordini di grandezza .

2.4.1 Ceramici porosi come materiali compositi

I ceramici porosi possono essere assimilati a materiali compositi costituiti da una matrice ceramica e dai pori come fase secondaria. Proprio l'utilizzo di materiali compositi ha permesso di ottimizzare peculiari proprietà (elettriche, magnetiche, meccaniche, ecc) altrimenti non raggiungibili da materiali a singola fase.

Questo principio è stato applicato, fin dalla fine degli anni '70, anche ai materiali piezoelettrici combinandoli con fasi polimeriche, metalliche, ecc per applicazioni come attuatori e trasduttori. A seconda della struttura da realizzare, questi compositi vengono fabbricati mediante stampaggio ad iniezione, colaggio su nastro/laminazione, dielettroforesi, coestrusione, reticolazione [33].

Per il design e la fabbricazione di compositi piezoelettrici risulta critica la scelta e l'ottimizzazione della connettività di ciascuna fase, perché direttamente responsabile dell'implementazione delle proprietà piezoelettriche [34]. Per connettività si intende il modello geometrico secondo il quale sono distribuite le diverse fasi all'interno di un composito. Questo concetto è stato introdotto da Skinner e altri [35] nel 1978 e risulta molto utile per definire la connessione delle fasi all'interno del composito.

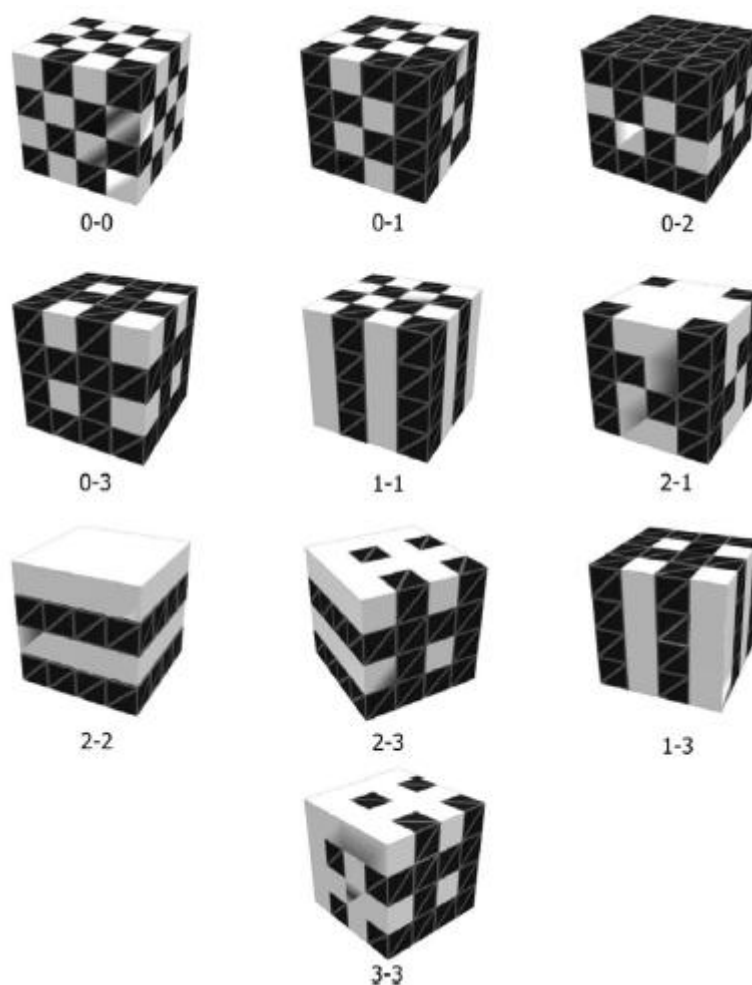


Figura 2.4 Connettività in un composto bifasico [33].

Ogni fase in un composto può essere connessa con se stessa in zero, una, due o tre dimensioni. Considerando un solido bifasico, le dieci possibili connettività che può presentare sono mostrate in figura 2.4. La nomenclatura internazionale per descrivere questi compositi è (0-0), (0-1), (0-2), (0-3), (1-1), (1-2), (1-3), (2-2), (2-3) e (3-3). Il primo numero all'interno della parentesi si riferisce al numero di dimensioni in cui la prima fase (ad esempio quella piezoelettrica) è connessa; il secondo numero è invece riferito alla seconda fase (ad esempio quella dielettrica).

Lo sviluppo dei compositi piezoelettrici mira a combinare le proprietà tipiche dei materiali singoli, per poter massimizzare la risposta elettromeccanica di uno specifico dispositivo. Ad esempio non è possibile, utilizzando un solo tipo

di materiale, o meglio un'unica fase, massimizzare la risposta piezoelettrica e al contempo minimizzare la densità del materiale per riuscire ad ottenere un buon accoppiamento acustico con acqua o un altro mezzo a contatto con un trasduttore. In situazioni come queste, dove i requisiti risultano contrastanti, l'unica strategia possibile risiede nella realizzazione di un composito che permetta di combinare le proprietà di due o più materiali in un unico dispositivo [33].

2.4.2 Caratteristiche

I materiali ceramici piezoelettrici compositi, vengono ampiamente utilizzati come trasduttori ultrasonici [36] per applicazioni come idrofoni subacquei [37] o dispositivi per la diagnostica medica [34]. L'incorporazione nella matrice piezoelettrica di fasi secondarie come ceramiche dielettriche [38], metalli [39], polimeri [40] o pori [14] consente di raggiungere quelle specifiche proprietà necessarie alle applicazioni sopra citate.

L'inserimento di pori invece di altre fasi secondarie, presenta diversi vantaggi. Innanzitutto i materiali così ottenuti sono costituiti da un unico composto e questo impedisce la formazione di fasi indesiderate conseguenza della reazione tra il ceramico e le altre fasi inorganiche presenti. Infine l'introduzione di porosità assicura una maggior leggerezza del prodotto finito e un più basso costo produttivo rispetto alla realizzazione di un materiale composito con metalli o ceramiche dielettriche [38, 39].

I ceramici piezoelettrici porosi hanno proprietà facilmente modulabili grazie alla relazione pressoché lineare tra porosità e alcune proprietà elettriche [41]; possono essere impiegati in applicazioni ultrasoniche perché presentano:

- Buona “figura di merito” idrostatica.
- Valore di impedenza acustica simile al mezzo indagato.
- Basso valore del fattore di qualità meccanico.

Figura di merito idrostatica

L'efficienza di un piezoceramico da utilizzare come trasduttore ultrasonico, in particolare se impiegato come idrofono subacqueo, viene valutata attraverso la "figura di merito" idrostatica $d_h g_h$. Il comportamento in condizioni idrostatiche è proporzionale alla figura di merito:

$$d_h g_h = (d_{33} - 2 |d_{31}|) \cdot (g_{33} + 2 |g_{31}|) \quad (2.1)$$

dove, per i piezoelettrici costituiti da piombo zirconato titanato (PZT), $d_{33} \approx 2 |d_{31}|$ e $g_{33} \approx 2 |g_{31}|$. Perciò la figura di merito dei PZT densi tende ad essere nulla. Nei piezoelettrici porosi invece, si ha un parziale disaccoppiamento della risposta piezoelettrica tra la direzione trasversale e longitudinale, con la conseguenza che il $|d_{31}|$ diminuisce maggiormente del d_{33} al crescere della porosità. Così facendo viene massimizzata la risposta nella direzione di interesse (lungo lo spessore, in direzione cioè 33) minimizzando il segnale elettrico in direzioni diverse. Si può così aumentare la figura di merito anche di tre ordini di grandezza, riducendo l'effetto in direzione 31 e mantenendo circa costante quello in 33 [42].

Impedenza acustica

L'impedenza acustica di un materiale (Z_a), si utilizza nella valutazione della propagazione delle onde acustiche attraverso le interfacce di mezzi diversi. Il trasferimento da un mezzo ad un altro è massimo quando i due mezzi hanno la stessa impedenza acustica. Maggiore è la differenza di impedenza tra i mezzi, maggiore è la frazione di onde acustiche che si riflettono all'interfaccia.

L'efficienza del trasduttore è quindi strettamente correlata al "matching" acustico all'interfaccia tra il materiale ceramico (a più alta impedenza acustica $\sim 30-33 [10^6 \text{ Kg} / \text{m}^2\text{s}]$) e il mezzo con cui viene a contatto (a più bassa impedenza acustica: acqua, tessuti molli $\sim 1-1.5 [10^6 \text{ Kg} / \text{m}^2\text{s}]$) [43, 44].

Nel caso di applicazioni ultrasoniche, il materiale ceramico presenta normalmente valori di impedenza acustica molto più elevati rispetto al mezzo che

viene analizzato (acqua di mare, organi interni, ecc.). Riducendo la densità del ceramico si ottiene direttamente una riduzione dell'impedenza (Fig. 2.5): è stato dimostrato che utilizzando un materiale che presenta un 40% di porosità isotropa è possibile ridurre l'impedenza acustica del 60% [42, 34].

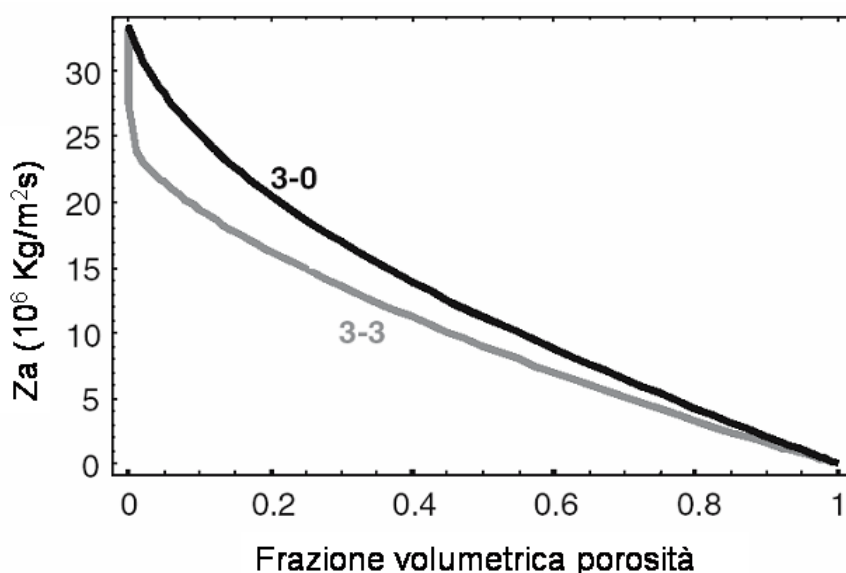


Figura 2.5 Impedenza acustica Z_a in funzione della frazione volumetrica di porosità per connettività 3-0 e 3-3 [34].

Fattore di qualità meccanico

Un altro effetto indotto dalla porosità è l'accrescimento delle perdite meccaniche con conseguente riduzione del fattore di qualità meccanico. Questa proprietà è molto utile per accrescere la larghezza di banda dei trasduttori (ridurre cioè le perdite di segnale elettrico in esercizio), migliorandone il comportamento in frequenza [42].

2.4.3 Ceramiche piezoelettrici come trasduttori ultrasonici

I piezoceramici sono ampiamente usati per la generazione e la rilevazione di onde ultrasoniche. Possono quindi essere applicati come filtri elettronici,

risonatori, idrofoni, microscopi acustici per la caratterizzazione dei materiali e per i controlli non distruttivi, per la diagnostica medica.

Le onde ultrasoniche sono vibrazioni meccaniche che si propagano in un materiale in conseguenza di una serie di spostamenti continui molto piccoli di atomi e segmenti di catena intorno alle loro posizioni di equilibrio. A causa delle forze all'interno di un segmento di catena e fra segmenti di catena adiacenti, gli spostamenti sono indotti alle zone vicine e così via propagando un'onda di sforzo-deformazione.

Esistono diversi tipi di onde ultrasoniche che possono propagarsi nei materiali solidi: onde longitudinali, di taglio, Rayleigh (o onde acustiche superficiali), Lamb (o onde piane). I metodi più comuni di generazione e rilevazione delle onde ultrasonore fanno uso di onde longitudinali in cui i trasduttori piezoceramici si muovono come pistoni in un ampio intervallo di frequenze (da 20 kHz a centinaia di MHz) [45].

Questo lavoro di dottorato ha previsto lo studio e lo sviluppo di un ceramico piezoelettrico a gradiente funzionale da utilizzarsi come trasduttore per la diagnostica medica.

2.4.4 Trasduttori per la diagnostica medica ad ultrasuoni

La struttura tipica di un trasduttore ad ultrasuoni (Fig. 2.6) comprende l'elemento piezoelettrico attivo, che funge da emettitore e sensore, il "backing layer", con la funzione di assorbire l'emissione nella parte posteriore dell'attuatore, ed il "matching layer", che ha la funzione principale di accoppiare, in termini di impedenza acustica, il materiale piezoelettrico con la superficie da indagare. In questo modo viene massimizzata l'emissione di energia ed aumentata così la risoluzione assiale, la capacità cioè di distinguere due punti lungo l'asse di propagazione del fascio ultrasonico, migliorando la definizione dell'immagine [46].

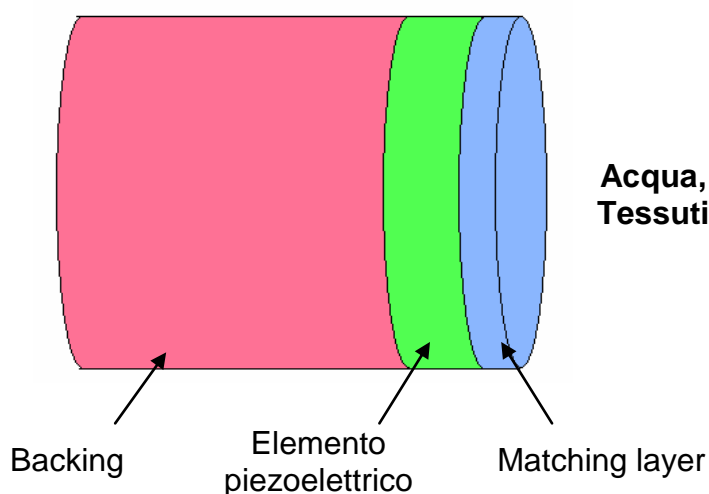


Figura 2.6 Classica configurazione di un trasduttore ad ultrasuoni.

Elemento piezoelettrico attivo

L'elemento piezoelettrico attivo è un disco piezoelettrico tipicamente di diametro 1-2 cm sulle cui due facce parallele sono stati applicati gli elettrodi. Applicando una tensione alternata tra gli elettrodi, l'effetto piezoelettrico inverso provoca una variazione sincrona dello spessore del trasduttore; reciprocamente una perturbazione meccanica (un impulso ultrasonico), che colpisce il trasduttore facendone variare lo spessore, genera una differenza di potenziale (un segnale elettrico) tra gli elettrodi per effetto piezoelettrico diretto.

Definire lo spessore dell'elemento piezoelettrico è molto importante in quanto questo determina la frequenza di risonanza a cui lavorerà il dispositivo [42, 44]. Alte frequenze sono ad esempio richieste in sonde ecografiche per la diagnostica della pelle, dove è necessaria una buona risoluzione anche per basse profondità di campo. La capacità di penetrazione degli ultrasuoni nei tessuti infatti è inversamente proporzionale alla frequenza. Ultrasuoni quindi ad alta frequenza possono essere utilizzati solo per studiare strutture relativamente "superficiali".

Per un trasduttore di spessore d , la condizione di risonanza si verifica per una specifica lunghezza d'onda λ :

$$\lambda = 2d \quad (2.2)$$

La frequenza a cui questa risonanza ha luogo è:

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad (2.3)$$

dove c è la velocità degli ultrasuoni nel materiale del trasduttore.

Sostituendo l'equazione 2.2 alla 2.3 risulta chiaro come frequenza e spessore del piezoelettrico siano inversamente proporzionali. Per lavorare ad alte frequenze di risonanza occorre quindi ridurre lo spessore dell'elemento piezoelettrico.

Backing Layer

Lo strato di “backing” ha due funzioni: da una parte viene utilizzato come supporto meccanico per l'elemento attivo, dall'altra deve assorbire l'energia acustica persa dalla superficie posteriore del trasduttore in modo che questa non venga riflessa indietro all'elemento attivo causando indesiderati effetti eco [46]. Per ottimizzare la trasmissione degli ultrasuoni alla superficie posteriore del trasduttore è necessario che i materiali per il backing layer abbiano valori di impedenza simili a quelli dell'elemento attivo. Per questo motivo vengono generalmente utilizzate resine epossidiche caricate con particelle di tungsteno.

Matching layer

Tra l'elemento piezoelettrico attivo e la faccia anteriore emittente viene solitamente realizzato un “matching layer”, uno strato cioè in grado di mediare il valore di impedenza della ceramica, pari a circa $30 [10^6 \text{ Kg/m}^2\text{s}]$ con quello dei tessuti biologici molli, pari a circa $1.5 [10^6 \text{ Kg/m}^2\text{s}]$ molto vicino a quella dell'acqua [42, 44]. In questo modo è possibile massimizzare la quantità di

energia acustica trasmessa dal trasduttore al tessuto molle, migliorandone l'efficienza.

L'impedenza ottimale del “matching layer” è definita:

$$Z_m = \sqrt{Z_t \cdot Z_{st}} \quad (2.4)$$

dove Z_m è l'impedenza acustica del “matching layer”, Z_t quella del trasduttore e Z_{st} quella del tessuto molle. Lo spessore del “matching layer” dovrà essere di $\lambda/4$ per produrre interferenza distruttiva con le onde riflesse all'interno di quest'ultimo. Ad esempio, nel caso di un singolo “matching layer” poroso, adatto per un trasduttore PZT che opera a 50 MHz, con velocità di propagazione delle onde sonore uguale a $v = 1882$ m/s ed impedenza acustica di $Z_m = 9.64 [10^6 \text{ Kg} / \text{m}^2\text{s}]$, lo spessore t dovrà essere di:

$$t = \frac{v}{f} = \frac{1882 \text{ ms}^{-1}}{50 \times 10^6 \text{ s}^{-1}} = 38 \mu\text{m} \quad (2.5)$$

L'impedenza acustica ottimale del “matching layer” invece dovrebbe essere di:

$$Z_m = \sqrt{Z_t \cdot Z_{st}} = \sqrt{25 \cdot 1} = 5 [10^6 \text{ Kg} / \text{m}^2\text{s}] \quad (2.6)$$

Il “matching layer” deve quindi essere ottimizzato sia in termini di tipo di materiale per ottimizzare l'impedenza acustica, che come geometria (spessore) per massimizzare le prestazioni del dispositivo [42, 46].

I ceramici piezoelettrici porosi si prestano bene per questa applicazione garantendo un'ottima compatibilità fisico-chimica con l'elemento attivo piezoelettrico (ceramico denso) e offrendo la possibilità di modificarne le proprietà microstrutturali per migliorarne il rendimento.

2.5 Ceramiche piezoelettrici a gradiente di porosità

Le proprietà ultrasoniche dei piezoelettrici possono essere implementate se il trasduttore (l'elemento attivo) viene realizzato con una struttura a gradiente funzionale [42, 27, 10], figura 2.7. Con una struttura a gradiente di porosità, ad esempio, è possibile accoppiare uno strato attivo denso con alta costante piezoelettrica, in grado quindi di trasmettere/ricevere efficacemente il segnale acustico/elettrico, ad uno strato poroso con più bassa risposta piezoelettrica, ma impedenza acustica adeguata a quella del "matching layer" poroso e del mezzo con cui verrà in contatto.

Le prestazioni del trasduttore possono essere inoltre aumentate andando ad aggiungere più strati di "matching layer" creando un gradiente di valori di impedenza acustica in grado di ridurre al minimo le differenze tra ceramico e mezzo massimizzando così l'energia acustica trasmessa al tessuto molle (Fig. 2.8). L'ideale sarebbe la realizzazione di un gradiente continuo di porosità per assicurare una corrispondente variazione uniforme delle proprietà da quelle del trasduttore a quelle dei tessuti [42].

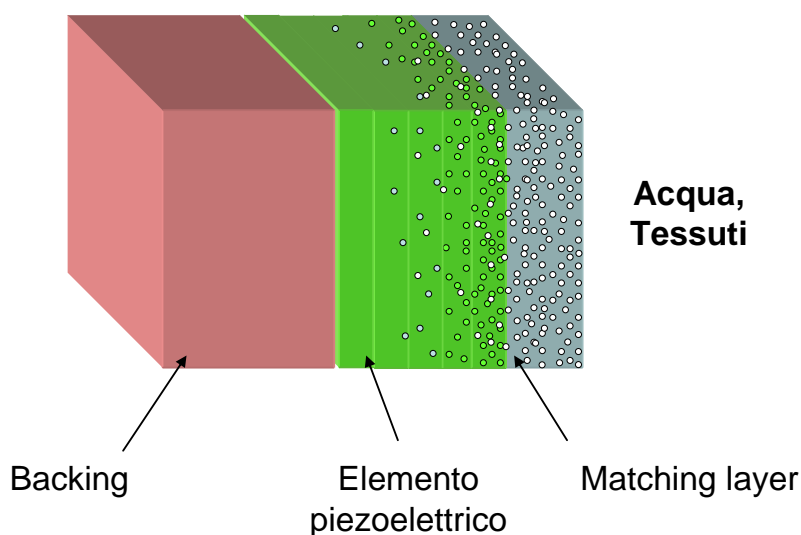


Figura 2.7 Configurazione di un trasduttore ad ultrasuoni utilizzando l'elemento piezoelettrico a gradiente di porosità ed un "matching layer" poroso.

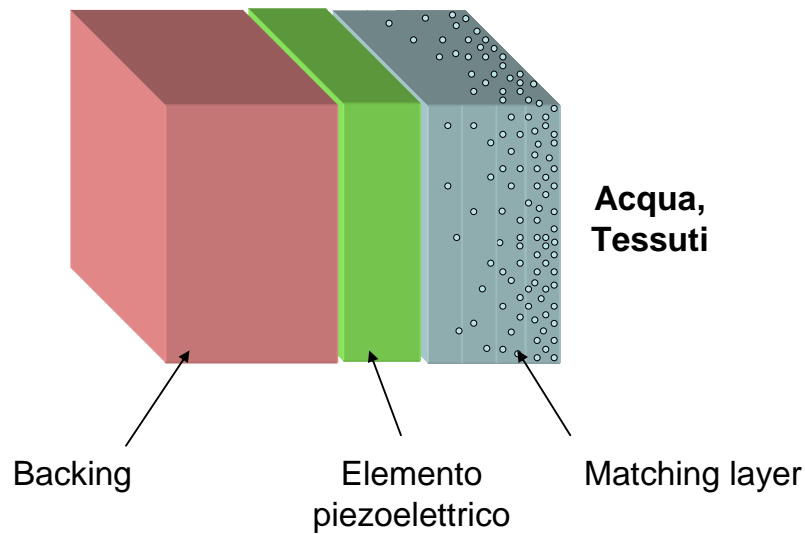


Figura 2.8 Configurazione di un trasduttore ad ultrasuoni utilizzando un “matching layer” a gradiente di porosità.

Piezoelettrico a gradiente di porosità per attuatori tipo “bending”

Una struttura piezoelettrica a gradiente di porosità può trovare applicazioni anche come attuatore tipo “bending”. Gli attuatori piezoelettrici vengono largamente utilizzati in tutte quelle applicazioni che richiedono una buona risoluzione di spostamento, buona durabilità meccanica, alta velocità di risposta, bassi consumi energetici. Gli attuatori piezoelettrici tipo “bending” possono essere realizzati secondo varie configurazioni [14].

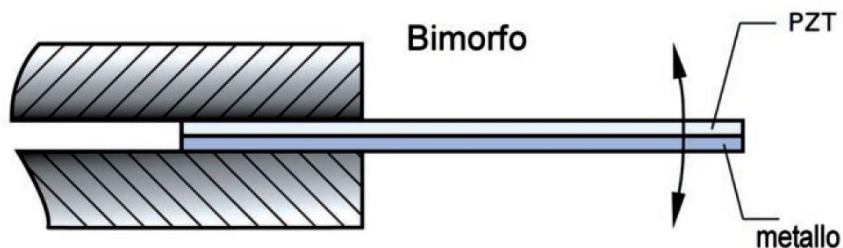


Figura 2.9 Schematizzazione di un attuatore tipo bending con geometria bimorfa.

Tra queste, una tra le più comuni è quella di un bimorfo (Fig. 2.9) realizzato accoppiando uno strato metallico ad uno piezoelettrico. L'applicazione di una tensione a questo tipo di dispositivo provoca un allungamento della sola parte piezoelettrica e non del metallo, con conseguente incurvamento proporzionale. Nonostante siano dispositivi di dimensioni tipiche sull'ordine dei centimetri, lo spostamento minimo da essi generato può essere anche minore di 1 μm e raggiungere le centinaia di mm. Generalmente questo tipo di geometria viene realizzata incollando lo strato piezoelettrico a quello metallico mediante resine epossidiche. Questo tipo di manufatti è tuttavia soggetto a forte usura nonché risente del deterioramento dello strato collante dopo diversi cicli di utilizzo. Il problema può essere superato sostituendo il bimorfo con un piezoelettrico a gradiente funzionale (monomorfo). Un gradiente di porosità lungo lo spessore dovrebbe assicurare lo spostamento tipo "bending" sotto l'azione di un campo elettrico. L'applicazione di una tensione lungo la direzione dello spessore permette infatti di sfruttare la diminuzione delle proprietà elastiche e piezoelettriche all'aumentare della porosità, con conseguente maggior allungamento dello strato piezoelettrico più denso rispetto quello più poroso.

Processi di formatura: stato dell'arte

Materiali piezoelettrici a gradiente di porosità tra il 10 e il 40 % sono stati finora realizzati mediante pressatura di strati di polveri additivate con tenori variabili di un agente porizzante (PMMA, acido stearico, grafite, vedi Tabella 2.1).

L'analisi della letteratura ha evidenziato come non siano presenti molti studi sulla produzione di questi tipi di materiali causa le difficoltà connesse con la produzione di strati con caratteristiche microstrutturali tanto diverse (diverso ritiro degli strati, contenuto differente di fase organica da eliminare, ecc.). L'utilizzo della pressatura come processo di formatura ha inoltre come limite la produzione di materiali di spessori superiori al millimetro.

Come visto nel precedente paragrafo, risulta invece molto importante, nella progettazione di un dispositivo ad ultrasuoni per la diagnostica medica, che

il trasduttore possa ricoprire un'ampia gamma in spessori per assicurare valori di frequenze di risonanza da 20 kHz alle centinaia di MHz [47]. In particolare spessori inferiori al millimetro sono necessari affinché il trasduttore lavori ad alte frequenze. Lavorare ad alta frequenza ($f > 20$ MHz) significa avere una buona risoluzione anche a bassa profondità di campo, requisito fondamentale richiesto nelle sonde ecografiche per la diagnostica della pelle, degli occhi e delle vene [46].

In questa tesi sono state quindi prese in considerazione 2 tecniche di formatura (colaggio su nastro e serigrafia) che consentono da una parte di realizzare un materiale a gradiente di porosità, attraverso la sovrapposizione di più strati a porosità diversa, dall'altra di mantenere spessori inferiori al millimetro.

Il colaggio su nastro rappresenta la tecnica principe per l'ottenimento di laminati e la realizzazione in continuo di manufatti sottili, di grande superficie con spessori da 50 μm a 1.5 mm. Un materiale a gradiente funzionale viene realizzato con questa tecnica impilando strati a composizione diversa (multilaminato). Questo processo è già stato utilizzato per la realizzazione di multilaminati piezoelettrici porosi con struttura a sandwich (combinazione strato denso/poroso/denso o viceversa) per applicazioni piroelettriche [21, 19].

La serigrafia invece permette la produzione di film di spessori compresi tra 5 e 50 micron. La tecnica consiste nella deposizione di una sospensione ceramica (inchiostro serigrafico) su un determinato supporto (ceramico, metallico, polimerico). Con questa tecnica un materiale a gradiente funzionale viene realizzato mediante la deposizione di più strati a composizione diversa. In letteratura questo processo viene utilizzato proprio per realizzare lo strato attivo piezoelettrico per i trasduttori per gli ecografi [46]. Dalla ricerca bibliografica tuttavia non risultano strutture a gradiente di porosità realizzate mediante serigrafia.

Bibliografia

- [1] A.R. Studart, U.T. Gonzenbach, E. Tervoort and L.J. Gauckler, *Processing routes to macroporous ceramics: A review*, J. Am. Ceram. Soc. **89** (2006) 1771-1789.
- [2] R.L. Coble, W.D. Kingery, *Effect of porosity on physical properties of sintered alumina*, J. Am. Ceram. Soc. **39** (1956) 377-385.
- [3] K. Araki and J.W. Halloran, *Porous ceramic bodies with interconnected pore channels by a novel freeze casting technique*, J. Am. Ceram. Soc. **88** (2005) 1108-1014.
- [4] B.P. Kumar, H.H. Kumar and D.K. Kharat, *Study on pore-forming agents in processing of porous piezoceramics*, J. Mater. Sci. Mater. Electr. **16** (2005) 681-6.
- [5] B. Praveenkumar, H.H. Kumar and D.K. Kharat, *Study on microstructure, piezoelectric and dielectric properties of 3-3 porous PZT composites*, J. Mater. Sci. Mater. Electr. **17** (2006) 515-518.
- [6] T. Zeng, X. Dong, C. Mao, Z. Zhou and H. Yang, *Effects of pore shape and porosity on the properties of porous PZT 95/5 ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. **27** (2007) 2025-2029.
- [7] T. Zeng, X. Dong, C. Mao, S. Chen and H. Chen, *Preparation and properties of porous PMN-PZT ceramics doped with strontium*, Mater. Sci. Eng. **B 135** (2006) 50-54.
- [8] G.M. Kaleva, N.V. Golubko, S.V. Suvorkin, et al. *Preparation and microstructure of ZrO₂- and LaGaO₃-based high-porosity ceramics*, Inorg. Mater. **42** (2006) 799-805.
- [9] T. Zeng, M.L. Dong, H. Chen and Y.L. Wang, *The effects of sintering behavior on piezoelectric properties of porous PZT ceramics for hydrophone application*, Mater. Sci. Eng. **B 131** (2006) 181-185.
- [10] H.L. Zhang, J. Li and B. Zhang, *Microstructure and electrical properties of porous PZT ceramics derived from different pore-forming agents*, Acta Materialia, **55** (2007) 171-181.

-
- [11] A.K. Gain, H. Song and B. Lee, *Microstructure and mechanical properties of porous yttria stabilized zirconia ceramic using poly methyl methacrylate powder*, Scripta Materialia, **54** (2006) 2081-2085.
- [12] E. Roncari, C. Galassi, F. Craciun, C. Capiani and A. Piancastelli, *A microstructural study of porous piezoelectric ceramics obtained by different methods*, J. Eur. Ceram. Soc. **21** (2001) 409-417.
- [13] F. Craciun, G. Guidarelli, C. Galassi and E. Roncari, *Elastic wave propagation in porous piezoelectric ceramics*, Ultrasonics **36** (1998) 427-430.
- [14] J. Li, K. Takagi, M. Ono, et al., *Fabrication and evaluation of porous piezoelectric ceramics and porosity-graded piezoelectric actuators*, J. Am. Ceram. Soc. **86** (2003) 1094-1098.
- [15] L. Montanaro, Y. Jorand, G. Fantozzi and A. Negro, *Ceramic foams by powder processing*, J. Eur. Ceram. Soc. **18** (1998) 1339-1350.
- [16] E. Gregorová and W. Pabst, *Porosity and pore size control in starch consolidation casting of oxide ceramics-Achievements and problems*, J. Eur. Ceram. Soc. **27** (2007) 669-672.
- [17] E. Gregorová, Z. Zivcová and W. Pabst, *Porosity and pore space characteristics of starch-processed porous ceramics*, J. Mater. Sci. **41** (2006) 6119-6122.
- [18] C. Galassi, C. Capiani, F. Craciun and E. Roncari, *Water-based technique to produce porous PZT materials*, J.Phys. IV **128** (2005) 27-31.
- [19] L. Palmqvist, K. Lindqvist and C. Shaw, *Porous multilayer PZT materials made by aqueous tape casting*, Key Eng. Mater. **333** (2007) 215-218.
- [20] E. Gregorová, W. Pabst and I. Bohacenko, *Characterization of different starch types for their application in ceramic processing*, J. Eur. Ceram. Soc. **26** (2006) 1301-1309.
- [21] C.P. Shaw, R.W. Whatmore and J.R. Alcock, *Porous, functionally gradient pyroelectric materials*, J. Am. Ceram. Soc. **90** (2007) 137-142.
- [22] Galassi, F. Snijkers, J. Cooymans, D. Piazza, C. Capiani and J. Luyten, *Influence of the pore size and morphology on the piezoelectric properties of PZT material*, Proc. of the Conference PCM 2005 Bruges, October 20-21, 2005.

-
- [23] E. Roncari, C. Galassi, F. Craciun, G. Guidarelli S. Marselli and V. Pavia, *Ferroelectric ceramics with included porosity for hydrophone applications*, ISAF 1998 Proc. of the Eleventh IEEE International Symposium on Applications of ferroelectrics, Ed. E. Colla, D. Damjanovic and N. Setter, IEEE catalog n. 98CH36245 The Institute of Electrical and Electronic Engineers, Ultrasonic, Ferroelectrics and frequency Control Society (1999) 373-376.
- [24] V.V. Eremkin, V.G. Smotrakov, V.A. Aleshin and E.S. Tsikhotskii, *Microstructure of porous piezoceramics for medical diagnostics*, Inorg. Mater. **40** (2004) 775-779.
- [25] E.S. Toberer and R. Seshadri, *Template-free routes to porous inorganic materials*, Chemical Communications, **30** (2006) 3159-3165.
- [26] E.S. Toberer, J.C. Weaver, K. Ramesha and R. Seshadri, *Macroporous monoliths of functional perovskite materials through assisted metathesis*, Chem. Mater. **16** (2004) 2194-200.
- [27] D. Piazza, C. Capiani and C. Galassi, *Piezoceramic material with anisotropic graded porosity*, J. Eur. Ceram. Soc. **25** (2005) 3075-3078.
- [28] S.F. Corbin and P.S. Apte, *Engineered porosity via tape casting, lamination and the percolation of pyrolyzable particulates*, J. Am. Ceram. Soc. **82** (1999) 1693-1701.
- [29] P. Holtappels, C. Sorof, M. C. Verbraeken, S. Rambert, and U. Vogt, *Preparation of porosity-graded SOFC anode substrates*, FUEL CELLS **06** (2006) 113-116.
- [30] A. Sanson, P. Pinasco and E. Roncari, *Influence of pore formers on slurry composition and microstructure of tape cast supporting anodes for SOFCs*, J. Eur. Ceram. Soc. **28** (2008) 1221-1226.
- [31] S.H. Lee, S.H. Jun, H.E. Kim and Y.H. Koh, *Piezoelectric properties of PZT-based ceramic with highly aligned pores*, J. Am. Ceram. Soc. **91** (2008) 1912-1915.
- [32] S.H. Lee, S.H. Jun, H.E. Kim and Y.H. Koh, *Fabrication of porous PZT-PZN piezoelectric ceramics with high hydrostatic figure of merits using camphene-based freeze casting*, J. Am. Ceram. Soc. **90** (2007) 2807-2813.

-
- [33] E.K. Akdogan, M. Allahverdi and A. Safari, *Piezoelectric composites for sensor and actuator applications*, IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr. **52** (2005) 746-775.
- [34] F. Levassort, J. Holc, E. Ringgaard, T. Bove, M. Kosec and M. Lethiecq, *Fabrication, modelling and use of porous ceramics for ultrasonic transducer applications*, J. Electroceram. **19** (2007) 125–137.
- [35] D. P. Skinner, R. E. Newnham and L. E. Cross, *Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites*, Mater. Res. Bull. **13** (1978) 599–607.
- [36] W.A. Smith, *The role of piezocomposites in ultrasonic transducers*, Ultrasonics Symposium Proceedings, by IEEE, Piscataway, NJ, United States, (1989) 755-766.
- [37] S. Geis, P. Lobmann, S. Seifert and J. Fricke, *Dielectric properties of PZT aerogels*, Ferroelectrics, **241** (2000) 1719-1726.
- [38] D.R. Jin, Z.Y. Meng and F. Zhou, *Mechanism of resistivity gradient in monolithic PZT ceramics*, Mater. Sci. Eng. **B 99** (2003) 83-87.
- [39] J.F. Li, K. Takagi, N. Terakubo and R. Watanabe, *Electrical and mechanical properties of piezoelectric ceramic/metal composites in the $Pb(Zr,Ti)O_3/Pt$ system*, Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 2441-2443.
- [40] K.A. Klicker, J.V. Biggers and R.E. Newnham, *Composites of PZT and epoxy for hydrostatic transducer applications*, J. Am. Ceram. Soc. **64** (1981) 5-9.
- [41] B.P. Kumar, H.H. Kumar and D.K. Kharat, *Effect of porosity on dielectric properties and microstructure of porous PZT ceramics*, Mater. Sci. Eng. **B 127** (2006) 130–133.
- [42] D. Piazza, *Studio di materiali piezoelettrici e di strutture di trasduttori per ultrasuoni*, Tesi di Dottorato, Università degli studi di Firenze, (2006).
- [43] C.R. Bowen, A. Perry, A.C.F. Lewis and H. Kara, *Processing and properties of porous piezoelectric materials with high hydrostatic figures of merit*, J. Eur. Ceram. Soc. **24** (2004) 541–545.
- [44] L. Masotti, *Nuove frontiere dell'ecografia diagnostica*, Vol 1, Ed. Sandron Firenze (Italy), 2006, 83-87.

[45] F. Lionetto, A. Licciulli, F. Montagna and A. Maffezzoli, *Piezoceramics: an introductory guide to their practical applications*, Materials & Processes **3-4** (2004) 107-127.

[46] F. Levassort, L.P. Tran-huu-hue, J.M. Gregoire and M. Lethiecq, *High frequency ultrasonic transducer*, Material technology and design of integrated piezoelectric devices proceedings, by Polecer, European Thematic Network on Polar Electroceramics, Courmayeur, Italy (2004) 53-69.

[47] K.J. Opielinski and T. Gudra, *Influence of the thickness of multilayer matching systems on the transfer function of ultrasonic airborne transducer*, Ultrasonics **40** (2002) 465–469.

CAPITOLO 3

COLAGGIO SU NASTRO

3.1 Introduzione

Il colaggio su nastro rappresenta la principale tecnica per la produzione in continuo dei manufatti sottili di grande superficie e con spessori da 50 μm a 1.5 mm, che sono alla base delle strutture multilaminari. Questo processo permette la produzione di manufatti per svariate applicazioni industriali nel settore biomedico, elettronico e strutturale. Alcuni esempi pratici di impiego sono:

- substrati, capacitori, scambiatori di calore [1, 2];
- monostrati di grande superficie (fino a 1 m²) per celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) [3, 4];
- elettrodi ed elettroliti per celle a combustibile ad ossido solido (SOFC) [5, 6, 7];
- strutture multistrato [8, 9];
- compositi a gradiente funzionale [10, 11, 12].

Questa tecnica consente di ottenere materiali in verde (prima cioè del trattamento termico) caratterizzati da flessibilità nella lavorazione, riproducibilità del ritiro durante il trattamento termico, facilità di lavorazione con normali utensili da taglio e particolari caratteristiche dopo sinterizzazione, come densità uniforme, stabilità dimensionale e buone proprietà meccaniche.

Il processo, schematizzato in figura 3.1, prevede di realizzare una sospensione composta dalla polvere ceramica in un solvente (organico o acqua) con l'aggiunta di diversi additivi organici (deflocculanti, leganti, plastificanti, tensioattivi). Le fasi successive prevedono un processo di deareazione seguito dal colaggio su un supporto polimerico mobile ed essiccamento finale.

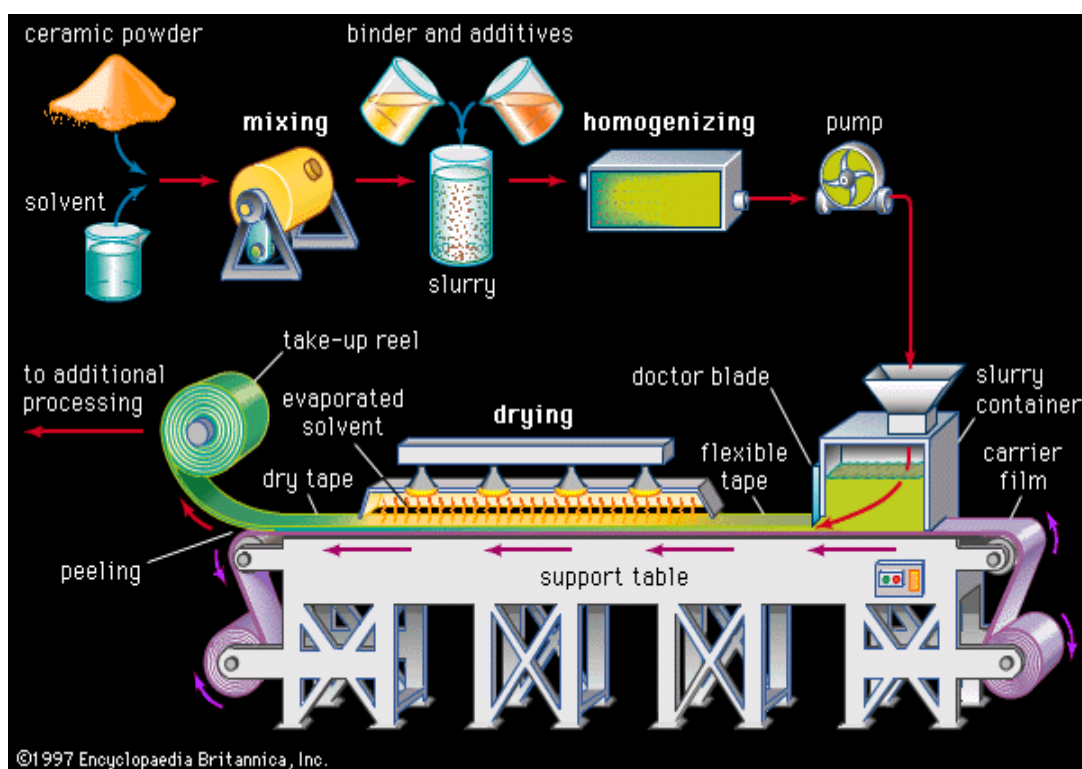


Figura 3.1 Rappresentazione schematica del processo di colaggio su nastro [13].

Ottenuti i nastri (o “tapes”) in verde, dopo cioè evaporazione del solvente, essi devono essere impilati uno sull’altro per ottenere il sistema a strati di interesse. La produzione di un multilaminato prevede quindi la punzonatura (taglio) dei singoli strati, seguita dal processo di laminazione (o termocompressione), e porta al manufatto finale dopo i trattamenti termici di “debonding” (eliminazione degli additivi organici) e sinterizzazione (Fig. 3.2). La realizzazione di multilaminati mediante colaggio su nastro prevede quindi la messa a punto delle seguenti fasi:

1. colaggio;
2. laminazione (o termocompressione);
3. trattamento termico di debonding;
4. sinterizzazione.

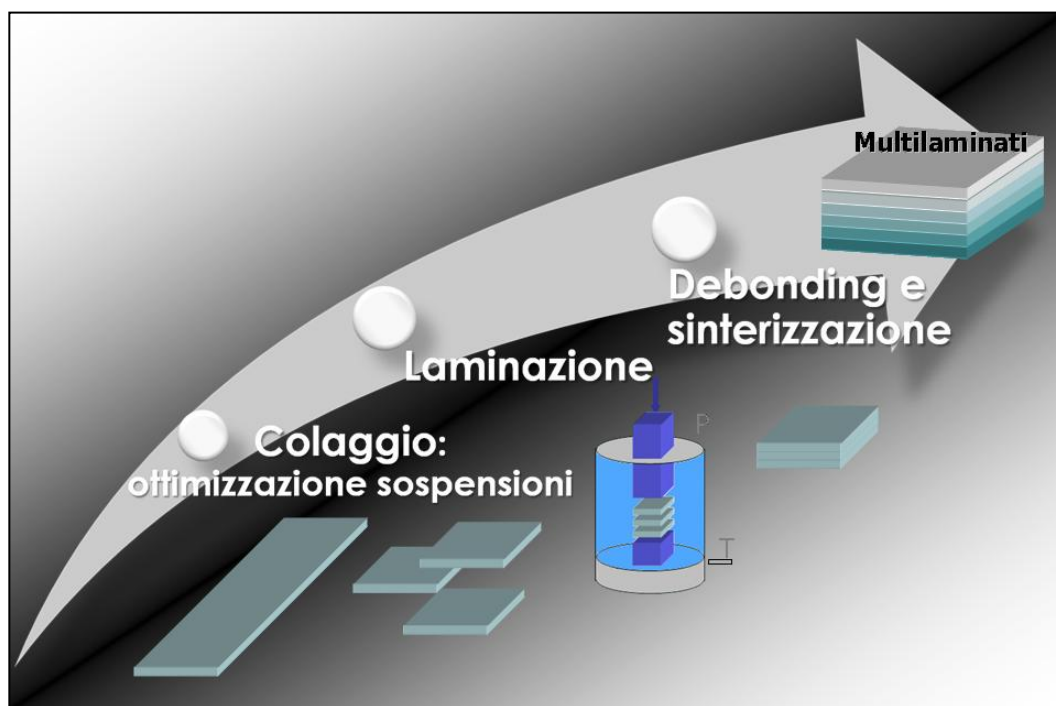


Figura 3.2 Schematizzazione degli stadi necessari alla produzione di un multilaminato.

3.2 Colaggio [14]

La buona riuscita del nastro in verde, in termini di uniformità composizionale, giusto equilibrio fra plasticità ed elasticità, facilità di distacco dal supporto, ecc, dipende fortemente dalle caratteristiche reologiche, dalla stabilità e dall'omogeneità della sospensione da colare. La messa a punto del processo non può prescindere dall'ottimizzazione della sospensione: è necessario quindi studiare e conoscere i componenti organici necessari alla sua preparazione. Il ruolo di ciascun componente viene trattato nei paragrafi seguenti.

3.2.1 Polveri ceramiche

Dopo la rimozione degli additivi organici ed il consolidamento finale, le caratteristiche delle polveri e la porosità definiscono le proprietà del prodotto finale. Le altre sostanze presenti nella sospensione servono a facilitare la formazione di un manufatto con la forma e/o le dimensioni richieste, mantenendo le particelle nella configurazione desiderata, prima del trattamento termico. I parametri più importanti per descrivere il comportamento di una

polvere sono la dimensione media, la distribuzione granulometrica, l'area superficiale e la forma delle particelle che la compongono, nonché la sua densità e presenza di impurità.

3.2.2 Solventi

Per ottenere una sospensione fluida adatta al colaggio è necessario sospendere la polvere in un liquido (detto solvente), che ha anche il compito di sciogliere gli altri componenti per creare un sistema omogeneo. Il colaggio su nastro può utilizzare come solvente sia l'acqua che varie sostanze organiche; per poter sciogliere i diversi componenti presenti è spesso vantaggioso utilizzare miscele di solventi che, oltre ad avere un elevato potere solvente, consentono un maggiore controllo sulla velocità di essiccamento, sulla reologia delle sospensioni e riducono i costi. Per esempio, l'utilizzo di miscele azeotropiche (Tabella 3.1) consente di combinare la capacità solvente dei singoli componenti con la proprietà di evaporare ad una singola temperatura, garantendo così l'omogeneità compositiva durante l'essiccamento.

Tabella 3.1 Solventi e miscele azeotropiche usate nel processo di colaggio su nastro [14].

<i>Metiletilchetone (MEK)</i>	<i>1,1,1 tricloroetano (TCE)</i>	<i>MEK-metanolo-butanolo</i>
<i>MEK-etanolo</i>	<i>TCE-etanolo</i>	<i>MEK-metanolo</i>
<i>Xilene-etanolo</i>	<i>TCE-MEK-etanolo</i>	<i>Toluene-etanolo-</i> <i>cicloesanone</i>
<i>MEK-toluene</i>	<i>TCE-acetone</i>	<i>MEK-etanolo-cicloesanone</i>
<i>MEK-acetone</i>	<i>Toluene-etanolo</i>	<i>MEK-etanolo-xilene-</i> <i>cicloesanone</i>
<i>Toluene</i>	<i>MEK-etanolo-toluene</i>	<i>Butanolo-isopropanolo-</i> <i>xilene-nitropropano</i>

I solventi organici sono preferiti all'acqua in quanto in grado di solubilizzare una gamma più vasta di additivi organici utilizzati per la preparazione delle sospensioni. Inoltre, poiché molte polveri tendono a reagire con l'acqua, esse richiedono l'utilizzo di un solvente anidro. In questo lavoro è stata dapprima utilizzata la miscela azeotropica metiletilchetone-etanolo (MEK:EtOH = 66:34 v/v %), che presentava un ottimo compromesso in termini di efficienza e tossicità, per poi sviluppare il processo in fase acquosa.

3.2.3 Omogeneizzanti

Si chiamano omogeneizzanti quei composti organici in grado di ritardare la formazione di un film (pelle) sulla superficie della sospensione all'interno del serbatoio in attesa della colata o durante lo stadio di essiccamento del nastro. Questo film superficiale si forma quando la velocità di essiccamento del solvente è troppo elevata.

L'omogeneizzante più comune è il cicloesanone, che essendo il componente meno volatile, mantiene liquida la superficie superiore del nastro, facilitando così la diffusione del solvente verso la superficie ed evitando la formazione di un film superficiale. Spesso il cicloesanone è utilizzato come componente principale di una miscela, con piccole aggiunte di toluene ed etanolo. Tuttavia, in considerazione della sua elevata tossicità, si cerca di evitarne l'utilizzo, ricercando formulazioni che ritardino comunque la formazione del film superficiale.

3.2.4 Deflocculanti

Le diverse funzioni del deflocculante all'interno di una sospensione si possono schematicamente così riassumere:

- separare le particelle primarie in modo che il legante possa rivestirle individualmente;
- aumentare la percentuale di solido nella sospensione, senza un incremento consistente della viscosità anche dopo l'aggiunta di legante. Una minore quantità di organico andrà di conseguenza a diminuire l'entità del ritiro del materiale nella sinterizzazione;
- diminuire la quantità di solvente necessario per disperdere le polveri, così da rendere il processo più economico ed l'essiccamento più veloce.

Diverse evidenze sperimentali mostrano che densità più elevate si raggiungono, a parità di sistema, quando il legante è aggiunto a sospensioni ben deflocculate e disagglomerate [15]. Infatti, una sospensione deflocculata comporta una più elevata densità del materiale in verde (e di conseguenza del sinterizzato)

grazie ad una migliore efficienza d'impaccamento durante l'evaporazione del solvente. Inoltre, la mancanza di agglomerati garantisce un sistema ed un nastro omogenei e privi di difetti. Anche la formazione di flocculi é evitata grazie all'azione del deflocculante, prevenendo così l'insorgere di regioni a maggiore porosità, legate alla presenza di vuoti interstiziali. I deflocculanti più utilizzati sono riportati in Tabella 3.2.

Tabella 3.2 Principali deflocculanti utilizzati nei processi di colaggio su nastro [14].

<i>Acido linoleico</i>	<i>Esteri sintetici</i>
<i>Acido oleico</i>	<i>Silicato di sodio</i>
<i>Acido furoico</i>	<i>Dibutil ammina</i>
<i>Acido laurico</i>	<i>Poliisobutilene</i>
<i>Acido citrico</i>	<i>Idrocarburi alifatici</i>
<i>Acido stearico</i>	<i>Polivinil pirrolidone</i>
<i>Sali di acidi poliacrilici</i>	<i>Ploivinil butirrale</i>
<i>Sali di acidi metacrilici</i>	<i>Estere fosforico</i>
<i>Menhaden fish oil</i>	<i>Glicerina trioleata</i>

In generale i deflocculanti sono in grado di stabilizzare una sospensione attraverso due diversi meccanismi (o una loro combinazione): stabilizzazione elettrostatica o stabilizzazione sterica. La stabilizzazione elettrostatica consiste nel caricare elettrostaticamente con cariche dello stesso segno la superficie delle particelle grazie all'aggiunta di un disperdente ionico (acido furoico, acido citrico, ecc.). In questo modo, la repulsione reciproca supera le forze di attrazione fra le particelle, responsabili della loro flocculazione (Fig. 3.3).

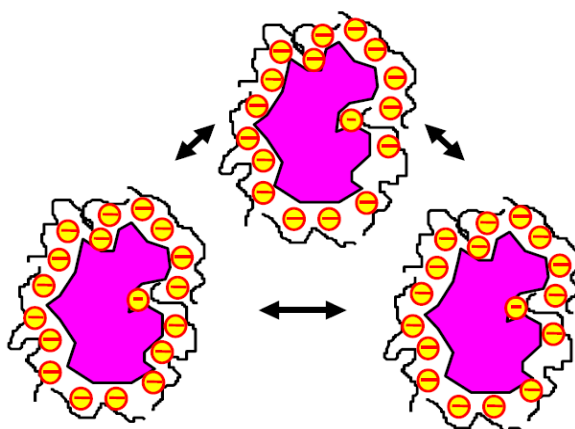


Figura 3.3 Stabilizzazione elettrostatica.

Nella stabilizzazione sterica vengono invece fatte adsorbire sulla superficie delle polveri delle macromolecole (oli, polimeri a lunga catena, ecc.) che aumentano la repulsione tra le particelle impedendo, grazie al loro ingombro sterico, il reciproco avvicinamento. L'affinità del deflocculante per la polvere ceramica e la lunghezza delle catena polimerica sono i principali fattori che influenzano l'efficienza della repulsione.

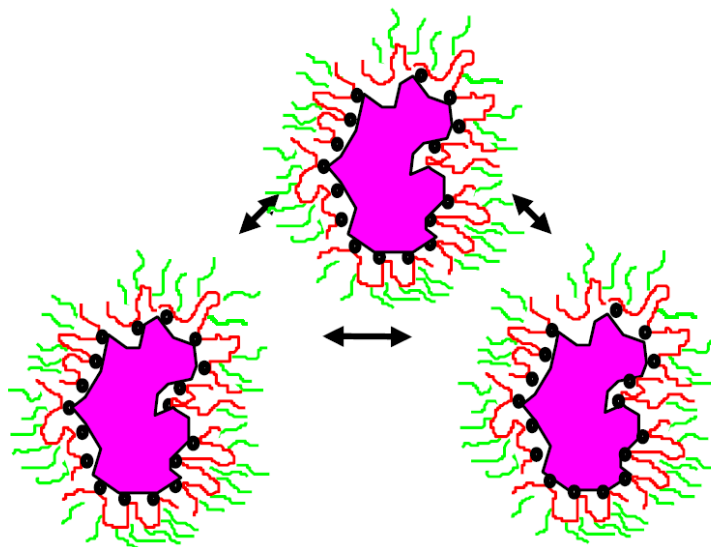


Figura 3.4 Stabilizzazione sterica.

A volte il legante può agire come deflocculante, con un'efficacia maggiore del deflocculante stesso, frapponendosi tra le particelle e creando un network polimerico che le unisce da una parte, ma al contempo le mantiene separate le une dalle altre.

3.2.5 Leganti

Il legante o i leganti che vengono utilizzati nella produzione di nastri ceramici sono considerati l'additivo più importante dell'intero processo. Essenzialmente, il manufatto in verde è una matrice polimerica impregnata con una grande quantità di solido ceramico; è quindi corretto definire il prodotto che ne risulta come un 'polimero caricato'. Il legante è la sola fase continua nel verde, influenzandone le proprietà di resistenza, tenacità, flessibilità, plasticità,

omogeneità, attitudine alla laminazione del nastro e la sua compatibilità con eventuali inchiostri serigrafici.

Solitamente i leganti sono polimeri a lunga catena o loro precursori (monomeri o emulsioni di particelle), che formano i polimeri a lunga catena durante l'essiccamento. La lunghezza della catena ha un importante ruolo: polimeri con bassi pesi molecolari, cioè con catene corte, impartiscono una minore viscosità alla sospensione rispetto a polimeri con elevato peso molecolare. Questo comporta la possibilità di realizzare una sospensione con un elevato carico di materiale ceramico, maggiore di quello ottenibile partendo da un sistema a viscosità maggiore. Tuttavia, i polimeri a basso peso molecolare tendono a formare un nastro con modesta resistenza meccanica, richiedendo così un'elevata quantità di legante. Una soluzione pratica molto diffusa è quella di utilizzare polimeri a basso peso molecolare con particelle di piccole dimensioni e, viceversa, polimeri ad elevato peso molecolare con particelle di grandi dimensioni.

Tabella 3.3 Principali leganti utilizzati nei processi di colaggio su nastro [14].

<i>Vinilici</i>	<i>Acrilici</i>
<i>Polivinil alcol (PVA)</i>	<i>Poliacrilato estere</i>
<i>Polivinil butirrale (PVB)</i>	<i>Polimetilmetacrilato</i>
<i>Polivinil cloruro (PVC)</i>	<i>Polietilmetacrilato</i>
<i>Vinil cloruro acetato</i>	
<i>Cellulose</i>	<i>Altri</i>
<i>Acetato di cellulosa</i>	<i>Resine di petrolio</i>
<i>Nitrocellulosa</i>	<i>Polietilene</i>
<i>Metil cellulosa</i>	<i>Polietilen ossido</i>
<i>Etil cellulosa</i>	<i>Polipropilene carbonato</i>
<i>Idrossietil cellulosa</i>	<i>Politetrafluoroetilene</i>
<i>Idrossipropil etil cellulosa</i>	<i>Poli-alfa-metilstirene</i>
<i>Leganti per sospensioni acquose</i>	<i>Poliisobutilene</i>
<i>Polivinil alcol</i>	<i>Polipropilene atattico</i>
<i>Cellulose:etil, metil, idrossietil, idrossipropil,</i>	<i>Polibutene atattico</i>
<i>Emulsioni: lattici acrilici, polipropilene</i>	<i>Poliuretano</i>
<i>carbonato, PVB</i>	

I fattori da considerare nella scelta del legante comprendono la solubilità, la viscosità della sospensione finale, il costo, le proprietà meccaniche del nastro,

la temperatura di transizione vetrosa (T_g) o la capacità di modificare la T_g da parte dei plastificanti, l'atmosfera richiesta dalla polvere nel trattamento termico, il tipo di ceneri residue e la temperatura di debonding. Una panoramica dei principali leganti utilizzati nel processo di colaggio su nastro è mostrata nella Tabella 3.3.

I leganti utilizzati in questo lavoro di tesi per la preparazione delle sospensioni sia in matrice organica che acquosa appartenevano alla famiglia dei leganti polivinilici. Questi leganti (polivinil-alcool o PVA, polivinil-butirrale o PVB e polivinil-cloruro o PVC) vengono ampiamente utilizzati nella preparazione di sospensioni ceramiche in quanto molto versatili; tra questi, il PVB è stato utilizzato per la preparazione delle sospensioni con la miscela MEK-EtOH, mentre il PVA per realizzare le sospensioni acquose.

Polivinil-butirrale (PVB)

Il PVB (nome commerciale Butvar®, registrato dalla Solutia, USA) è la resina polivinilica più largamente utilizzata per la preparazione di sospensioni ceramiche in solventi organici. Questa macromolecola può essere descritta come un ter-polimero costituito delle seguenti unità:

- polivinil-alcool;
- polivinil-acetato;
- polivinil-butirrale.

Gli acetali, come il PVB, sono prodotti dalla reazione di condensazione di aldeidi e polivinil-alcoli con catalisi acida (Fig. 3.5), con produzione di un emiacetale. Gli emiacetali sono difficilmente isolabili a causa della loro scarsa stabilità, reagendo facilmente con un'altra molecola di alcol per formare un acetale stabile.

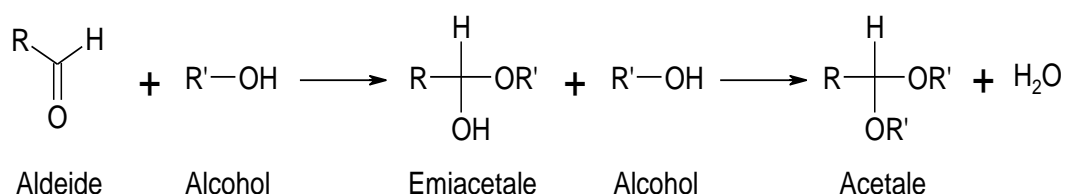


Figura 3.5 Schema della reazione di condensazione per la sintesi di acetali.

Le condizioni di reazione e le concentrazioni dell'aldeide e dell'alcol devono essere strettamente controllate per formare polimeri con le predeterminate proporzioni di gruppi acetali (A), idrossilici (B) e acetati (C) (Fig. 3.6).

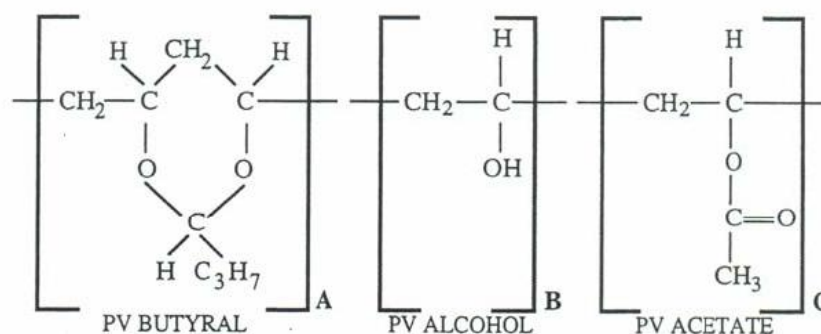


Figura 3.6 Struttura chimica del PVB commerciale.

Variando il rapporto tra queste tre unità si possono modulare sia alcune proprietà, come la solubilità nei vari solventi o la compatibilità con altri polimeri, che la reattività chimica (possibilità di effettuare cross-linking da parte dei gruppi -OH terminali del gruppo alcolico).

Polivinil-alcol (PVA)

Da un'analisi di letteratura emerge come il legante più largamente utilizzato per la preparazione di sospensioni acquose di PZT per il colaggio su nastro sia il PVA. Il PVA si ottiene per idrolisi del polivinil-acetato, a sua volta ottenuto per polimerizzazione del vinilacetato (Fig. 3.7).

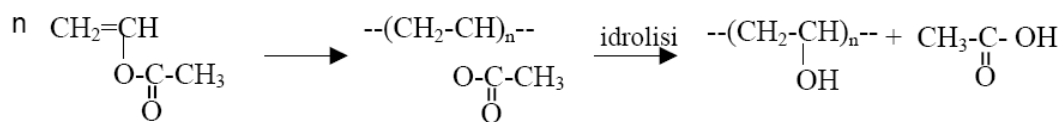


Figura 3.7 Schema della reazione di sintesi del PVA.

La reazione di idrolisi del polivinil-acetato per ottenere il PVA non è quantitativa: si definisce infatti come livello di idrolisi la percentuale di gruppi acetato convertiti a gruppi alcolici; questo parametro determina il grado di cristallinità del polimero. Tra le catene ad alto livello di idrolisi si formano legami a idrogeno, che ne facilitano l'orientazione e l'impaccamento, aumentando la

cristallinità del polimero (Fig. 3.8). Al contrario, tra catene a basso livello di idrolisi, i gruppi acetato residuali agiscono come spaziatori, limitando la cristallinità finale del polimero (Fig. 3.9).

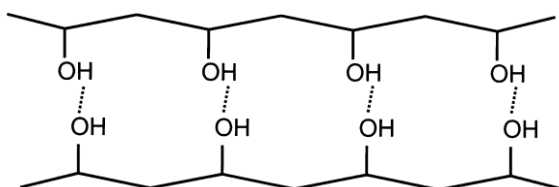


Figura 3.8 Catene di PVA ad alto livello di idrolisi, con evidenziati i legami a idrogeno tra le catene che ne facilitano l'orientazione e l'impaccamento.

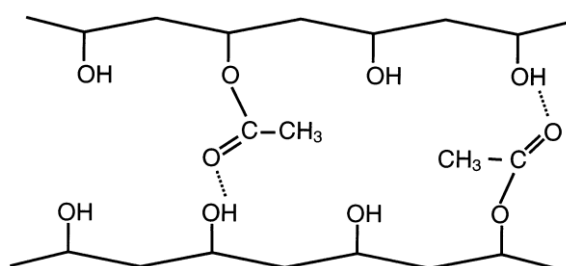


Figura 3.9 Catene di PVA a basso livello di idrolisi, con evidenziati i gruppi acetato residuali che agiscono come spaziatori tra le catene, limitandone la cristallinità.

Aumentando la cristallinità del legante, aumenta la resistenza meccanica del nastro, con un peggioramento però della sua plasticità/elasticità con un conseguente effetto negativo sulla lavorabilità e lo stoccaggio. È quindi prevedibile come il livello di idrolisi giochi un ruolo molto importante sulle caratteristiche finali del tape in verde, quali rigidità, plasticità, resistenza alla trazione, ecc. [16].

3.2.6 Plastificanti

La maggior parte delle formulazioni per il colaggio su nastro richiede l'utilizzo di uno o più plastificanti, che hanno il compito di rendere il nastro più flessibile (i.e. permettendogli di piegarsi senza rompersi, analogamente ad un foglio di carta) e plastico (cioè in grado di deformarsi permanentemente come un'argilla), in modo da poterlo maneggiare senza provocargli dei difetti.

Senza l'impiego di polimeri plastificanti, i leganti formano uno strato relativamente resistente, rigido e fragile, difficile quindi da lavorare (importante caratteristica nel caso sia necessaria una punzonatura) ed anche da immagazzinare, quando si utilizzino dimensioni considerevoli. In base alla loro azione, si distinguono plastificanti del I Tipo (gli ftalati sono quelli più diffusi) e plastificanti del II Tipo (i glicoli sono quelli più utilizzati), il cui effetto sulle proprietà meccaniche del nastro è schematizzato in figura 3.10.

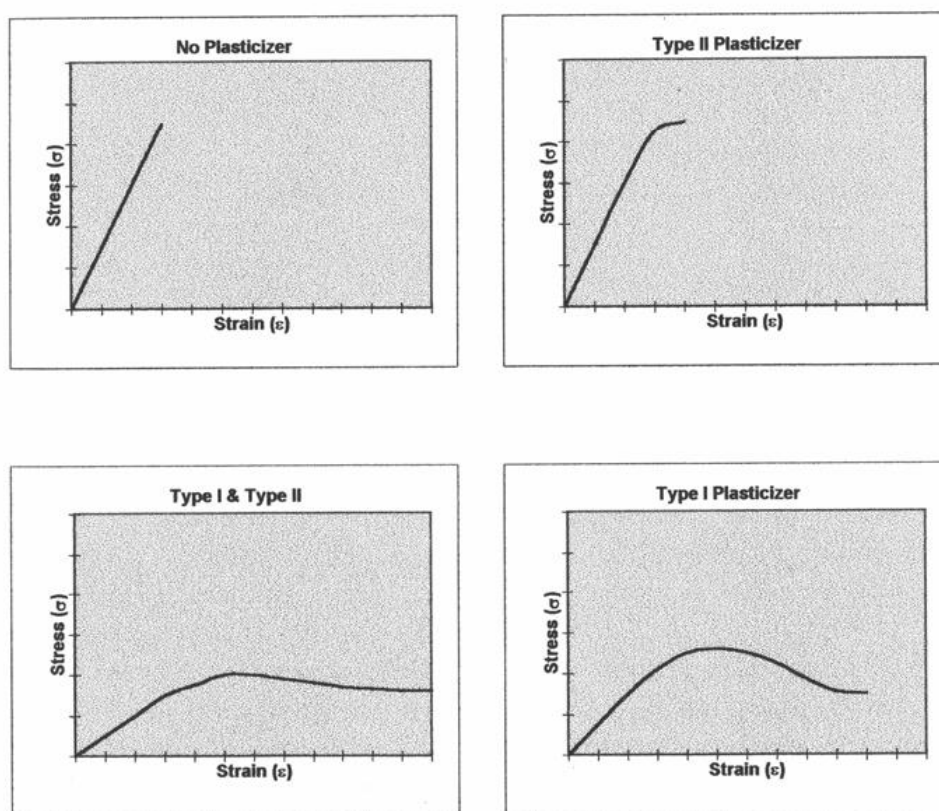


Figura 3.10 Effetto dei plastificanti del I e del II Tipo sulle proprietà del nastro in verde [14].

Plastificanti del I Tipo

I plastificanti del I Tipo possono essere descritti come modificatori della T_g (temperatura di transizione vetrosa) del legante e permettono alle catene polimeriche loro allungarsi o deformarsi sotto l'effetto di una forza applicata. La T_g , di polimeri amorfi o parzialmente cristallini corrisponde alla transizione reversibile da solido vetroso, rigido e fragile, a solido gommoso, flessibile e

deformabile, come conseguenza della libertà di rotazione delle catene attorno ai singoli legami. In pratica, quindi:

- Al di sotto della T_g , le catene macromolecolari sono bloccate in una situazione di non equilibrio termodinamico e possiedono esclusivamente moti vibrazionali intorno alle posizioni di equilibrio.
- Sopra la T_g , le catene macromolecolari possiedono anche moti torsionali.
- Molto al di sopra della T_g , in quello che viene chiamato stato visco-fluido, le macromolecole possiedono moti traslazionali e il polimero si comporta come un liquido ad elevata viscosità.

Sono due i meccanismi in base ai quali i plastificanti del I Tipo possono modificare la T_g di una macromolecola: accorciando la lunghezza della catena polimerica o dissolvendola parzialmente. Entrambi questi meccanismi rendono il nastro più flessibile. All'abbassarsi della T_g , aumenta la capacità della catena polimerica di allungarsi e di ri-orientare la propria struttura senza subire danneggiamenti. Diversi componenti della famiglia degli ftalati sono anche buoni solventi per il legante: in pratica, la sola differenza fra i plastificanti del I Tipo ed i solventi é la volatilità, dalla quale dipende la velocità di evaporazione. L'aggiunta di plastificanti del I Tipo, oltre al già citato aumento della flessibilità, porta ad una diminuzione nella tenacità del nastro, nonché all'aumento dell'adesione di quest'ultimo al nastro trasportatore.

Plastificanti del II Tipo

I plastificanti del II Tipo si comportano come lubrificanti nella matrice organica del legante, non solo permettendo una maggiore mobilità delle sue catene all'interno del manufatto in verde, ma anche prevenendone la reticolazione. Questi effetti si riflettono in un più grande sforzo a rottura ed anche in una diminuzione della tensione di snervamento della matrice (Fig. 3.10). Dal punto di vista della lavorabilità, queste proprietà portano ad una minore fragilità e ad una maggiore probabilità di deformazione plastica. Quest'ultima caratteristica è necessaria nel caso occorra realizzare un campione multistrato mediante termocompressione (processo di laminazione), cioè quando si richiede che ogni

singolo strato aderisca perfettamente all'altro. La capacità del nastro di deformarsi, contribuisce infatti ad evitare la presenza di spazi vuoti fra i monostrati sovrapposti; per questo effetto i plastificanti di II Tipo sono definiti anche 'aiutanti alla laminazione'.

L'aumento dello sforzo a rottura e la diminuzione della tensione di snervamento aiutano a prevenire la formazione di crepe nel caso di nastri ad elevato spessore. Infatti, l'evaporazione del solvente dai nastri colati può avvenire solo nella direzione che dal nastro trasportatore porta verso la superficie esterna del manufatto, potendo causare l'insorgere di stress interni in grado di danneggiare il materiale in verde.

I plastificanti del II Tipo favoriscono inoltre la mobilità della sospensione prima dell'essiccamento: nel caso di sospensioni con comportamento pseudoplastico (la maggior parte dei sistemi preparati per colaggio su nastro, comportando un elevato carico di solido, presenta questo comportamento reologico), la loro azione attenua questo comportamento, diminuendo la viscosità a bassi sforzi di taglio applicati. L'effetto lubrificante dei plastificanti del II Tipo può aiutare il flusso sotto le lame ed evitare la formazione di solchi nel nastro, dal momento che gli effetti pseudoplastico, tissotropico e dilatante sono causati da forze di legame presenti nel fluido.

Un altro vantaggio dovuto alla funzione lubrificante riguarda l'agevolazione del distacco dal nastro trasportatore: i plastificanti del II Tipo vengono definiti 'agenti distaccanti', lubrificano l'interfaccia fra il nastro e la superficie di polimero, acciaio o vetro usati come supporti. Come già riportato, questa proprietà è benefica per campioni monostrato, ma può inibire la capacità di laminazione, favorendo il distacco fra i singoli strati da comprimere.

Mentre gli effetti sopra citati possono essere positivi o negativi, sicuramente negativa è invece la tendenza dei plastificanti del II Tipo a dare separazione di fase per migrazione. Come accade per i lubrificanti, i plastificanti del II Tipo hanno una minima tendenza a reagire chimicamente con gli altri componenti del sistema, con un positivo comportamento inerte che porta però anche ad una certa disomogeneità. Questa disomogeneità si manifesta sottoforma di difetti superficiali, quando il plastificante usato non è compatibile con il

legante; nei casi di separazione di fase il nastro risulta rigido, con una superficie oleosa. Anche quando gli additivi sono compatibili, l'effetto di questi polimeri può comportare la separazione di fase nei materiali immagazzinati per lungo tempo, facendo insorgere gli stessi difetti prima citati.

3.2.7 Surfattanti

I surfattanti (*surfactant* o *SURFace ACTive AgeNT*) sono molecole ioniche di tipo anfifilico, composte cioè da una catena idrocarburica idrofobica e da una parte polare idrofila. Questo componente, generalmente un diolo, è indispensabile nella preparazione delle sospensioni acquose: la sua funzione è infatti quella di abbassare la tensione superficiale dell'acqua migliorando così l'adesione della sospensione al nastro trasportatore.

3.2.8 Interazioni fra componenti organici

La stabilità di una sospensione è fortemente connessa alle interazioni che si instaurano fra i componenti, organici e non presenti nella stessa. Per questo motivo verranno brevemente discussi gli effetti derivanti dalle interazioni tra i vari composti.

Interazioni legante-disperdente

Come già menzionato, il legante si dispone fra le particelle primarie, mantenendole separate, con un'azione che può essere assimilata a quella di un deflocculante di tipo sterico. È evidente come le azioni dei due componenti siano in conflitto, dando luogo a meccanismi di assorbimento competitivi sulla polvere ceramica.

Gli effetti legati alla sostituzione del deflocculante da parte del legante dipendono fortemente dalle modalità di preparazione della sospensione e dai tempi relativi di ciascuno stadio. Le catene polimeriche del legante, quando aggiunto in una sospensione priva di deflocculante, interagiscono con i molteplici siti presenti sulla superficie di una particella o di un aggregato di particelle, inglobandoli secondo quella che viene definita la "zipper bag theory" (Fig. 3.11

a). In una sospensione ben deflocculata invece la sola azione del legante è quella di creare una “maglia” polimerica i cui nodi sono occupati dalle particelle ceramiche ricoperte dal deflocculante (Fig. 3.11 b).

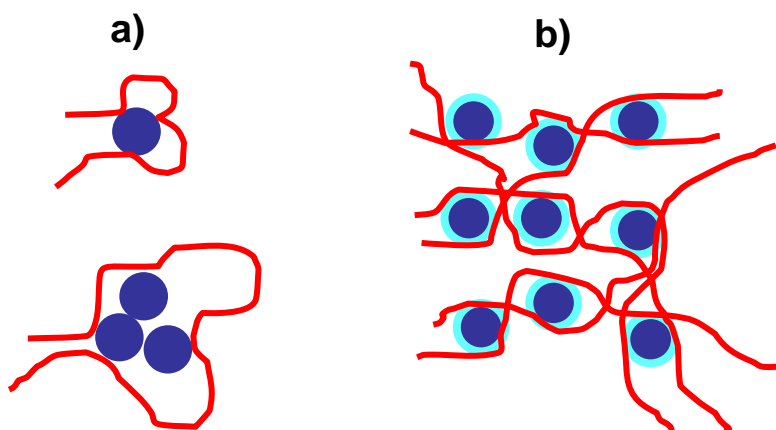


Figura 3.11 Effetto dell'aggiunta di un legante: a) sospensione priva di deflocculante; b) sospensione deflocculata.

Quando invece deflocculante e legante sono aggiunti contemporaneamente, si instaura una forte competizione per la superficie delle particelle ceramiche. Gli effetti di questa competizione si evidenziano nel nastro essiccato e nel campione sinterizzato con una bassa densità, una rugosità della superficie ed un aumento di porosità. Quindi la procedura generalmente seguita nella preparazione di sospensioni per il colaggio è quella di aggiungere il legante solo dopo che il deflocculante ha esplicato la sua funzione.

Interazioni legante-plastificante

Il plastificante viene aggiunto in una sospensione affinché interagisca con il legante. Già definiti in precedenza come ‘solventi per il legante’, i plastificanti del I Tipo hanno l'effetto di abbassare la T_g del legante, aumentando la flessibilità del materiale in verde ed allungandone i tempi di mantenimento durante l'immagazzinamento. Perché il plastificante espliciti la sua funzione sul legante è necessario che venga garantito un adeguato tempo di reazione/miscelazione dei due componenti. Un mescolamento inadeguato porta ad un materiale essiccato

troppo rigido (dovuto all'elevata T_g del polimero); pertanto, il tempo di mescolamento fra legante e plastificante è generalmente ≥ 12 h. Al contrario, i plastificanti del II Tipo non reagiscono chimicamente né con il legante né con i plastificanti del I Tipo; stabilendosi solo un'interazione di tipo meccanico con gli altri componenti del sistema. Pertanto, essi possono essere aggiunti nell'ultimo stadio di preparazione della sospensione.

Interazioni deflocculante-plastificante

Le interazioni fra deflocculanti e plastificanti sono minime. Molti deflocculanti, generalmente quelli che agiscono per via sterica (oli, esteri fosforici, ecc.), se aggiunti in eccesso possono funzionare anche da plastificante del II Tipo.

3.2.9 Preparazione della sospensione

Dispersione e macinazione

Il primo stadio nella preparazione di una sospensione per il colaggio su nastro è la scelta delle condizioni di mescolamento e macinazione. Il processo ampiamente più diffuso è il "ball milling", realizzato all'interno di una giara dotata di corpi macinanti (Fig. 3.12).

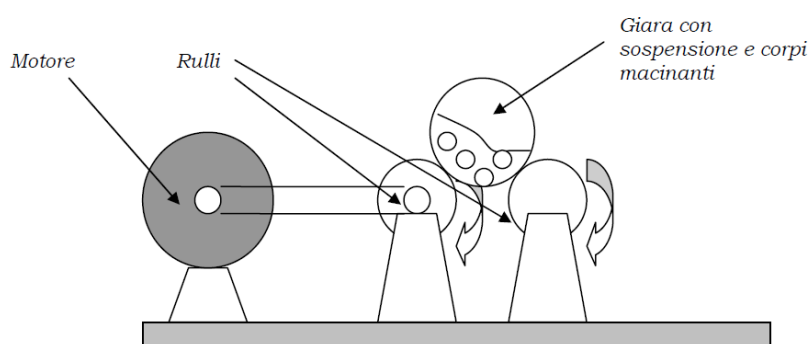


Figura 3.12 Rappresentazione schematica di un sistema a rulli per ball milling [17].

Le variabili in questo processo sono:

- tipo di materiale costituente i corpi macinanti e la giara;
- volume dei corpi macinati introdotti nella giara;

- velocità di rotazione del sistema;
- tempo di macinazione.

Il materiale con il quale sono costituiti la giara ed i corpi macinanti deve esser scelto in funzione delle polveri ceramiche di partenza: i più utilizzati sono ceramici inerti, quali allumina o zirconia, per i corpi macinanti e polietilene ad alta densità per la giara. La scelta di un materiale polimerico consente da una parte di evitare qualunque contaminazione da parte di composti inorganici, dall'altra diminuisce fortemente l'energia d'impatto dei corpi macinanti per la disaggregazione della polvere.

Il volume dei mezzi macinanti varia solitamente fra un terzo ed un mezzo del volume complessivo, mentre meno determinante è invece la loro forma (sferica, cilindrica, ecc.). La carica di tutti i componenti della sospensione all'interno della giara di solito occupa uno spazio compreso fra metà e due terzi del volume complessivo (mezzi macinanti compresi).

La velocità di rotazione del sistema viene stabilita in funzione del diametro e densità dei corpi macinati; quando la velocità di rotazione è lenta la carica (cioè l'insieme dei materiali della sospensione) ha un movimento o rotazione a cascata, subendo un continuo rimescolamento; inoltre, si ha solo il rotolamento l'uno sull'altro dei corpi macinanti, senza alcun effetto di caduta. Viceversa, quando la velocità di rotazione è elevata la carica risale lungo la parete interna della giara, per effetto della forza centrifuga e degli attriti; i corpi macinanti, raggiunta una certa altezza, ricadono liberamente sulla carica generando un'azione meccanica molto più energica.

Gli effetti della macinazione e della dispersione da considerare quando si prepara una sospensione si possono così riassumere:

- possibile contaminazione della sospensione per rilascio di materiale dalla giara e/o dai corpi macinanti;
- lisciviazione di cationi metallici in funzione del tempo di macinazione e miscelazione;
- variazione della dimensione media e della distribuzione granulometrica delle polveri.

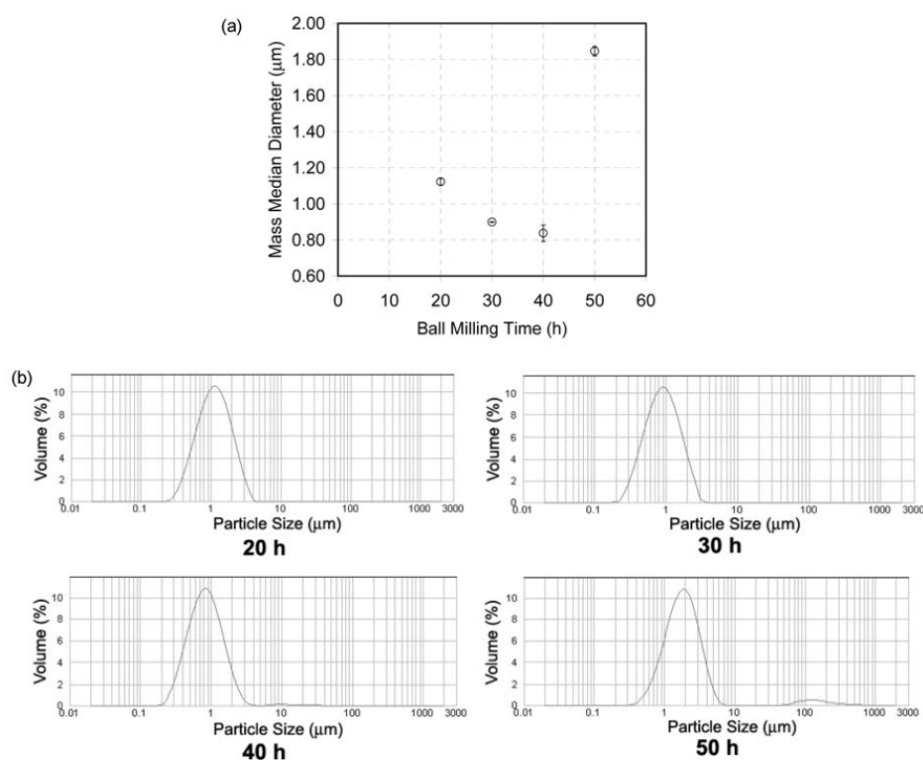


Figura 3.13 Effetto del tempo di macinazione sul diametro medio (a) e la distribuzione granulometrica (b) di una polvere di PZT [18].

Per esempio, nella macinazione in acqua di polveri di PZT, tempi di ball milling fino a 40 h riducono la dimensione media delle particelle da $1.12 \mu\text{m}$ a $0.84 \mu\text{m}$ (Fig. 3.13 a), mantenendo una distribuzione unimodale delle dimensioni (Fig. 3.13 b). L'incremento del tempo di macinazione aumenta infatti il numero medio di collisioni tra le particelle, con conseguente aumento della probabilità di frattura delle stesse. Portando il tempo di ball milling a 50 h, la dimensione delle particelle aumenta significativamente ($1.85 \mu\text{m}$) e la distribuzione granulometrica diventa bimodale, con formazione di una frazione di grossi aggregati $> 100 \mu\text{m}$. L'incremento della dimensione delle particelle e la formazione di aggregati è il risultato di processi di ri-aggregazione.

Sequenza di aggiunta dei componenti

Dalle considerazioni fatte in precedenza, risulta evidente come sia importante per l'ottimizzazione di una sospensione per il colaggio, considerare sia

la sequenza di aggiunta delle polveri e dei vari additivi organici che la scelta del tempo di miscelazione. In letteratura il processo viene riportato in determinati stadi e con tempistiche ben precise. Il primo stadio prevede un processo di ball milling (da 2 a 24 h) del sistema solvente-deflocculante con la polvere ceramica.

Alla sospensione viene aggiunto il legante e poi i plastificanti; in genere occorrono almeno 12 h per completare la dissoluzione del legante ed un analogo tempo miscelazione per la reazione del legante con i plastificanti. Questi tempi di macinazione possono comunque variare funzione della natura dei componenti (polvere inorganica e additivi organici) della sospensione.

3.2.10 Colaggio su nastro della sospensione

In questo paragrafo sono descritte le fasi richieste dal processo di colaggio su nastro e le variabili connesse.

Deareazione e filtrazione

Successivamente alla realizzazione della sospensione, occorre rimuovere i corpi macinanti, gli eventuali grumi e l'aria intrappolata nel sistema durante il mescolamento. Infatti, grumi e bolle d'aria causano imperfezioni nella sospensione appena colata, che inducono difetti (cricche) nel tape in verde.

La sospensione viene filtrata versandola all'interno di un tessuto con maglie di dimensioni opportune, raccogliendo il filtrato in un becher oppure direttamente nel serbatoio.

Anche il processo di de-areazione può essere realizzato con differenti tecniche: la più comune, è quella di introdurre la sospensione, mantenuta sotto agitazione, all'interno di una camera, messa poi in depressione. Il mescolamento tende ad abbassare la viscosità di un sistema pseudo-plastico, come sono la maggior parte delle sospensioni per il colaggio su nastro, favorendo così il degasaggio. Di solito il grado di vuoto richiesto è basso, compreso fra 635 e 700 mm di Hg, e può quindi essere ottenuto anche con pompa di Venturi.



Figura 3.14 Banco di colaggio utilizzato nel presente lavoro di tesi.

Il banco di colaggio

La figura 3.14 mostra il banco di colaggio utilizzato nel presente lavoro di tesi; l'apparecchiatura è formata essenzialmente da un serbatoio all'estremità del quale si trova una lama (o una coppia di lame, definita doctor blades), da un nastro trasportatore e da una zona di essiccamento. Il processo prevede che la sospensione, dopo filtrazione e deareazione, sia posta all'interno del serbatoio (Fig. 3.15 a e b) e venga trascinata oltre il doctor blades dal nastro in movimento.

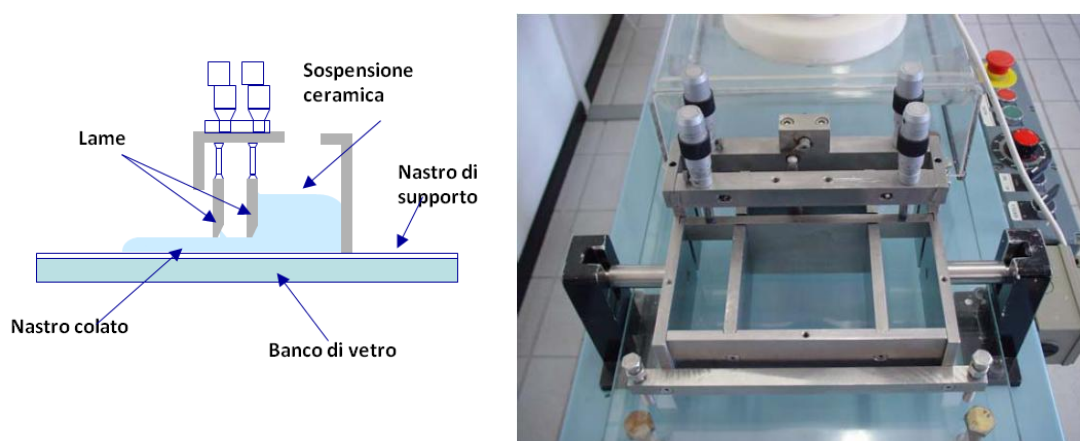


Figura 3.15 a) Schema e b) foto del distributore per il banco di colaggio.

L'altezza della lama rispetto al nastro definisce lo spessore del materiale colato, che passa poi in una camera di essiccamento, dove ha luogo l'evaporazione del solvente. Il nastro è poi staccato dal supporto e punzonato in una forma adatta al manufatto che si desidera ottenere. Singoli strati possono inoltre essere impilati uno sull'altro e termocompressi, così da ottenere multistrati. Tra le variabili che intervengono nel colaggio su nastro, le più evidenti includono l'altezza della sospensione nel serbatoio, la velocità di movimento del nastro, la viscosità della sospensione, la forma e altezza della/e lama/e.

Doctor blades

Il doppio sistema di lame permette di controllare all'interno del serbatoio le forze idrodinamiche che si sviluppano nella sospensione; a causa di queste forze occorre mantenere un'altezza costante del materiale a monte delle lame, affinché rimanga costante l'altezza del nastro. A livello industriale è possibile mantenere costante il livello della sospensione nel serbatoio alimentandola in continuo. In laboratorio, non essendo possibile un'alimentazione in continuo della sospensione, l'altezza del materiale colato viene definita dall'altezza della prima lama (definita 'lama di misurazione') e resa costante dalla seconda lama impostandola ad un'altezza più bassa.

Ci sono molti tipi di lame, che differiscono essenzialmente per la forma ed il tipo di materiale che le compone: la maggior parte sono in acciaio inossidabile, tuttavia nel caso di impieghi speciali, quali il colaggio di sistemi particolarmente abrasivi, sono utilizzati anche il carburo di tungsteno e l'ossido di alluminio; tuttavia, indipendentemente dal materiale scelto, è importante che le lame siano perfettamente lisce.

Il serbatoio è in acciaio inossidabile, ma in alcuni casi è conveniente rivestire di Teflon™ la parte a contatto con il nastro trasportatore, per ridurre la frizione tra le due parti e facilitare il processo di pulizia dopo l'utilizzo. Nei processi in continuo spesso si usano lame poste ad un'altezza fissa, utilizzando sistemi con solo alcune altezze pre-definite. Per le colate in laboratorio, lo spessore fra la lama ed il nastro trasportatore è variabile e viene regolato mediante micrometri.

Nastri trasportatori

Esiste una vasta gamma di nastri trasportatori utilizzabili e disponibili in commercio per il colaggio su nastro, da quelli di tipo metallico a quelli polimerici: Per esempio, vengono utilizzati nastri in acciaio inossidabile, spesso al Ni-Cr, o in vetro; il maggiore svantaggio derivanti dall'utilizzo di questi tipi di nastri è il difficile distacco del nastro prodotto, evidenziando la necessità di scegliere attentamente un'opportuna coppia legante-plastificante, non troppo affine al materiale del nastro trasportatore.

Tra i nastri più diffusi sia nelle applicazioni industriali che in laboratorio ci sono quelli polimerici, con la superficie più o meno siliconata; il polipropilene è più economico, anche se di qualità inferiore rispetto al poliestere, utilizzabile in molte combinazioni legante-solvente-plastificante ed in grado di assicurare l'agevole rilascio di molti materiali in verde, soprattutto se rivestito in silicone. Molto utilizzati sono il triacetato di cellulosa (Aclar™), il polietilene-tereftalato (Mylar™), il Teflon™ ed il Cellophane, utilizzati per specifiche applicazioni [19]. In particolare, il Mylar™, un film in polietilene tereftalato (Fig. 3.16), è il materiale di supporto utilizzato in questo lavoro di tesi.

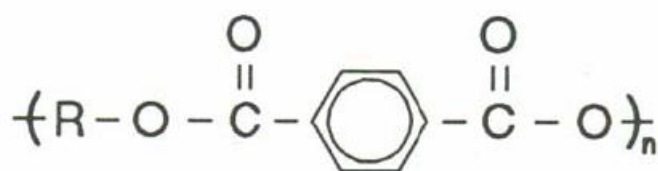


Figura 3.16 Unità monomerica del Mylar™ (polietilene-tereftalato).

Durante il colaggio è importante che la sospensione bagni a sufficienza il nastro trasportatore; un recente studio [20] ha mostrato che se l'angolo di bagnabilità è troppo alto, le forze superficiali possono provocare una separazione di fase interna e comportare la formazione di crepe già nei primi stadi dell'essiccamento. La maggior parte delle sospensioni in solvente organico bagna i nastri polimerici senza problemi, mentre l'angolo di contatto diventa il fattore determinante nel caso di sospensioni acquose. Pertanto, il miglior supporto per una specifica applicazione è determinato sulla base delle interazioni fra il nastro

polimerico ed il sistema legante-solvente-plastificante, che determinano la bagnabilità del nastro e la facilità di distacco del tape (nastro) colato.

Flusso della sospensione durante il processo di colaggio

Il colaggio su nastro consiste nel trascinare una sospensione posta all'interno di un serbatoio su un nastro trasportatore attraverso delle lame. Le variabili più importanti che determinano lo spessore del materiale colato sono la viscosità della sospensione, la bagnabilità del nastro trasportatore, la quantità di materiale nel serbatoio, l'altezza delle lame e la velocità del nastro.

Viscosità e reologia delle sospensioni

La viscosità di una sospensione (o di un liquido) può essere considerata come una misura dell'attrito interno, cioè della resistenza interna che la sospensione oppone al moto; è quindi la proprietà che determina l'entità del flusso sotto le lame. La viscosità è una proprietà che dipende dalla temperatura, dalla pressione e dalla composizione del sistema; è cioè una funzione dello stato chimico-fisico del materiale, oltre che delle condizioni di moto e del tempo.

La reologia è la scienza che correla le forze agenti sul materiale alle deformazioni o alle velocità di deformazione che queste forze producono. Grazie alla reologia, si può determinare le caratteristiche di una sospensione al variare dello sforzo imposto; la rappresentazione grafica del comportamento viscoso dei fluidi (Fig. 3.17) è evidenziata riportando la curva di flusso del materiale (cioè lo sforzo di taglio in funzione del gradiente di velocità) [21].

La maggior parte delle sospensioni preparate per il colaggio su nastro ha un comportamento di tipo pseudoplastico, particolarmente adatto a questa tecnica di formatura. La sospensione pseudoplastica presenta una diminuzione della viscosità nel passaggio sotto le lame, seguita da un successivo incremento. Questo comportamento consente di colare strati anche di spessore elevato senza che ci sia lo sbordamento laterale di materiale, definito con il termine 'sdraiamento'.

Un'altra proprietà reologica spesso mostrata dalle sospensioni per il colaggio su nastro è la tissotropia, ovvero la tendenza ad aumentare la viscosità nel tempo in assenza di sforzi di taglio applicati. Quando non è sottoposto a sforzi

di taglio, il sistema tende a strutturarsi con la formazione di legami a corto raggio, riproducendo la struttura tipica di una matrice vetrosa. Questa proprietà, che dipende dal tempo, porta a numerosi inconvenienti, mentre il solo vantaggio è quello di garantire l'aumento della viscosità della sospensione appena colata, evitando lo sdraiamento. La combinazione fra tissotropia e plasticità porta ad un comportamento definito plastico, proprio di sistemi che mostrano una deformazione reversibile solo se lo sforzo di taglio applicato supera un valore di soglia, definito 'limite di scorrimento'. Superato questo limite, il comportamento reologico viene definito come pseudoplastico. Assolutamente inadatte al colaggio su nastro sono invece le sospensioni dilatanti, per le quali la viscosità aumenta linearmente all'aumentare dello sforzo di taglio.

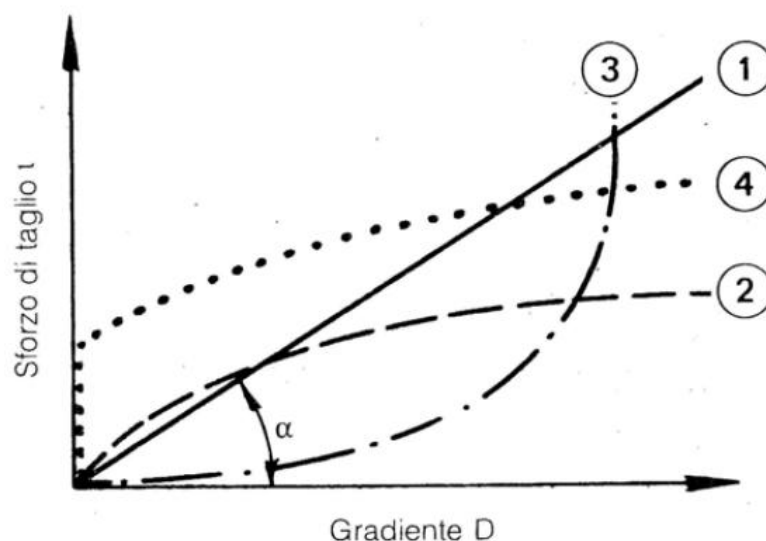


Figura 3.17 Tipiche curve di flusso: 1) comportamento newtoniano; 2) pseudoplastico; 3) dilatante; 4) plastico [17].

Tensione superficiale e bagnabilità

La tensione superficiale della sospensione e l'energia superficiale del nastro trasportatore determinano il comportamento del materiale colato all'uscita dal doctor blades. La bagnabilità è dunque un fattore essenziale nell'ottenimento di un nastro sottile, omogeneo e disposto in maniera uniforme. I solventi organici hanno una tensione superficiale inferiore a quella dell'acqua (20-30 dine/cm

rispetto a 73) e le sospensioni preparate in questi mezzi non mostrano una grande differenza di adesione passando da un nastro trasportatore all'altro.

Al contrario, l'acqua ha un angolo di contatto elevato in corrispondenza di una superficie a bassa energia, risultando così incompatibile con molti supporti. Sospensioni acquose contenenti un basso carico ceramico tendono a non aderire, al punto da non oltrepassare nei casi più estremi le lame del serbatoio. Questo effetto dipende da un bilanciamento sfavorevole fra l'energia superficiale del nastro trasportatore e la tensione superficiale, la gravità specifica e la viscosità della sospensione. Questa non bagnabilità può essere ovviata scegliendo un supporto con energia superficiale maggiore, oppure utilizzando degli agenti bagnanti quali i tensioattivi, che diminuiranno la tensione superficiale dell'acqua e quindi l'angolo di contatto.

Velocità del nastro trasportatore

La velocità del nastro trasportatore, spesso chiamata anche velocità di colaggio, determina la velocità di produzione del nastro. Nei processi in continuo, questa velocità deve essere compatibile con quella dell'essiccamento del tape. Il movimento del nastro sotto le lame impartisce una forza motrice alla sospensione e rappresenta l'unica forza esterna applicata. Il moto comporta l'insorgere di uno sforzo di taglio all'interno del doctor blades e sotto le lame, modificando la viscosità della sospensione e riducendo pertanto la forza di frizione nel colaggio; pertanto, variando la velocità del nastro è possibile modulare lo spessore del nastro. In particolare, mantenendo costanti gli altri parametri, un aumento della velocità di trascinamento diminuisce lo spessore.

Altezza (gap) delle lame

La distanza fra il nastro trasportatore e la lama, definita con il termine "gap", è la variabile più importante nel determinare lo spessore del materiale dopo il colaggio. Lo spessore del nastro essiccato dipende invece da altri fattori, primo fra tutti il ritiro durante l'evaporazione del solvente.

Altezza della sospensione nel serbatoio

L'altezza della sospensione all'interno del serbatoio determina la pressione che agisce sulla parte di materiale a contatto con il nastro trasportatore. Un aumento della quantità di sospensione comporta pertanto un aumento della pressione ed il conseguente incremento della velocità di fuoriuscita del fluido; tuttavia, se lo spessore della lama o la viscosità del sistema disperso sono elevati, l'aumento di altezza ha effetti trascurabili.

Essiccamento

La rimozione del solvente dal materiale colato è uno stadio particolarmente critico, il cui ruolo si accentua per spessori consistenti. Infatti, il nastro durante l'essiccamento è soggetto a forti stress strutturali, che tendono a deformarlo e, nel peggiore dei casi, a romperlo. Per limitare questi problemi, l'essiccamento viene compiuto in ambienti saturi di solvente, per renderlo il più graduale possibile. Il processo di essiccamento prevede che il solvente venga eliminato fluendo attraverso il corpo poroso del nastro verso la superficie esterna, in seguito ad un gradiente di pressione; è proprio quest'ultima a causare una dilatazione dei pori attraverso i quali si muove il liquido e la già citata deformazione della struttura.

Stress dovuti all'essiccamento e relativi difetti indotti

L'essiccamento del materiale colato su nastro comporta una contrazione della sua struttura: nel caso di strati sottili ($\leq 100 \mu\text{m}$), il nastro si comporta come un singolo strato e la contrazione avviene solo nello spessore del materiale, in quanto quest'ultimo aderisce al nastro trasportatore, che non ritirandosi ne impedisce il movimento. Viceversa, uno strato di spessore maggiore mostra un comportamento tipico di una struttura tridimensionale prevedendo che l'estremità esterna (assunta dalla metà dello spessore complessivo fino all'interfaccia solido-aria) non siano vincolate al nastro trasportatore, mentre quella interna a contatto con il nastro trasportatore aderiscono ad esso. In questo caso, la contrazione non è limitata all'interno della direzione z, come per gli spessori inferiori, ma si osservano ritiri laterali anche nelle direzioni x ed in y (Fig. 3.18).

Ogni contrazione laterale dovuta all'evaporazione del solvente comporta che l'estremità superiore del nastro è dimensionalmente minore di quella dell'estremità inferiore aderente al nastro trasportatore. Nella direzione del colaggio, il nastro è in moto ed in tensione, pertanto il maggior ritiro dell'estremità superiore avrà come inevitabile conseguenza la formazione di crepe sulla superficie. Perpendicolarmente alla direzione del colaggio (direzione y), il supporto non è invece sempre in tensione e questa sezione è di solito molto inferiore rispetto alla corrispondente sezione nella direzione x . La larghezza inferiore e la mancanza di costrizioni diminuiscono la forza necessaria al sollevamento delle estremità (detta "edge curling"), inducendo, per spessori elevati, il distacco ed il conseguente innalzamento dei bordi del materiale dal nastro trasportatore

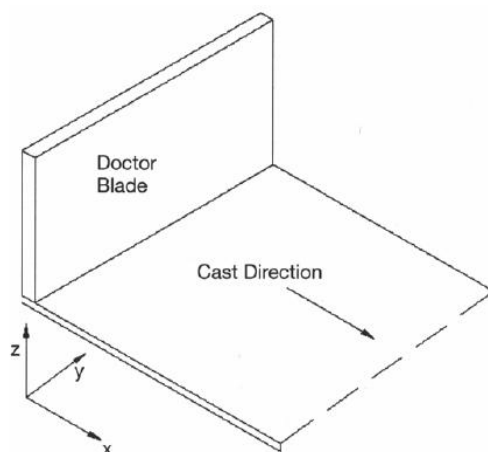


Figura 3.18 Schema degli assi del nastro rispetto al doctor blade e alla direzione di colata [17].

Oltre alla differenza nel ritiro tra le due estremità, il fenomeno di edge curling dipende anche dal peso del nastro trasportatore, dal peso del nastro colato e da meccanismi legati all'insorgere di altri stress. L'arricciamento procede sempre dalle estremità del nastro, dove lo spessore ridotto esercita una forza gravitazionale inferiore. Un plastificante di II tipo condiziona il bilanciamento fra gli stress ed il distacco spontaneo; questo tipo di polimero ha un effetto lubrificante nella struttura del nastro, facilitando la deformazione plastica della struttura in seguito agli stress che insorgono durante l'essiccamento.

Indipendentemente dal ritiro superficiale responsabile dell'arricciamento, diversi sforzi di tensione vengono immagazzinati nella matrice e rimangono nel nastro, l'entità dei quali dipende dal tipo e dalla quantità di polimero; in particolare, un plastificante di I tipo aumenta lo sforzo reversibile, cioè la quantità di energia che la matrice può immagazzinare. Se la contrazione laterale supera questa energia e l'adesione al nastro trasportatore è inferiore rispetto alle forze di adesione particella-particella, il nastro si distaccherà dal supporto, permettendo alla superficie inferiore di arricciarsi. Se, invece, l'adesione al nastro trasportatore è superiore rispetto alle forze interparticellare, il materiale in verde si frammenta, rilasciando le tensioni interne attraverso la formazione di crepe. Infine, nel caso sia l'adesione fra le particelle che quella al nastro trasportatore siano elevate, si osserva un arricciamento perpendicolare alla direzione di scorrimento, senza distacco del materiale in fase di essiccamento.

I meccanismi alla base dei fenomeni di stress laterale e rilascio sono riportati in figura 3.19. All'aumentare dello stress laterale, la risposta del nastro segue l'ordine del diagramma a blocchi: un nastro può evidenziare più di un fenomeno, anche se nessuno dei livelli riportati può essere saltato. Lo svolgersi dei meccanismi in questione dipende dalla formulazione della sospensione ceramica e dalle modalità di colaggio tuttavia, come regola generale, l'entità dei fenomeni legati all'essiccamento aumenta in numero ed in grandezza con lo spessore del nastro e la quantità di solvente. Quando si colano strati sottili, lo stress laterale che si sviluppa durante l'essiccamento è minimo e raramente procede oltre il livello 3. Nastri più spessi, in particolare oltre 650 μm , procedono normalmente fino al livello 4, a meno che la capacità di distribuzione degli sforzi nella matrice non sia incrementata dalla presenza di plastificanti del I tipo o sia possibile la deformazione plastica grazie alla presenza di plastificanti del II tipo. Il livello 5 del diagramma si registra solamente se la sospensione preparata per il colaggio non è omogenea.

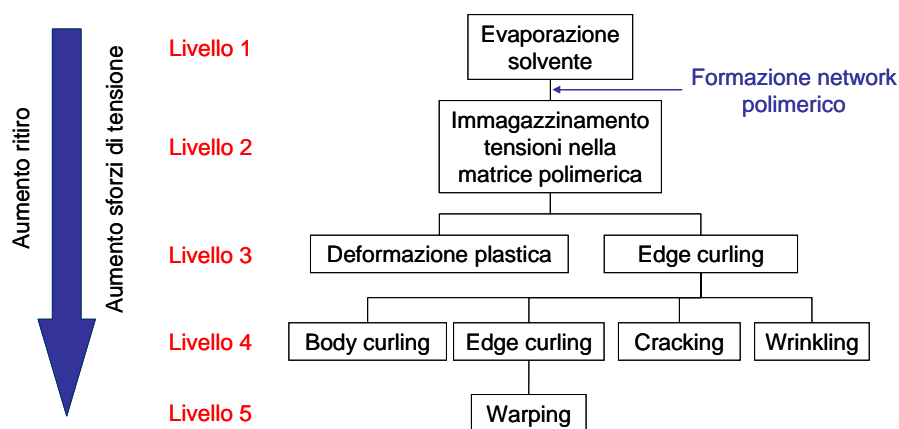


Figura 3.19 Meccanismi di stress laterali in funzione del grado di essiccamento di un nastro.

3.3 Laminazione (o termocompressione)

La laminazione è il processo per la realizzazione di multilaminati; i nastri ottenuti per colaggio, una volta punzonati, ovvero tagliati secondo la geometria e dimensione desiderata, sono impilati uno sull'altro. Applicando una definita pressione ad un'opportuna temperatura si ottiene l'adesione tra gli strati e la produzione del multilaminato in verde. Questo processo deve garantire un'ottima laminazione tra gli strati, limitando il più possibile l'effetto di "squeezing", cioè la perdita di materiale che può anche indurre le deformazioni del multilaminato.

Poiché dal processo di laminazione dipendono le caratteristiche del prodotto finale, è necessaria un'ottimizzazione delle condizioni di termocompressione, in termini di temperatura, pressione e tempo. La temperatura deve assicurare il rammollimento dei nastri in verde, superando la temperatura di transizione vetrosa del legante e permettendo così lo scorrimento viscoso degli strati sottoposti a pressione. Chiave del processo è quindi l'individuazione della giusta combinazione di temperatura e pressione che garantisca la perfetta adesione tra gli strati, limitando nel contempo la formazione di stress interni al campione.

3.4 Trattamento termico di “debonding” e sinterizzazione

Quando la formatura del ceramico richiede che il campione contenga un'elevata quantità di materiale organico nello stato in verde (come accade nel colaggio su nastro), si rende necessaria una fase di “debonding”, cioè un trattamento termico per eliminare i componenti organici. Affinché la volatilizzazione di questi materiali sia completa e proceda senza danneggiare il campione, occorre determinare con attenzione la temperatura e la velocità di riscaldamento. A questo scopo viene effettuata un'analisi termogravimetrica di tutti i componenti e del nastro stesso. Gli organici utilizzati nella formulazione della sospensione, vengono scelti anche in base alla cinetica con la quale vengono rilasciati dal materiale in verde. E' necessario che il legante, presente in quantità maggiore rispetto a deflocculante, plastificanti e tensioattivi, si decomponga a temperature più elevate di quelle di questi ultimi, per sfruttare la porosità creata dall'eliminazione degli altri organici e preservare l'integrità del manufatto. Al trattamento termico di debonding segue il processo di sinterizzazione del ceramico, già trattato nel Capitolo 1.

Bibliografia

-
- [1] A.I.Y. Tok, F.Y.C. Boey, M.K.A. Khor, *Tape casting of high dielectric ceramic substrates for microelectronics packaging*, J. Mater. Eng. Perform. **8** (1999) 469-472.
- [2] Y.C. Lee, C.T. Lee, S. Wang and F.S. Shieu, *A study of ceramic addition in end termination of multilayer ceramics capacitors with cofiring process*, Mater. Chem. Phys. **100** (2006) 355-360.
- [3] C. Paoletti, M. Carewskaa, R. Lo Prestia, S. Mc Phail, E. Simonetti and F. Zaza, *Performance analysis of new cathode materials for molten carbonate fuel cells*, J. Power Sources **193** (2009) 292-297.
- [4] F. Li, C.M. Wang and K.A. Hu, *Optimization of non-aqueous nickel slips for manufacture of MCFC electrodes by tape casting method*, Mater. Res. Bull. **37** (2002) 1907-1921.
- [5] H.J. Cho and G.M. Choi, *Fabrication and characterization of Ni-supported solid oxide fuel cell*, Solid State Ionics **180** (2009) 792-795.
- [6] C.M. An, J.-H. Song, I. Kang, and Nigel Sammes, *The effect of porosity gradient in a Nickel/Yttria Stabilized Zirconia anode for an anode-supported planar solid oxide fuel cell*, J. Power Sources **195** (2010) 821-824.
- [7] Z.R. Wang, J.Q. Qian, S.R. Wang Z.R. Wang, *Improvement of anode-supported solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics **179** (2008) 1593-1596.
- [8] H.M. Chan, *Layered ceramics: Processing and mechanical behavior*, Annual Review Mater. Sci. **27** (1997) 249-282.
- [9] M.S. Kim, S. Jeon, D.S. Lee, S.J. Jeong, S.J. Sung, *Lead-free NKN-5LT piezoelectric materials for multilayer ceramic actuator*, J. Electroceram. **23** (2009) 372-375.
- [10] C.P. Shaw, R.W. Whatmore, J.R. Alcock, *Porous, functionally gradient pyroelectric materials*, J. Am. Ceram. Soc. **90** (2007) 137-142.
- [11] Y.P. Zeng, D.L. Jiang and T. Watanabe, *Fabrication and properties of tape-cast laminated and functionally gradient alumina-titanium carbide materials*, J. Am. Ceram. Soc. **83** (2000) 2999-3003.

-
- [12] J. Li, K. Zhao, Y.F. Tang, and D.-Y. Li *Flexural strength of zirconia/stainless steel functionally graded materials*, J. Central South Univ. Technol. **16** (2009) 892-896.
- [13] <http://www.britannica.com>
- [14] R. E. Mistler and E. R. Twinn, *Tape Casting, Theory and Practice*, The American Ceramic Society Westerville, Ohio (USA), 2000 pp. 7-62.
- [15] R. E. Mistler, D. J. Shanefield and R. P. Runk, *Tape Casting of Ceramics*, in: *Ceramic Processing Before Firing* (G. Y. Onoda Jr and L. L. Hench, Ed.s), Wiley & Sons, New York (USA), 1978. p. 417-430
- [16] J.H.Feng and F. Dogan, *Aqueous processing and mechanical properties of PLZT green tapes*, Mater. Sci. Eng. A **283** (2000) 56-64.
- [17] M. Nagliati, *Ottimizzazione e caratterizzazione di sospensioni ceramiche per l'ottenimento di strati sottili mediante colaggio su nastro*, Tesi di Dottorato in Chimica Industriale, ALMA MATER STUDIORUM - Università degli Studi di Bologna, 2002.
- [18] N. Traiphol, *Effects of ball milling time and dispersant concentration on properties of a lead zirconate titanate aqueous suspension for tape casting*, J. Ceram. Proces. Res. **8** (2007) 137-141.
- [19] R.E. Mistler and S L. Masia, *Coated paper for use as a casting surface in tape processing*, Ceramic Transact. **70** (1996) 157-166.
- [20] C. Lutz and A. Roosen, *Wetting behavior of tape casting slurries on tape carriers*, Ceramics Transact. **83** (1998) 163-170.
- [21] D. Gardini and C. Galassi, *Reologia, colloidi e sospensioni ceramiche*, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma (Italy), 2006, p. 69-81.

CAPITOLO 4

SERIGRAFIA

4.1 Introduzione

La serigrafia è una tecnica di deposizione e stampa molto diffusa nel mondo industriale; ha origini molto antiche e copre un vasto campo di applicazione che comprende i settori più disparati dall'elettronica (circuiti stampati), al tessile (decorazione di maglie, tessuti, ecc.) alla cartellonistica e perfino alla stampa di carta moneta.

Nel settore dei materiali ceramici tradizionali la serigrafia è considerata uno dei principali procedimenti di decorazione delle piastrelle grazie alla semplicità del processo, la buona qualità di stampa ed il costo contenuto. Nell'ambito dei ceramici avanzati è la tecnica principale per la produzione industriale di film spessi per applicazioni nella microelettronica, come circuiti, conduttori, isolanti, resistori, condensatori e sensori [1]. Di particolare interesse è la possibilità di realizzare circuiti ibridi a film spesso, cioè con la deposizione di resistenze, conduttori o dielettrici, su substrati ceramici [2].

Negli ultimi anni, la forte richiesta di dispositivi miniaturizzati nei settori militare e, successivamente, delle telecomunicazioni, dei beni di consumo, automobilistico, ecc., ha indirizzato la ricerca scientifica verso la tecnologia a film spesso [3]. Con quest'ultimo termine si intende uno strato di spessore compreso tra 1 e 100 μm (Fig. 4.1), quindi con dimensioni intermedie tra i materiali massivi ($> 100 \mu\text{m}$) ed i film sottili ($< 1 \mu\text{m}$), quest'ultimi generalmente ottenuti mediante tecniche quali la chemical vapour deposition (CVD), la physical vapour deposition (PVD), lo sputtering, lo spin coating, il deep coating, ecc. Le tecniche per la produzione di film sottili presentano numerosi svantaggi, quali gli elevati costi di gestione (necessità di operare in camere bianche ed utilizzo di elevate quantità di gas inerti), le difficoltà nelle deposizioni su ampie aree, il basso rendimento, ecc.



Figura 4.1 Esempi di materiali PZT in forma massiva, film spesso e film sottile.

L'importanza tecnologica dei film spessi, specialmente nei materiali piezoelettrici, risiede nella possibilità di poter combinare le caratteristiche e le prestazioni dei materiali massivi (di solito migliori rispetto a quelle dei films) con la tecnologia dei film sottili, consentendo così di integrare il materiale in dispositivi elettronici ibridi miniaturizzati [4]. In questo caso il processo serigrafico deve tener conto sia delle problematiche classiche di un processo ceramico convenzionale (dispersione delle polveri, formatura, trattamenti termici di debonding e sinterizzazione) che delle problematiche relative alla compatibilità chimico-fisiche causate dall'integrazione del film su substrati per la micro elettronica (ossidi, semiconduttori, ecc).

4.2 Il processo serigrafico

La serigrafia consiste nel forzare con una spatola di gomma o plastica (detta racla) un inchiostro attraverso un retino, per depositarlo con una predefinita forma su un supporto sottostante. Come indicato in figura 4.2a, l'inchiostro serigrafico è posto nella parte superiore del retino, opportunamente fissato ai bordi di un telaio, ed il substrato viene posizionato subito sotto e mantenuto in posizione mentre scorre la racla.

Il retino è costituito di un tessuto le cui maglie sono totalmente o parzialmente aperte per formare la geometria da riprodurre; si crea quindi una sorta di stampo, dove le parti ostruite del retino non compaiono nel disegno finale. Sul retino viene fatta scorrere una racla, che trascina l'inchiostro impartendogli una pressione controllata per permettere la stampa. A causa di questa pressione, il

retino subisce una deformazione fino al contatto col supporto (modalità più utilizzata e definita a contatto o “contact”). Viceversa, se il retino non va a toccare il substrato, si parla di stampa fuori-contatto (o “off-contact”).

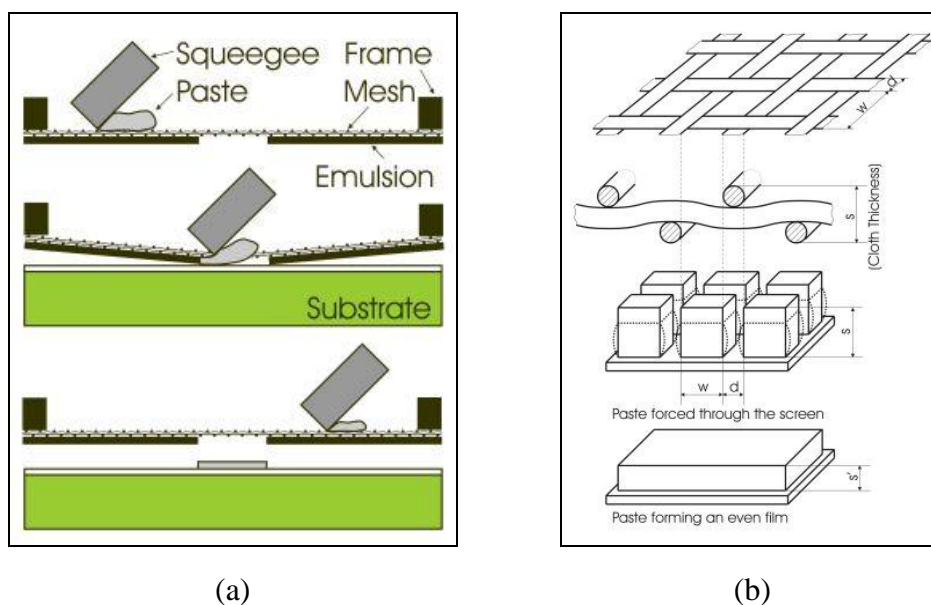


Figura 4.2 Schema semplificato del processo di stampa: (a) il movimento della racla deposita l’inchostro sul supporto, (b) livellamento dell’inchostro.

Al termine dell’operazione di stampa la racla si risolve e sulla superficie del substrato, in corrispondenza delle maglie aperte, risulta depositato uno strato d’inchostro di spessore variabile in funzione di differenti parametri: viscosità dell’inchostro, spessore del tessuto del retino, distanza substrato-retino, pressione della racla, ecc. Alla fine della stampa, si lascia livellare l’inchostro appena depositato sul supporto (Fig. 4.2 b) per permettergli di riempire gli spazi vuoti lasciati dalle maglie del retino ed ottenere così un film omogeneo.

I film depositati sono poi trattati termicamente: generalmente vi è una prima fase di essiccazione all’aria o in stufa nella quale evapora il solvente, seguita dalla decomposizione termica a 300-400°C (debonding) dei composti organici contenuti nell’inchostro e, infine, dalla sinterizzazione dello strato. Le fasi del processo serigrafico sono riportate in figura 4.3: ciascuno stadio deve essere attentamente controllato per ottenere film spessi con ben definite caratteristiche.

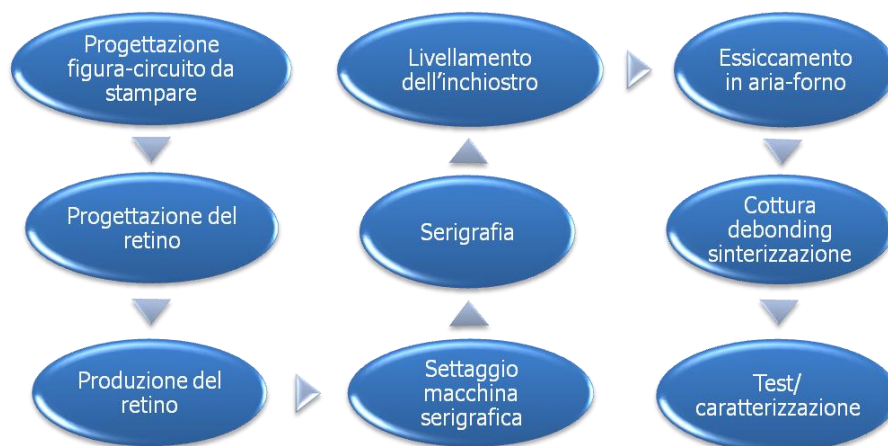


Figura 4.3 Fasi del processo serigrafico.

I principali vantaggi del processo serigrafico sono:

- continuità e velocità di stampa;
- basso consumo di materiale;
- facilità di automazione e di applicazione a livello industriale;
- basso costo di investimento;
- facilità e riproducibilità della tecnica.

I limiti del processo sono legati alla difficoltà di preparare substrati omogenei, alla risoluzione di stampa ed all'impossibilità di stampare su superfici che non siano perfettamente planari.

4.3 Macchina serigrafica

La macchina serigrafica utilizzata in questo lavoro di tesi era così composta (Fig. 4.4):

- retino serigrafico con possibilità di regolare la distanza fra il retino ed il substrato (detta di snap-off);
- due spatole in gomma (racle);
- una tavola mobile automatizzata;
- controllori della velocità, della pressione e della corsa delle racle;

- modalità di stampa in contatto o fuori contatto, con singola o doppia passata delle racle;
- spostamento di precisione nelle direzioni X-Y- Θ della tavola, per un accurato allineamento del substrato;
- sistema di tenuta del campione in vuoto;
- “pro align system”, costituito da un sistema di analisi di immagine dotato di due telecamere, per assicurare il centraggio di multiple deposizioni.

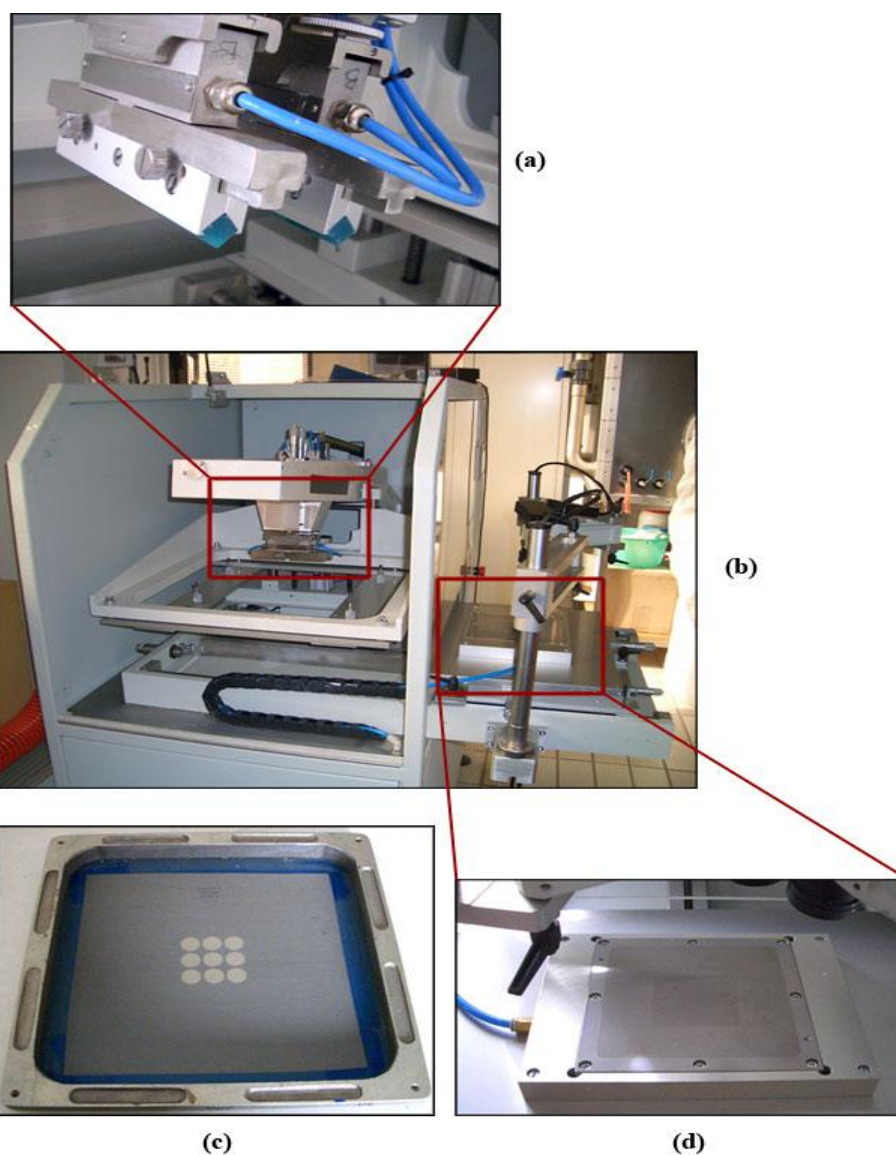


Figura 4.4 Fotografia della macchina serigrafica Aurel 900 (b).

Sono messe in evidenza: (a) le due racle; (c) un retino per la stampa di nove elementi di forma circolare; (d) la tavola mobile dove si colloca la superficie da stampare.

Il sistema di centraggio ottico è indispensabile quando si vogliono effettuare deposizioni multistrato con la massima accuratezza; per questa applicazione, la macchina serigrafia è dotata di due telecamere CCD, che telecamere riprendono le immagini di figure di riferimento poste sul substrato (o fiducials). Nell'operazione di allineamento, il sistema mostra su di un monitor le immagini dei fiducials e la posizione che essi devono raggiungere per essere allineati con il telaio di stampa (Fig. 4.5). Utilizzando l'analisi d'immagine, il sistema calcola ed indica sul monitor la distanza tra la posizione da raggiungere e quella reale, impostando la tolleranza desiderata (definita massimo disallineamento accettabile) per ottenere una precisione di stampa molto elevata.

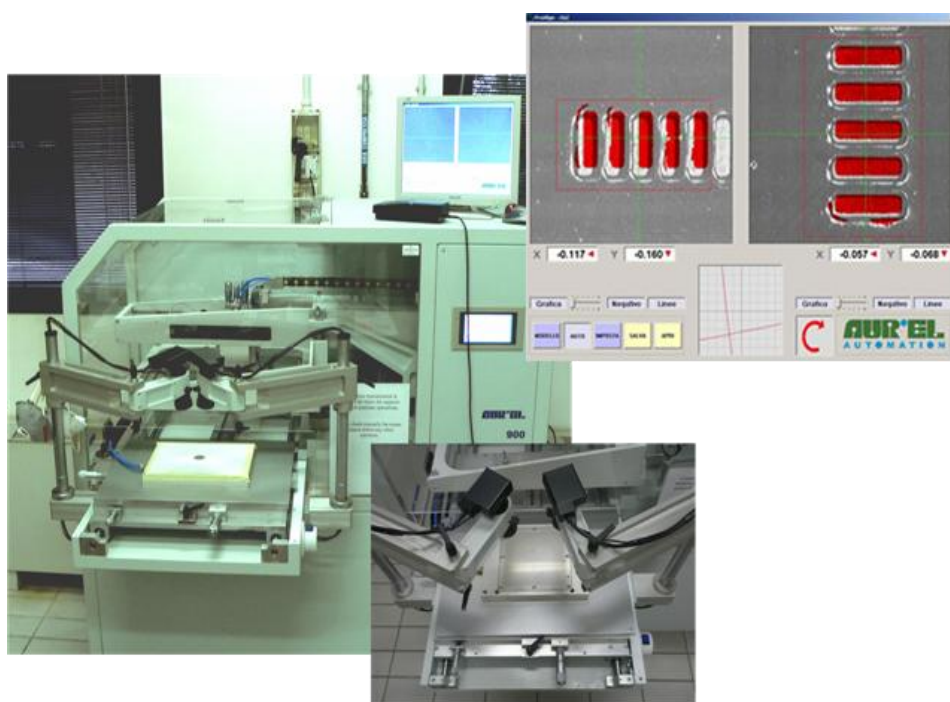


Figura 4.5 Sistema di centraggio ottico con telecamere e “Pro Align system”.

4.3.1 La racla

La racla è generalmente una lama flessibile le cui funzioni sono quelle di:

- portare il retino a contatto con la superficie del substrato;
- forzare l'inchiostro attraverso le maglie aperte del retino;
- rimuove ed asportare l'eccesso di inchiostro dalla superficie del retino;

- controllare la velocità di rilassamento del retino.

Forma, tipo di materiale e pressione d'esercizio della racla sono i fattori che influiscono sia sul tempo di vita del retino che della racla stessa. Generalmente, essa è costituita da gomma naturale, poliuretano o neoprene, materiali resistenti ai solventi organici presenti nell'inchiostro. La racla deve essere sufficientemente flessibile per poter seguire ogni possibile irregolarità della superficie del substrato, ma abbastanza rigida da mantenere costante l' "angolo di attacco" tra lama ed il retino e realizzare un film uniforme. In figura 4.6 sono riportate in sezione, due tipiche configurazioni di racla; l'angolo di attacco è solitamente di 45° , mentre la pressione deve essere facilmente controllabile per garantire l'accuratezza e la riproducibilità dello spessore del film.

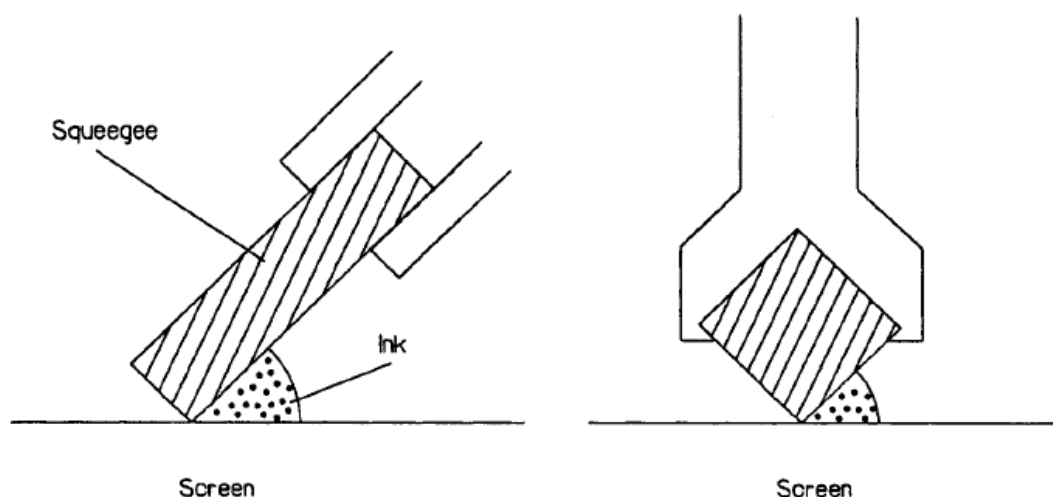


Figura 4.6 Possibili configurazioni di racla [2].

4.3.2 Il retino serigrafico

Il retino serigrafico è costituito da un tessuto reticolare nel quale si alternano maglie chiuse a maglie aperte, disposte a formare l'immagine che si vuole riprodurre, definendo il disegno che si vuole stampare e la quantità di inchiostro da depositare. Il retino è costituito da un'intelaiatura rigida, generalmente metallica (telaio), che ha la funzione di sostenere il tessuto, che possiede una trama fitta e regolare di fili disposti in modo da formare maglie di

forma quadrata. La distanza interna fra due fili attigui è chiamata “apertura” (mesh opening o mesh aperture), ed è una caratteristica importante nella scelta del tessuto; un’altra importante caratteristica è il rapporto fra la superficie delle zone aperte e quella totale, indicato generalmente con un valore percentuale e denominato “area libera” [2].

Per ottenere l’immagine da stampare (area libera), si ricopre il tessuto con un’emulsione polimerica fotosensibile, sovrapponendogli poi il positivo della figura da riprodurre, costituita da un’emulsione opaca agli UV. L’esposizione del sistema complessivo alla luce, dà luogo alla polimerizzazione/solidificazione dell’emulsione fotosensibile nelle zone non coperte dal positivo. Un successivo lavaggio con acqua calda rimuove l’emulsione non polimerizzata, liberando l’immagine, cioè l’area libera attraverso la quale passa l’inchiostro [5].

Importanti caratteristiche del retino sono il grado di tensionamento, le dimensioni, la forma e la densità delle maglie (espressa come numero di maglie per pollice), il diametro dei fili (fra 30 e 50 μm), la natura e spessore dell’emulsione serigrafia.

Caratteristiche del tessuto

La scelta dell’appropriato tessuto (numero di maglie, aperture, ecc.) per un retino dipende da una parte dalle caratteristiche del film che si vuole ottenere (in termini di spessore e definizione) e dall’altra dalle caratteristiche dello stesso inchiostro. In Tabella 4.1 viene ad esempio riportato il tipico numero di maglie utilizzato in funzione di alcune classi di applicazioni [5].

Tabella 4.1 Valori tipici dei mesh per alcune classi di applicazioni.

Tipico numero di mesh	Classe applicazione
< 100	Film molto spessi, risoluzione di stampa poco importante
100-200	Film spessi, buona risoluzione
200-325	Figure complesse, ottima risoluzione
320-380	Film sottili, dettagli molto fini

Generalmente, i criteri da seguire per la scelta di un tessuto sono due [5]:

1. La larghezza minima di una linea che può essere stampata con un retino è pari a tre volte il diametro dei suoi fili. In pratica, non vengono solitamente utilizzati fili con diametro inferiore a 24 μm , perché altrimenti il tessuto sarebbe troppo fragile e costoso.
2. L'apertura della maglia (mesh aperture) deve essere almeno tre volte le dimensioni delle particelle ceramiche contenute nell'inchiostro; pertanto inchiostri costituiti da particelle con dimensione $> 20 \mu\text{m}$, non possono essere utilizzati coi tessuti più fini.

In figura 4.7 è schematizzata la sezione trasversale di un retino serigrafico, con le sue principali caratteristiche. La "mesh aperture" dipende dal numero di maglie (mesh count) e dal diametro del filo: per un dato numero di mesh, più piccolo è il diametro del filo e più larga sarà l'apertura della maglia e, di conseguenza, maggiore sarà il volume di inchiostro che si può depositare.

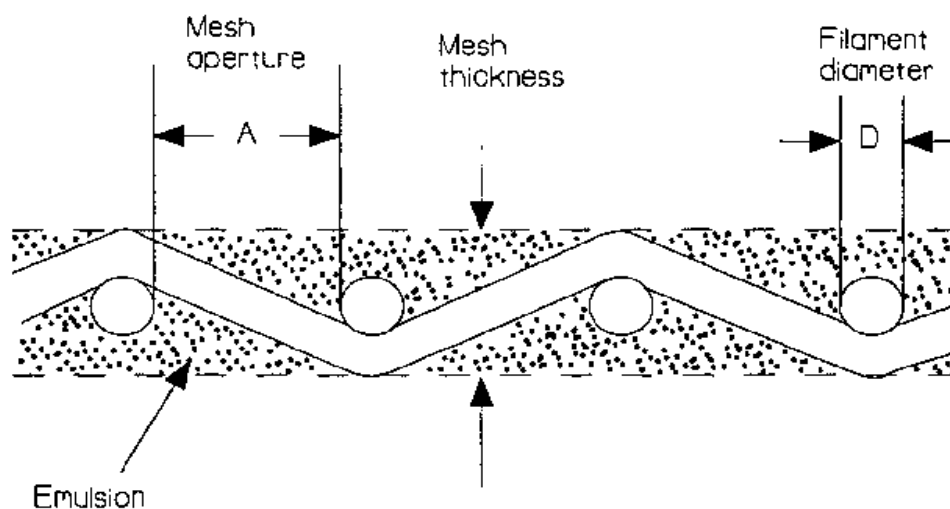


Figura 4.7 Schema della sezione trasversale di un retino serigrafico [2].

Un'altra importante caratteristica del tessuto è, come già menzionato, la percentuale di area libera, definita come:

$$\text{Area libera (\%)} = \frac{(A)^2}{(D+A)^2} \cdot 100 \quad (4.1)$$

dove A è l'apertura della maglia e D è il diametro dei fili.

Materiali costituenti i fili

I fili erano un tempo costituiti da seta, mentre attualmente si utilizzano acciaio, poliestere o nylon per garantire una sufficiente resistenza all'usura; nella Tabella 4.2 sono riportate le priorità di scelta in funzione delle principali caratteristiche dei differenti materiali [5].

Tabella 4.2 Priorità nella scelta in funzione delle caratteristiche di alcuni materiali
(1, 2, 3 = prima, seconda o terza scelta).

	Nylon	Poliestere	Acciaio
Flessibilità	3	1	2
Elasticità	3	1	2
% Area libera	2	2	1
Stabilità dimensioni di stampa	3	2	1
Usura della racla	1	2	3
Danneggiamento accidentale	1	2	3
Costo	1	1	3
Facilità di distacco da larghe aree	3	2	1

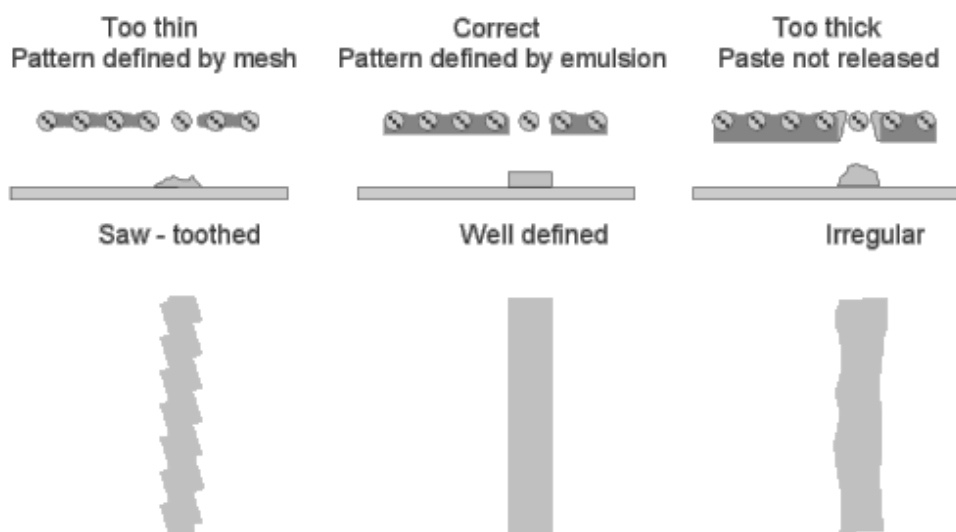


Figura 4.8 Effetto dello spessore dell'emulsione sulla definizione di stampa [5].

Spessore dell'emulsione

Lo spessore dell'emulsione è strettamente collegato allo spessore del tessuto, dovendo essere sufficientemente spessa da ricoprire l'intero spessore delle maglie, altrimenti il disegno stampato avrebbe bordi dentellati, dati dalle maglie stesse. D'altra parte, un'emulsione troppo spessa ostacola il passaggio dell'inchiostro attraverso le aperture. Inoltre, a seconda delle dimensioni dell'area di stampa, lo spessore dell'emulsione ha differenti effetti [5]:

- Per aree libere di circa 1 mm di larghezza, lo spessore dell'emulsione è uno dei parametri che controlla lo spessore finale del film. Un incremento di 1 μm di emulsione aumenta lo spessore della stampa di 1 μm . Se però lo spessore dell'emulsione viene portato sopra i 30 μm , l'inchiostro tende a rimanere intrappolato tra le maglie, rendendo difficoltoso il suo trasferimento al substrato (Fig. 4.8).
- Per aree libere di larghezza superiore ai 10 mm, lo spessore dell'emulsione non controlla più lo spessore del film, ma influenza fortemente quello dei bordi di stampa (Fig. 4.9).

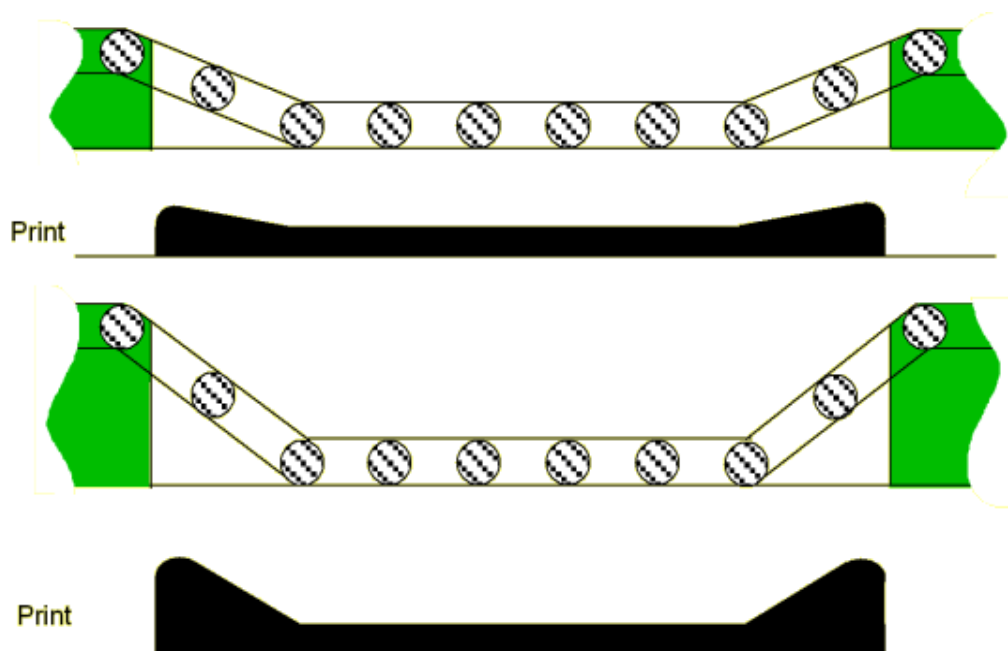


Figura 4.9 Effetto dell'emulsione su stampe con larga area [5].

Tensione del retino

La tensione del retino è un elemento fondamentale per permettere al tessuto di staccarsi dalla superficie stampata, lasciando sul substrato uno strato d'inchiostro. La tensione ottimale del retino è quella necessaria a deformare sufficientemente il tessuto in maniera elastica, per consentirne il distacco dalla superficie stampata. Tuttavia, essa non deve superare il punto di snervamento del materiale, per evitarne la deformazione irreversibile [5].

Si preferisce un'elevata tensione quando è necessario un ottimo controllo della dimensione e della definizione della stampa, ottenendo infatti il rapido distacco dal substrato anche per bassi snap-off (distanza retino-substrato). Inoltre una contenuta deflessione del tessuto a toccare il supporto non causa significativi cambiamenti delle dimensioni dell'immagine. Il principale svantaggio è quello di lavorare con un grado di tensione prossimo al punto di snervamento dei fili, con la possibilità che un utilizzo scorretto da parte dell'operatore ne causi il danneggiamento irreversibile.

Attacco del tessuto al telaio

La trama del tessuto viene generalmente attaccata al telaio con un angolo di 45°. Questa procedura consente principalmente di sostenere la pressione delle racle su molti più fili (Fig. 4.10). Questo tipo di attacco facilita inoltre la progettazione della figura da stampare: è buona norma infatti che linee da stampare non siano parallele ai fili del retino per non pregiudicare la risoluzione dell'immagini.

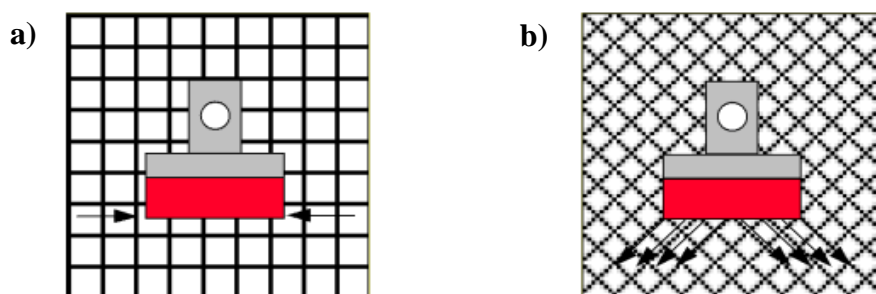


Figura 4.10 Effetto della pressione della racle su retini con diversi valori dell'angolo di attacco del tessuto al telaio: a) 90°; b) 45° [5].

4.4 Variabili di processo

Sono molte le variabili che influiscono sulla qualità del film depositato; per esempio, la Tabella 4.3 riassume i parametri di processo che influiscono sullo spessore del film stampato [5].

Tabella 4.3 Effetto dell'aumento di alcune variabili sullo spessore del film: ↑ aumento; ↓ diminuzione dello spessore del film.

Variabile	Aumento variabile
Spessore retino	↑
Spessore emulsione	↑
Viscosità inchiostro	↑
Pressione della racla	↑
Velocità della racla	↓
Distanza di snap-off	↑

In genere le variabili che definiscono il processo sono [1]:

1. proprietà reologiche dell'inchiostro;
2. settaggio della macchina serigrafica;
3. geometria del disegno sul retino;
4. il retino serigrafico;
5. il substrato.

Proprietà reologiche dell'inchiostro

Le proprietà reologiche dell'inchiostro serigrafico (viscosità e tissotropia) sono i parametri più importanti che determinano la qualità del film depositato. Semplificando, a parità di tutte le altre variabili, basse viscosità dell'inchiostro permettono di ottenere i film più sottili. Le caratteristiche degli inchiostri verranno approfondite nel paragrafo successivo.

Settaggio della macchina serigrafia

L'influenza della macchina sulla qualità dell'immagine riprodotta è

abbastanza limitata, rispetto a quella relativa alle proprietà reologiche dell'inchiostro, anche se il corretto settaggio della macchina riveste un'importanza non secondaria. Le variabili che influiscono sulla qualità del film sono:

- distanza di snap-off e parallelismo tra retino e substrato;
- tensione del retino;
- velocità della racla;
- pressione e angolo di attacco della racla.

Elevate distanze di snap-off producono generalmente film più spessi, mentre la regolazione della velocità della racla permette di controllare finemente lo spessore del film: per alte velocità, di solito le stampe risultano più sottili. L'aumento della pressione e dell'angolo di attacco della racla generano film più spessi; infine, come già citato in precedenza, la tensione del retino è importante per una buona definizione della stampa.

Geometria del disegno da stampare

La progettazione di un retino serigrafico deve prevedere uno studio delle dimensioni e, soprattutto, dell'orientazione della figura da stampare rispetto l'angolo di attacco del tessuto al telaio. Infatti, questo va ad influire sulla qualità di stampa del film depositato, se erroneamente una linea da stampare si allinea con il filo del tessuto (Fig. 4.11).

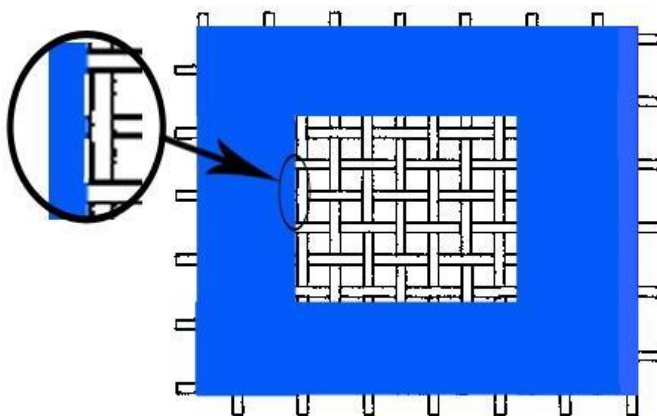


Figura 4.11 Progettazione erranea di un retino serigrafico, dove il bordo della figura da stampare è allineato con un filo del retino.

Retino serigrafico e substrato

Caratteristiche del retino quali il grado di tensione, le dimensioni, la forma, lo spessore e la densità delle maglie, il diametro e la natura dei fili, la natura e lo spessore dell'emulsione serigrafica sono parametri che determinano lo spessore e la qualità della stampa: Questi parametri sono già stati discussi nel precedente paragrafo. Un altro parametro importante nel processo serigrafico è il tipo di substrato (o supporto) sul quale effettuare le deposizioni; infatti, la stampa può essere effettuata sia su substrati sinterizzati che in verde, dovendosi ottimizzare il tipo di inchiostro in funzione del tipo di substrato. Altri fattori da considerare sono la planarità e la rugosità del substrato, che possono ostacolare una buona riuscita della stampa.

4.5 Inchiostri serigrafici

Gli inchiostri serigrafici sono sistemi complessi non all'equilibrio, con proprietà reologiche strettamente connesse alla natura ed alle quantità dei componenti che li costituiscono. Essi possono essere visti come dispersioni di polveri ceramiche o metalliche in un fluido (organico o acquoso) che costituisce il veicolo del sistema. Gli inchiostri sono costituiti da tre componenti principali: una fase funzionale, un sistema legante ed un veicolo [6].

La fase funzionale può essere una polvere ceramica o metallica, la cui distribuzione granulometrica deve essere attentamente controllata affinché passi attraverso le maglie del retino. Il veicolo è costituito da uno o più solventi organici e da alcuni additivi polimerici che hanno la funzione di disperdere la polvere, formando una sospensione stabile ed omogenea: Infine, può essere anche presente un ulteriore componente (costituito da materiali a base vetrosa, ossidica o polimerica), che favorisce l'adesione del film al substrato e tra le particelle di materiale attivo.

La scelta della giusta combinazione dei vari componenti è un fattore fondamentale per ottenere un inchiostro omogeneo, stabile nel tempo e con le appropriate caratteristiche reologiche per il processo serigrafico. Esso deve

presentare la giusta combinazione di pseudoplasticità e tissotropia per essere stampabile e formare film di buona qualità [7].

La pseudoplasticità è la proprietà dei fluidi non newtoniani di diminuire la viscosità sotto l'effetto di una forza di taglio. Gli inchiostri serigrafici debbono avere un valore di viscosità variabile nei vari stadi del processo serigrafico (Fig. 4.12): è necessaria dapprima una bassa viscosità; quando l'inchiostro deve essere forzato attraverso le maglie del retino; invece, una volta effettuata la stampa il film deve mantenere la forma senza sbordare, richiedendo pertanto una maggiore viscosità. Per fluidi ideali o newtoniani, la viscosità è indipendente dallo sforzo di taglio applicato ("shear rate") e varia solamente con la temperatura. Viceversa, un inchiostro serigrafico deve cambiare viscosità in funzione della pressione applicata, possedendo cioè un comportamento pseudoplastico [2].

La tissotropia invece è la capacità di un fluido di variare la sua viscosità sotto agitazione, per poi recuperare il valore iniziale a riposo, una volta cessato lo stress applicato. Questo comportamento è molto importante nello stadio di livellamento dell'inchiostro sul supporto: infatti, se il valore di viscosità subito dopo la deposizione rimane basso per un certo tempo, l'inchiostro può recuperare la propria struttura, andando a riempire i segni lasciati dalle maglie del retino [8]. Questo comportamento è ascrivibile alla capacità delle catene polimeriche di stirarsi/distendersi durante l'applicazione di uno sforzo di taglio, recuperando poi la loro tipica conformazione d'equilibrio nello stato di quiete, ricreando un sistema strutturato, con la formazione di legami a corto raggio, tipico di una matrice vetrosa.

È evidente come nelle formulazioni degli inchiostri si ricerchi sia un comportamento pseudoplastico che tissotropico: è infatti la variazione di viscosità collegata alla tissotropia il principale fattore che determina la buona riuscita della stampa serigrafica. La viscosità dell'inchiostro deve dapprima diminuire sotto l'azione della racla, durante il passaggio attraverso le aperture del retino, per poi tornare al valore iniziale in un tempo sufficientemente lento da consentire il livellamento, ma non troppo lungo da dar luogo a fenomeni di sbordamento.

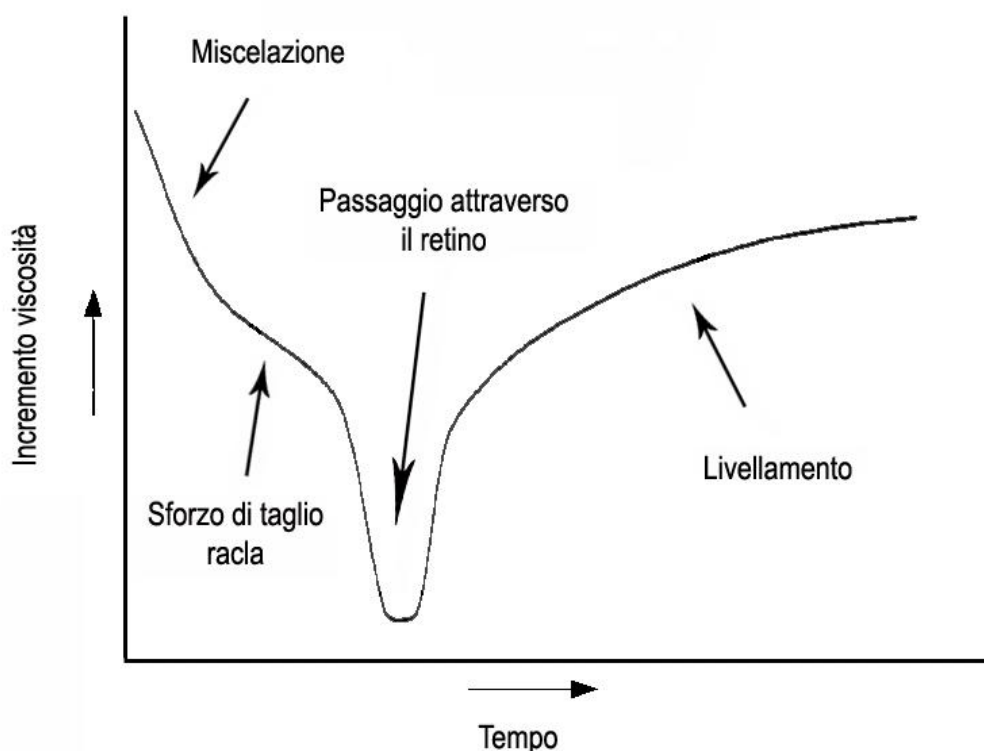


Figura 4.12 Variazione della viscosità di un inchiostro nei differenti stadi del processo serigrafico

4.5.1 Preparazione di un inchiostro serigrafico

Come già riportato, la scelta della natura e quantità degli additivi organici è il parametro chiave per ottenere inchiostri con appropriate caratteristiche reologiche. La formulazione e preparazione dell'inchiostro è quindi lo stadio cruciale del processo serigrafico, reso ancora più difficile dalla modesta presenza in letteratura di dati riguardanti l'ottimizzazione di questi sistemi. In genere, gli additivi organici componenti un inchiostro sono gli stessi utilizzati nella preparazione delle sospensioni per il collaggio su nastro, illustrati nel capitolo 3.

Deflocculante

Come nel caso delle sospensioni per il collaggio, l'aggiunta di deflocculanti serve a stabilizzare le sospensioni attraverso meccanismi di stabilizzazione elettrostatica, sterica o loro combinazioni. Una discussione più approfondita dei deflocculanti maggiormente utilizzati è stata riportata nel precedente capitolo 3.

Leganti

Come nel caso delle sospensioni per il colaggio, i leganti più largamente utilizzati per gli inchiostri sono materiali polimerici. La cellulosa, il legante più utilizzato, è un idrocarburo naturale costituita da unità di formula $C_6H_{10}O_5$ e con un peso molecolare variabile a seconda della lunghezza della catena, compreso fra 50000 e 500000 u.m.a (Fig. 4.13). Nei processi ceramici si impiegano vari derivati della cellulosa, fra i quali i più utilizzati sono la metil-cellulosa, l'idrossi-etil-cellulosa e la carbossi-meti-cellulosa. Per la produzione di paste serigrafiche l'etil-cellulosa è la più utilizzata in quanto i gruppi etilici ($-CH_2OCH_2CH_3$) hanno un carattere non ionico, rendendola solubile nei liquidi non polari utilizzati per la produzione di paste serigrafiche.

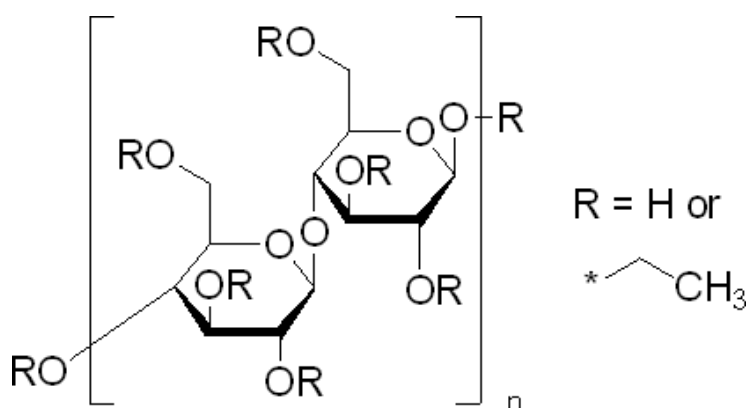


Figura 4.13 Struttura della cellulosa.

Solventi

La scelta del solvente nella preparazione di inchiostri serigrafici dipende fortemente dal tipo di supporto sul quale deve essere effettuata la deposizione. Il terpineolo ($C_{10}H_{17}OH$), pur essendo il solvente più largamente utilizzato nelle formulazioni di inchiostri serigrafici grazie al suo elevato potere solvente ed all'elevata temperatura di ebollizione, non può essere utilizzato su substrati in verde. Infatti, avendo un gruppo alcolico nella sua struttura chimica, il terpineolo è un buon solvente sia per i leganti utilizzati nelle formulazioni degli inchiostri (cellulose) che per i leganti vinilici utilizzati nei substrati in verde ottenuti mediante colaggio su nastro. Per applicare quindi il processo di cofiring, cioè la

cottura simultanea del substrato e del film depositato, è necessaria la sostituzione del terpineolo con un altro solvente (il più utilizzato è il butil-carbitol-acetato o BCA) che non interagisca chimicamente col legante del substrato e ne prevenga la dissoluzione.

Insieme al solvente, spesso viene utilizzato anche un co-solvente per facilitare l'omogeneizzazione nella dispersione delle polveri inorganiche e/o la dissoluzione del legante e del deflocculante se questi sono solidi a temperatura ambiente. Il co-solvente viene poi rimosso a temperatura ambiente grazie alla sua bassa temperatura di ebollizione.

Plastificanti

La loro funzione dei è quella di impartire plasticità ed elasticità al film depositato; una descrizione più dettagliata di questi componenti è già stata riportata nel capitolo 3. Solitamente, viene aggiunto un plastificante del II Tipo, con un'azione lubrificante, che agendo fra le catene del legante migliora le caratteristiche reologiche dell'inchiostro serigrafico.

Preparazione dell'inchiostro

La preparazione di un inchiostro serigrafico su scala da laboratorio prevede generalmente più stadi:

- aggiunta del solvente e del deflocculante (eventualmente predisciolti nel co-solvente) alla polvere ceramica e successiva miscelazione/omogeneizzazione in un mortaio d'agata o per "ball milling";
- aggiunta del legante, presolubilizzato nel co-solvente, e miscelazione accurata in un mortaio d'agata fino alla completa evaporazione del co-solvente ed all'ottenimento di una sospensione omogenea;
- aggiunta del plastificante ed opportuna miscelazione in un mortaio d'agata;
- omogeneizzazione dell'inchiostro in un miscelatore a tre rulli.

L'ultimo stadio di omogeneizzazione è un processo indispensabile nella preparazione di inchiostri serigrafici e viene effettuato utilizzando un miscelatore

a tre rulli (Fig. 4.14) che sfrutta la forza di taglio esercitata dai tre rulli adiacenti disposti orizzontalmente, che ruotano in direzioni opposte ed a velocità crescenti. L'inchiostro viene solitamente caricato tra il rullo detto "di carico" e quello centrale: a causa della piccola distanza tra un rullo e l'altro, l'inchiostro subisce forti sforzi di taglio, aumentano al passaggio tra il rullo centrale e quello di raccolta. Infine, una lama ceramica raccoglie l'inchiostro in uscita dall'ultimo rullo. Questo ciclo di miscelazione può essere ripetuto diverse volte per ottimizzare l'omogeneizzazione dell'inchiostro.

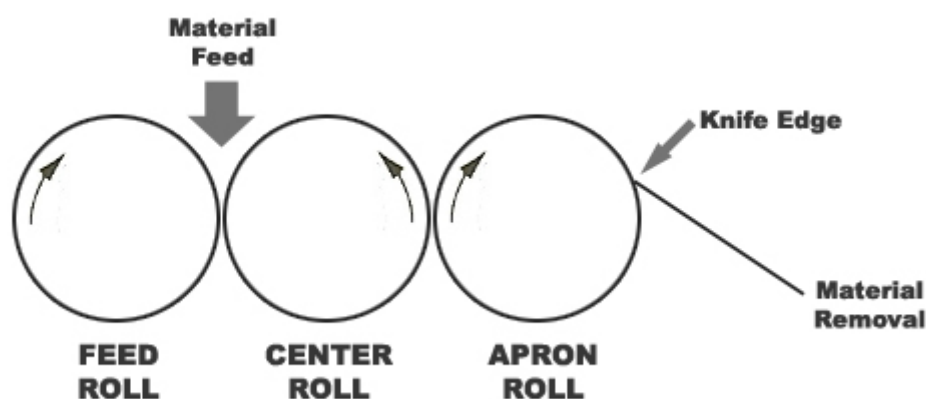


Figura 4.14 Principio di funzionamento del miscelatore a tre rulli.

È stato riportato in letteratura [9] come quest'ultimo stadio di miscelazione-omogeneizzazione debba essere attentamente controllato, in quanto influisce drammaticamente sulle caratteristiche reologiche dell'inchiostro. Il passaggio tra i rulli ha due effetti principali:

1. rottura degli aggregati di particelle;
2. allungamento delle catene polimeriche del legante.

Le catene allungate possono interagire attraverso legami a idrogeno con la superficie delle particelle ceramiche; quest'ultime agiscono da centri di aggregazione tra le varie catene, andando progressivamente a costruire un network di maglie polimeriche e nodi particellari. Aumentando il tempo di macinazione, si incrementa la superficie disponibile in relazione alla rottura degli aggregati ed alla conseguente formazione di un sistema più strutturato e, di conseguenza, più

viscoso. Questo processo deve essere ottimizzato al fine di impartire all'inchiostro specifiche e, soprattutto, riproducibili proprietà reologiche.

4.6 Serigrafia di PZT

La continua ricerca di dispositivi sempre più miniaturizzati, ha aumentato l'attenzione verso la produzione di PZT in film spessi. Quando questi materiali sono prodotti mediante questa tecnologia, possono essere integrati su diversi tipi di substrati utilizzati in microelettronica (allumina, silicio, ecc.) ed utilizzati come sensori di umidità, pressione, torsione, micro-pompe, array piroelettrici, ecc. [10].

La realizzazione di film spessi di PZT mediante serigrafia deve tener conto però di due problematiche: la densificazione di PZT richiede elevate temperature di sinterizzazione (1200°C), non compatibili con i substrati più largamente impiegati nella microelettronica. Per abbassare questa temperatura di processo, vengono solitamente introdotti all'interno dell'inchiostro additivi che formino fasi liquide a temperature di circa 800-900°C [11], peggiorando però le proprietà elettroniche. Un altro problema è la diffusione del piombo nel substrato o, viceversa, la diffusione degli ossidi dal supporto nello strato attivo di PZT, con conseguente sbilanciamento della stechiometria del sistema e drastica diminuzione delle caratteristiche piezoelettriche del materiale [12].

Bibliografia

- [1] M.R. Parikh, W.F. Quilty and K.M. Gardiner, *SPC and setup analysis for screen printed thick films*, IEEE Trans. Comp. Hybrids Manuf. Technol. **14** (1991) 493–498.
- [2] N.M. White, *Thick film technology*, in: Thick Film Sensors, Elsevier Science, Maryland Heights (USA), 1994, pp. 3-33.
- [3] T.Y. Kwon, Y.B. Kim, K. Eom, D.S. Yoon, H.L. Lee, T.S. Kim, *Fabrication of stabilized piezoelectric thick film for silicon-based MEMS device*, Appl. Phys. **A88** (2007) 627-632.
- [4] R. Lou-Moeller, C.C. Hindrichsen, L.H. Thamdrup, T. Bove, E. Ringgaard, A.F. Pedersen and E.V. Thomsen, *Screen-printed piezoceramic thick films for miniaturised devices*, J. Electroceram. **19** (2007) 333-338.
- [5] A. Hobby, *Screen printing for the industrial user*, Applications Manager DEK Printing Machines, Amsterdam (NL) 1997.
- [6] P.J. Holmes and R.G. Loasby, *Handbook of thick film technology*, Electrochemical Publications, Glasgow (UK), 1976, pp. 26-49.
- [7] A. Sanson, E. Mercadelli, E. Roncari, R. Licheri, R. Orrù, G. Cao, E. Merlone-Borla, D. Marzorati, A. Bonavita, G. Micali and G. Neri, *Influence of processing parameters on the electrical response of screen-printed $SrFe_{0.6}Ti_{0.4}O_{3-\delta}$ thick films*, Ceram. Intern. **36** (2010), 521-527.
- [8] W. Gopel and K.D. Schierbaum, *SnO_2 Sensors: Current Status and Future Prospects*, in: Sensors – a comprehensive survey (W. Gopel, J. Hesse and J.N. Zemel, Ed.s), Vol. 2, Weinheim (D), 1991 15-17.
- [9] A. Sanson, D. Gardini, G. Montanari, C. Galassi, E. Roncari, *Key role of milling in the optimization of TiO_2 nanoinks*, J. Mater. Res. **21** (2006) 1561-1569.
- [10] E.S. Thiele and N. Setter, *Lead zirconate titanate particles dispersion in thick-film ink formulations*, J. Am. Ceram. Soc. **83** (2000) 1407-1412.
- [11] J. Holc, M. Hrovat and M. Kosec, *Interactions between alumina and PLZT thick films*, Mater. Res. Bul. **34** (1999) 2271-2278.
- [12] S.P. Beeby, A. Blackburn and N.M. White, *Processing of PZT piezoelectric thick films*, J. Micromech. Microeng. **9** (1999) 218-229.

CAPITOLO 5

PARTE SPERIMENTALE

5.1 Introduzione

Scopo di questo lavoro di tesi è la produzione di ceramici piezoelettrici a porosità controllata, in particolare con un gradiente di concentrazione lungo lo spessore e una dimensione micrometrica media dei pori, mediante colaggio su nastro (o tape casting). Inoltre è stata valutata la possibilità di effettuare deposizioni serigrafiche multistrato del materiale piezoelettrico su differenti substrati nell'ottica di ottenere la stessa tipologia di manufatto ma con una tecnica che permettesse di ridurre ulteriormente lo spessore e di integrarlo in substrati tipici dell'industria elettronica. In questo capitolo vengono descritti i materiali, le procedure sperimentali e le tecniche di caratterizzazione utilizzate durante il lavoro di tesi.

5.2 Sintesi della polvere piezoelettrica

Il materiale piezoelettrico utilizzato nell'ambito di questa tesi è un piombo zirconato titanato (PZT) drogato con niobio, avente stechiometria $\text{Pb}_{0.988}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.976}\text{Nb}_{0.024}\text{O}_3$ (PZTN). La polvere di PZTN è stata prodotta mediante reazione allo stato solido di una miscela stechiometrica degli ossidi precursori (PbO , TiO_2 e ZrO_2 e Nb_2O_5). Gli ossidi sono stati miscelati mediante ball milling in acqua per 24 h, utilizzando sfere di zirconia come corpi macinanti. Dopo eliminazione dell'acqua per liofilizzazione, la polvere è stata setacciata a 200 μm e calcinata 800 °C per 4 h. La polvere così ottenuta è stata poi ulteriormente macinata via ball milling in etanolo, essiccata in stufa a 90°C e setacciata a 150 μm . La polvere di PZTN è stata infine caratterizzata per valutarne struttura cristallografica, superficie specifica e distribuzione granulometrica delle particelle.

5.3 Colaggio su nastro

La realizzazione di multilaminati mediante colaggio su nastro prevede la messa a punto delle seguenti fasi:

1. colaggio su nastro;
2. laminazione (termocompressione);
3. trattamento termico di debonding;
4. sinterizzazione.

Di seguito verranno descritti i materiali e i metodi utilizzati in ciascuna fase del processo.

5.3.1 Colaggio

Sospensioni in solvente organico

Per la preparazione delle sospensioni in solvente organico di PZTN, con e senza l'aggiunta di un agente porizzante, è stata utilizzata una miscela azeotropica di Etanolo (EtOH) (Fluka) e Metiletilchetone o Butanone (MEK) (Riedel-de Haën) con rapporto MEK:EtOH = 64:34 (v/v %), Glicerina trioleata (GTO) (Fluka) insieme ad una parte del legante (23 % wt) come defloculante, Polivinilbutirrale (PVB) (B98 o la coppia B98-B76, Monsanto) come legante e, infine, Polietilenglicole (PEG 400, Merk) e Benzilbutilftalato (Santicizer S160, Monsanto) come plastificanti. Per ottenere i nastri (o tapes) a diverso grado di porosità sono stati additivati alla sospensione alcuni agenti porizzanti come il Carbon Black (CB) (N99, Thermax-Cancarb) o l'Amido di riso (Fluka).

Il processo seguito per realizzare la sospensione da colaggio è schematizzato in figura 5.1.

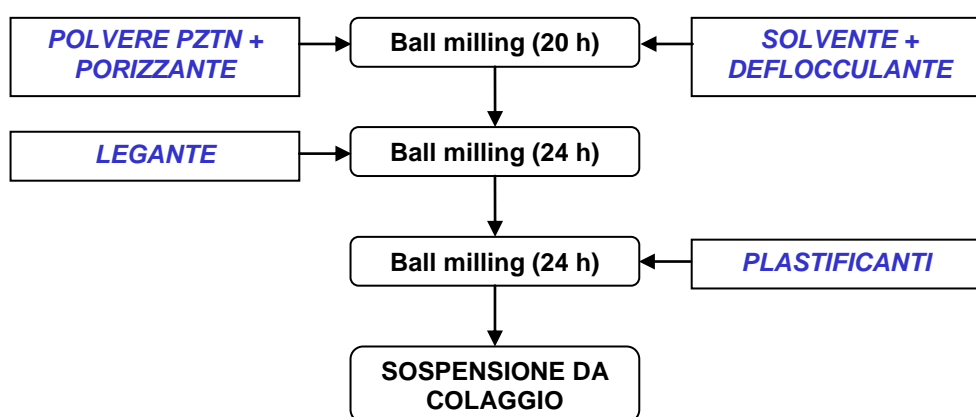


Figura 5.1 Schema della procedura seguita nella preparazione delle sospensioni in solvente organico.

Sospensioni acquose

Per la preparazione di sospensioni acquose di PZTN, con e senza aggiunta di carbon black (CB), sono stati utilizzati come solventi acqua distillata o una miscela acqua/Etilenglicole (Fluka) in vari rapporti, Poliacrilato d'ammonio (Duramax D-3005) come deflocculante, Polivinilalcol (PVA, grado di idrolisi pari a 87-89%, PM medio 70000, Aldrich) come legante e Polipropilenglicole (PPG 400, Aldrich) come plastificante.

Il processo seguito per realizzare la sospensione per il colaggio è schematizzato in figura 5.2.

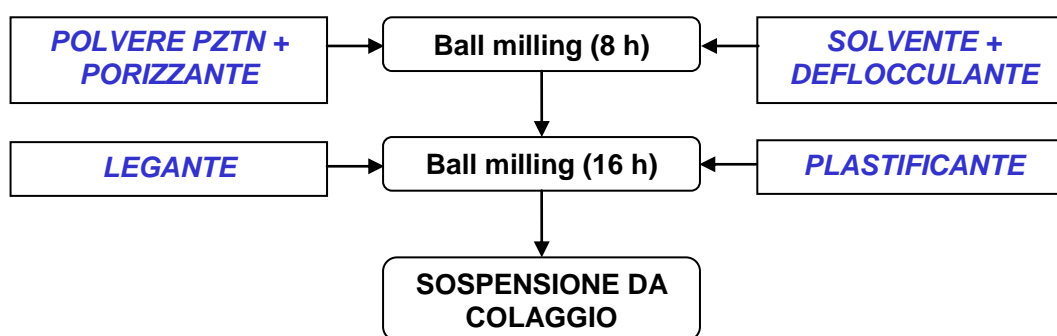


Figura 5.2 Schema della procedura seguita nella preparazione delle sospensioni acquose.

Colaggio su nastro

La sospensione, dopo filtrazione e degasaggio, viene versata nel serbatoio del banco di colaggio e trasportata dal nastro di mylar siliconato (velocità = 65 cm/min) sotto le lame del doctor blade, regolate secondo lo spessore del nastro voluto. L'essiccamento del materiale appena colato avviene lungo il banco da colaggio, in ambiente saturato di solvente.

5.3.2 Laminazione (o termocompressione)

Per la produzione di multilaminati bulk (composti da strati con lo stesso contenuto di CB) o a gradiente (costituiti da strati a contenuto crescente di CB) sono stati punzonati (cioè tagliati) i nastri dalle composizioni di interesse, utilizzando fustelle circolari (diametro = 40 mm) o rettangolari (dimensioni = 50 x 34 mm). Gli strati sono stati poi accuratamente sovrapposti ed impilati, avendo cura di accoppiarli secondo la medesima direzione di colata ed abbinando il lato lucido di uno strato con quello ruvido dello strato successivo. Il processo di laminazione è stato effettuato applicando una determinata pressione ad una temperatura compresa tra 40 e 70 °C e per un tempo di 30 min. Dei multilaminati verdi (cioè non ancora soggetti a cottura) sono state determinate le caratteristiche geometriche e calcolata la densità.

5.3.3 Trattamento termico di debonding e sinterizzazione

Il ciclo di debonding è stato definito sulla base delle analisi termiche effettuate sui vari tipi di nastri. Le condizioni di sinterizzazione sono state scelte tramite prove di cottura in un intervallo di temperatura compreso tra 950 e 1200°C e con un tempo di permanenza di 1h ed una velocità di riscaldamento pari a 200°C/h. Per evitare la volatilizzazione del PbO, i trattamenti termici sono stati compiuti in ambiente saturo di questo componente, nel cosiddetto "pack", cioè una miscela di polveri a base di PbZrO₃ con un leggero eccesso di ZrO₂.

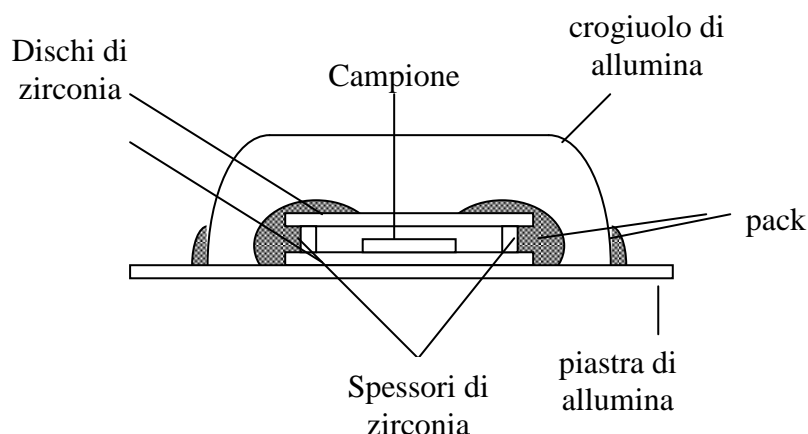


Figura 5.3 Rappresentazione schematica della preparazione del campione per la cottura.

I campioni sono stati trattati utilizzando il set-up presentato in figura 5.3:

- i laminati sono stati posti fra due supporti di zirconia (che non presenta nessuna reattività nelle condizioni di cottura), distanziate da spessori dello stesso materiale un poco più alti dei campioni e a loro volta posizionati su una piastra di allumina;
- lungo la circonferenza dei supporti è stato posto il pack, senza lasciare spazi aperti ed evitando il contatto fra il pack ed il campione;
- l'insieme è stato coperto con un crogiuolo rovesciato di allumina circondato da pack.

Tutti i multilaminati sinterizzati, sia bulk che a gradiente, sono stati caratterizzati determinandone la porosità, il ritiro lineare e la microstruttura.

5.3.4 Deposizione degli elettrodi e polarizzazione

Per effettuare la caratterizzazione elettrica, gli elettrodi sono stati depositati sulle facce del multilaminato mediante sputtering, applicando cioè un film sottile di oro prodotto per evaporazione sotto vuoto. La polarizzazione è stata effettuata a 3 kV/mm a 120°C per 40 min. Le misure elettriche sono state effettuate dopo 24 h dal processo di polarizzazione, al fine di stabilizzare la polarizzazione residua all'interno del campione.

5.4 Serigrafia

La formulazione degli inchiostri prevede l'utilizzo della polvere di PZTN come fase funzionale, Terpeneolo (Riedel-de Haën) o Butilcarbitolo acetato (BCA, Riedel-de Haën) come solventi, Acido furoico (Aldrich) o Acido stearico (Carlo Erba) come deflocculanti, Etilcellulosa (EC, Fluka) come legante e Polietilenglicole (PEG 400, Merk) come plastificante. La procedura di preparazione degli inchiostri può essere suddivisa in tre fasi:

1. l'Etilcellulosa ed il deflocculante sono disciolti separatamente in Terpeneolo e MEK;
2. il deflocculante pre-disciolto viene aggiunto alla polvere ceramica in un mortaio d'agata; a questa sospensione viene aggiunta dopo qualche ora il legante e il sistema così composto lasciato riposare per due ore;
3. all'inchiostro viene quindi aggiunto il plastificante, lasciando a riposo per 24 h per dare la possibilità a tutti i componenti di interagire tra di loro e con la superficie della polvere, formando una struttura omogenea.

L'inchiostro preparato con questa procedura viene infine trasferito in un mulino a tre rulli (Exact) per rompere gli eventuali grumi presenti ed omogeneizzare il sistema. Il ciclo di macinazione impostato è riportato in Tabella 5.1.

Tabella 5.1 Ciclo di omogeneizzazione con il mulino a tre rulli.

Step	Gap roll₁-roll₂ (μm)	Gap roll₂-roll₃ (μm)	Milling time (min)
1	30	15	5
2	15	5	5
3	3	1	5
4	0	0	10

Sugli inchiostri è stata effettuata una caratterizzazione reologica e termica, per determinarne il comportamento in condizioni di moto e il più opportuno ciclo di debonding. I film spessi depositati su diversi supporti (Al_2O_3 , PZTN, Silicio,

nastri di PZTN) sono stati infine sinterizzati e caratterizzati al microscopio elettronico a scansione (SEM).

5.5 Tecniche di caratterizzazione [1]

Sono di seguito riportate le tecniche sperimentali impiegate durante questo lavoro di tesi e citate nel capitolo successivo relativo ai risultati.

5.5.1 Diffrazione di raggi X (XRD)

La diffrazione di raggi X permette di ottenere informazioni sulla struttura, la composizione e le dimensioni dei cristalliti nei materiali policristallini. Gli spettri di diffrazione dei raggi X della polvere di PZTN sono stati raccolti utilizzando un diffrattometro Rigaku modello Miniflex, che utilizza la radiazione $K\alpha$ del rame (0,154 nm). Un fascio di raggi catodici (elettroni) viene prodotto da una sorgente un filamento caldo posto tra due elettrodi metallici, fra i quali viene mantenuta un'elevata differenza di potenziale. Questa è in grado di accelerare gli elettroni dirigendoli verso l'anodo, nel nostro caso di rame. L'anodo emette i raggi X in un intervallo di lunghezza d'onda ed uno spettro strettamente dipendenti dalla tensione applicata e dal tipo di metallo. Poiché solo lo 0,1% della potenza erogata viene effettivamente utilizzata per la produzione di raggi X, mentre il restante 99,9% viene trasformata in calore, tutto il sistema viene mantenuto refrigerato per evitarne la fusione.

Per isolare una radiazione monocromatica dallo spettro ottenuto occorre introdurre un filtro, solitamente delle sottilissime lastre piane, dette finestre, in grado di assorbire particolari $\Delta\lambda$ e lasciare quindi passare solo determinate lunghezze d'onda (λ). Nel diffrattometro in esame viene utilizzato un filtro di Ni in grado di assorbire tutte le lunghezze d'onda tranne la radiazione $K\alpha$ del rame. La radiazione viene quindi collimata sul campione, utilizzando una serie di fenditure. Se il campione è un materiale cristallino si comporta come un reticolo di diffrazione nei confronti della radiazione incidente. Avendo i raggi X una λ dello stesso ordine di grandezza delle distanze fra gli atomi nel reticolo cristallino

(0,001÷10 nm), quando incidono sulla superficie del campione, interferiscono con il reticolo venendone diffratti (Fig. 5.4).

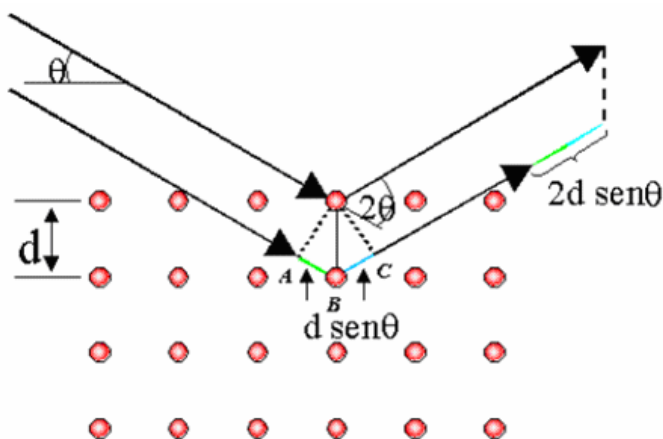


Figura 5.4 Geometria della diffrazione dei raggi X in un reticolo cristallino.

Si ha un'interferenza positiva, e quindi un segnale nello spettro, quando viene soddisfatta la relazione di Bragg (Eq. 1):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{Eq. 1})$$

dove θ è l'angolo di incidenza, uguale all'angolo di emissione della radiazione X sul piano reticolare, d è la distanza tra due piani cristallografici adiacenti, λ è la lunghezza d'onda della radiazione monocromatica incidente e n è un numero intero.

Dall'equazione di Bragg è possibile calcolare le distanze interplanari d che sono in stretta relazione con la geometria e le dimensioni della cella elementare. Le intensità delle radiazioni diffratte dipendono invece dalla localizzazione degli atomi nella cella elementare: tanto più il materiale è cristallino più intensi sono i picchi di diffrazione registrati.

Il porta-campione si trova all'interno di un goniometro motorizzato a due cerchi concentrici, dei quali quello interno è solidale con il porta-campione e quello esterno con il rivelatore. Il goniometro ruota fra due angoli prefissati: mantenendo quindi fissa la direzione del fascio, questa rotazione permette di far ruotare l'angolo di incidenza dei raggi X sul campione, mentre il rivelatore resta contemporaneamente collimato sull'eventuale fascio diffratto. Il rivelatore legge

l'intensità del fascio diffratto, che il registratore riporta in funzione dell'angolo θ di emergenza o 2θ di diffrazione, pari cioè alla somma dell'angolo di incidenza e di quello di emergenza, costruendo così un diffrattogramma o spettro dei raggi X.

5.5.2 Determinazione della superficie specifica

Per la determinazione delle aree superficiali specifiche è stato utilizzato l'apparecchio Sorpty 1750 della Carlo Erba, che impiega azoto come gas da adsorbire ed utilizza il modello matematico BET (Brunauer-Emmet-Teller) per calcolare la superficie specifica (in m^2/g). Il campione da analizzare, pesato esattamente, viene riscaldato a 200°C sotto vuoto per eliminare l'acqua e le eventuali impurità presenti sulla superficie. La misura della quantità di azoto adsorbito si effettua sul campione mantenuto a temperatura costante in un bagno di azoto liquido.

5.5.3 Granulometria

Per misurare la distribuzione granulometrica delle polveri di PZTN è stato utilizzato un sedimentografo Sedigraph 5100 ai raggi X (Micromeritics).

L'analisi si basa sulla velocità di sedimentazione di particelle ceramiche in sospensione nell'ipotesi che siano sferiche e che il loro tempo di sedimentazione sia funzione solo delle loro dimensioni (legge di Stokes). Nel caso di particelle sferiche soggette a sedimentazione con moto laminare ed a velocità costante questa legge regola infatti la relazione tra la velocità di caduta e le dimensioni (Eq. 2):

$$D^2 = \frac{18\nu\eta}{(\rho - \rho_0)g} \quad (\text{Eq. 2})$$

dove:

D = diametro delle particelle sferiche (cm);

ν = velocità di sedimentazione (cm/sec);

η = viscosità del fluido (in poise = $\text{g cm}^{-1} \text{sec}^{-1}$);

ρ = densità del materiale in fase di sedimentazione (g/cm^3);

ρ_0 = densità del fluido (g/cm^3);

g = accelerazione di gravità ($= 981 \text{ cm/sec}^2$).

Per la misura, la sospensione del ceramico di interesse viene mantenuta sotto agitazione mediante agitatore magnetico ed immessa nella cella di analisi mediante una pompa peristaltica, che provvede a mantenerla in continuo movimento prima della misura. Un fascio di raggi X a posizione fissa analizza la trasparenza della sospensione contenuta nella cella di analisi. Durante l'analisi la cella di misura viene mossa verso il basso a velocità costante cosicché il fascio di raggi X incontra (e quindi misura) dapprima la concentrazione delle particelle più grosse e poi via via quelle più fini. Questa analisi non presenta significative difficoltà strumentali, ma richiede una particolare attenzione nella preparazione della sospensione, che deve essere ben disaggregata. Per questo motivo, la sospensione acquosa di PZT viene addizionata di una minima quantità di disperdente (Calgon, un polifosfato di sodio) e trattata per 80 min in bagno ad ultrasuoni per garantire una dispersione adeguata.

5.5.4 Analisi termiche

Sotto il termine generale di “analisi termiche” vengono raggruppate tecniche analitiche che misurano la variazione di peso del campione o la quantità di calore svolto od assorbito in seguito a trasformazioni chimiche o fisiche, in funzione della temperatura. In questo lavoro di tesi sono state utilizzate la termogravimetria (TG) e la calorimetria a scansione differenziale (DSC); la loro combinazione ha permesso di determinare il comportamento in temperatura dei nastri in verde e degli inchiostri serigrafici, permettendo così la corretta definizione del ciclo di debonding. La DSC è stata inoltre utilizzata per determinare la temperatura di transizione vetrosa (T_g) di ciascun nastro.

Le analisi DSC e TG sono state condotte con un sistema d'analisi termica simultanea TG-DSC Netzsch STA 449, equipaggiata con un modulo di controllo Du Pont 1090 Thermal Analyser, in grado di sottoporre il campione ad un ciclo termico controllato e raccogliere ed analizzare i dati, evidenziando le correlazioni tra variazioni di massa ed effetti termici. La calorimetria differenziale a scansione

(DSC) misura il calore richiesto per mantenere alla stessa temperatura il campione ed un appropriato materiale di riferimento (di solito $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), determinando la variazione di entalpia legata al cambiamento di stato del campione. L'analisi DSC permette quindi di seguire la variazione di calore generata da reazioni chimiche o modificazioni strutturali (trasformazioni di fase, cristallizzazioni, amorfizzazioni, cambiamenti di stato, ecc.) del campione. I crogioli in allumina che contengono il campione ed il riferimento sono collegati a due termocoppie in opposizione e sottoposti allo stesso ciclo termico; variazioni di calore negative sono associate a trasformazioni esotermiche come cristallizzazione, adsorbimento chimico o fisico, mentre quelle positive indicano trasformazioni endotermiche come fusione, sublimazione, desorbimento.

L'apparecchiatura è dotata anche di una microbilancia per seguire le variazioni di peso del campione legate alle trasformazioni chimiche o fisiche indotte dal trattamento termico (decomposizione con liberazione di sostanze volatili, ossidazione, adsorbimento o desorbimento di gas, ecc.). L'asta della bilancia è dotata di un sistema di compensazione di peso elettromagnetico, che compensa continuamente e istantaneamente ogni variazioni di peso. Sull'asta è posizionato un trasduttore induttivo di spostamento collegato ad un ponte di Wheatston in uno stato elettricamente compensato: pertanto, le variazioni di peso del campione sono trasmesse attraverso piccoli movimenti dell'asta della bilancia al ponte di Wheatston, che reagisce con una variazione di resistenza che viene raccolta e, tramite un'interfaccia, trasmessa al computer. Il grafico ottenuto riporta in ascissa la temperatura (o il tempo del trattamento ad una definita temperatura) ed in ordinata il peso del campione (o la sua variazione percentuale), mentre su un secondo asse in ordinata viene riportata la variazione del flusso di calore. Le misure sono state condotte in aria, utilizzando circa 20 mg di campione e velocità di riscaldamento comprese tra 5 e 10 °C/min.

Determinazione della temperatura di transizione vetrosa dei nastri

Da un punto di vista termodinamico e meccanico, la temperatura di transizione vetrosa (T_g) è uno dei più importanti parametri per la caratterizzazione dei polimeri. Un polimero può essere amorfo o cristallino o, più comunemente,

contenere zone amorfe e cristalline. La T_g è legata alle zone amorfe del polimero: al di sotto della T_g il materiale ha le caratteristiche di un vetro mentre diventa gommoso al di sopra di essa. A livello molecolare la T_g è la temperatura alla quale si attiva il moto di brevi segmenti della catena polimerica, che sono invece immobili al di sotto della T_g .

La T_g può essere misurata anche attraverso altre tecniche (per esempio l'analisi dinamo-meccanica), nessuna delle quali però fornisce un valore univoco, in relazione alla natura cinetica piuttosto che termodinamica della transizione stessa. Infatti, essa dipende dalla velocità di riscaldamento, dalla storia termica del campione e da parametri molecolari che influenzano la mobilità della catena macromolecolare. Per la misura della T_g occorre quindi standardizzare il ciclo termico subito dal polimero durante l'analisi DSC, prevedendo un riscaldamento iniziale per cancellare la storia termica subita dal campione stesso. Generalmente un polimero semicristallino viene riscaldato ad una temperatura 10 °C superiore alla temperatura di fusione (T_f) raffreddato sotto la T_g per poi essere riscaldato nuovamente sopra la T_f .

Alla T_g si ha un aumento della capacità termica del sistema dovuto all'attivazione di ulteriori moti molecolari che si manifesta con un innalzamento della linea di base. Per determinare la T_g del polimero legante costituente il nastro è stato eseguito il seguente ciclo termico in flusso di N_2 :

- equilibratura a 25 °C;
- aumento in programmata di temperatura, 10 °C/min, fino a 110 °C (o 100°C) ;
- isoterma a 110 °C (o 100 °C) per 5 min;
- raffreddamento in programmata di temperatura, 5 °C/min, fino a 25°C;
- isoterma a 25 °C per 20 min;
- aumento in programmata di temperatura, 10 °C/min, fino a 110 °C (o 100°C).

5.5.5 Spettroscopia a plasma di argon accoppiato induttivamente (ICP)

La spettroscopia al plasma induttivamente accoppiato (ICP) è un metodo spettroscopico in emissione nel quale l'eccitazione degli atomi viene ottenuta impiegando una sorgente di energia termica ad elevata temperatura (plasma). Si definisce plasma una miscela gassosa conduttrice di elettricità contenente concentrazioni significative di cationi ed elettroni, ma in quantità tali che la carica netta si avvicina a zero. Nel plasma di argon, impiegato per le analisi in emissione, le principali specie conduttrici sono gli ioni argon e gli elettroni. Gli ioni argon, una volta formati nel plasma, sono in grado di assorbire da un alimentatore esterno la potenza sufficiente per mantenere la temperatura ad un livello elevato: infatti, mentre la temperatura di una fiamma tradizionale raggiunge valori massimi di circa 2700 °C, con il plasma si possono raggiungere temperature fino a circa 9700 °C, con un'atomizzazione più completa e minori problemi per quanto riguarda le interferenze chimiche. Inoltre, la sorgente al plasma presenta ulteriori vantaggi: l'atomizzazione avviene in ambiente chimicamente inerte e questo accresce la vita media dell'analita, impedendo la formazione di ossidi. Infine la temperatura della sezione trasversale del plasma è relativamente uniforme e quindi non si riscontrano fenomeni di auto-assorbimento o auto-inversione.

La soluzione da analizzare viene nebulizzata ed introdotta nel plasma, con l'eccitazione degli atomi e degli ioni e successiva emissione di fotoni; la radiazione emessa raggiunge l'ottica dello spettrometro mediante una fibra ottica ed successivamente dispersa nei suoi componenti spettrali. L'intensità della radiazione, proporzionale alla concentrazione dell'elemento presente nel campione, è elaborata sulla base di una serie di curve di calibrazione memorizzate nello strumento. Questa tecnica è stata utilizzata per seguire l'andamento nel tempo della lisciviazione dei cationi metallici dalla polvere di PZTN durante la preparazione delle sospensioni acquose per il colaggio.

5.5.6 Misura della densità in verde

La densità (ρ) dei campioni in verde è stata determinata misurando il volume geometrico (V) ed il peso (w) del campione, utilizzando un calibro o un micrometro per le dimensioni ed una bilancia analitica per il peso. Ogni parametro viene misurato cinque volte e ne viene calcolato il valore medio. La densità geometrica viene derivata dalla seguente formula (Eq. 3):

$$\rho = w_{\text{medio}} / V_{\text{medio}} \quad (\text{Eq. 3})$$

dove w_{medio} e V_{medio} , sono la media delle differenti misure di peso e di volume.

5.5.7 Misura della densità e della porosità nei campioni sinterizzati

La densità nei campioni sinterizzati è stata determinata utilizzando una bilancia di Archimede, ricavando cioè la densità apparente di un sistema di particelle consolidate attraverso una misura idrostatica. Il campione viene immerso in un becker riempito di acqua e posto su di una bilancia analitica. La densità si ricava dividendo il peso del campione per il suo volume che, sulla base del principio di Archimede, equivale alla differenza in peso tra il campione a secco e quello immerso in acqua distillata, moltiplicato per la densità di quest'ultima (1 g/cm^3). Se si effettua la misura prima che il liquido abbia avuto il tempo di penetrare nei pori aperti si parla di misura della densità del bulk, mentre effettuando la misura lasciando al liquido il tempo di penetrare nei pori si determina la cosiddetta densità apparente. La densità di bulk è sempre inferiore alla densità apparente, in quanto il volume del bulk è superiore a quello apparente. Nel corso di questa tesi di dottorato, per i campioni sinterizzati è stata determinata la densità di bulk (ρ_b).

La porosità totale (%) del campione è stata determinata utilizzando la seguente equazione (Eq. 4):

$$\text{Porosità}_{\text{tot}} (\%) = 1 - (\rho_b / \rho_t) 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

dove ρ_t è la densità teorica del materiale.

5.5.8 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

La microscopia elettronica a scansione fornisce informazioni sulla morfologia e sulle proprietà di superfici e degli strati sottostanti di campioni solidi, con una risoluzione media di $2 \div 5$ nm (riferita al segnale generato dagli elettroni secondari). Il microscopio elettronico è essenzialmente composto da una sorgente di conveniente intensità e da un dispositivo che imprime forti accelerazioni al fascio di elettroni emesso, sottoponendoli ad un'elevata tensione in un range compreso fra 20 e 100.000 V. Il fascio di elettroni, accelerato e debitamente collimato, incide sul campione e viene raccolto su un particolare obiettivo, formando dopo amplificazione l'immagine, il tutto operando sotto un livello elevato di vuoto, assicurato da un sistema di pompe (Fig. 5.5). Le sorgenti impiegate in microscopia elettronica sono principalmente tre: catodi di W, LaB₆ o ad emissione di campo. Il SEM permette di ottenere un'ampia gamma d'ingrandimenti compresi fra 15x e 500.000x, con una profondità di campo (differenza tra la massima e la minima distanza di focalizzazione) adeguata alla messa a fuoco di superfici con elevate variazioni topografiche.

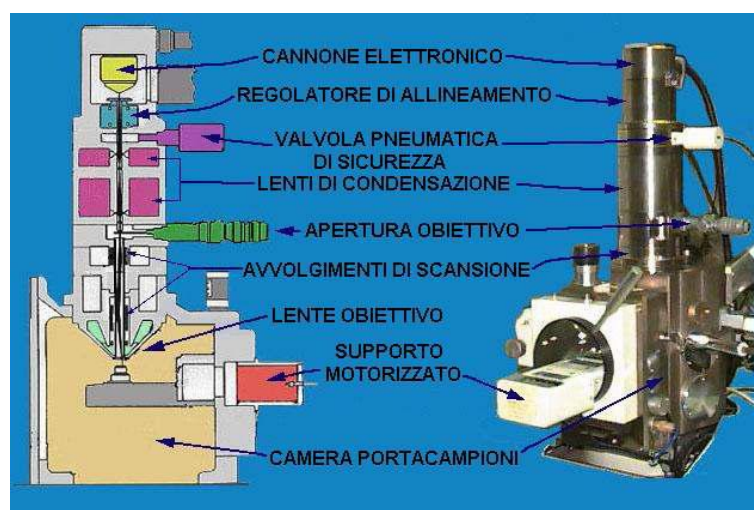


Figura 5.5 Rappresentazione schematica di un SEM.

Una parte degli elettroni che colpiscono la superficie del materiale (elettroni primari) conservano la loro energia e vengono riflessi, mentre gli altri perdono la loro energia trasferendola agli elettroni del materiale. Gli elettroni

incidenti che hanno un'energia sufficiente ionizzano i livelli energetici più esterni degli atomi del materiale che, emettendo un fotone, producono raggi X. I raggi X prodotti possiedono energie caratteristiche degli atomi di origine e possono quindi essere sfruttati per ottenere, mediante un trasduttore, informazioni sulla composizione chimica del campione, sotto forma di uno spettro che riporta i picchi relativi ai differenti elementi. L'intensità del picco di un elemento è direttamente proporzionale alla concentrazione dello stesso, è quindi possibile un'analisi quantitativa confrontando l'intensità del segnale acquisito con quella di un campione standard.

Quando una superficie è investita da elettroni ad elevata energia, vengono prodotti diversi tipi di segnali; nella microscopia elettronica a scansione sono di interesse principalmente i segnali relativi agli elettroni secondari ed a quelli retrodiffusi. Gli elettroni secondari (segnale SE) sono definiti convenzionalmente come gli elettroni uscenti dal campione con energia ≤ 50 eV; essi provengono da una profondità di superficie di pochi nm e scaturiscono dall'interazione del fascio primario con gli elettroni di valenza del campione. Gli SE forniscono informazioni sulla topografia delle superfici e sulla presenza e distribuzione di campi magnetici o elettrici.

Gli elettroni retrodiffusi (segnale BSE, Back-Scattered Electron), sono elettroni con energia > 50 eV, che derivano principalmente dalle interazioni singole o multiple, elastiche e non, del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione. I BSE forniscono informazioni sul numero atomico medio della zona di provenienza (spessore di qualche μm) e sulla topografia.

Per campioni non conduttori, è necessario rivestire la superficie del campione di un sottile film metallico, prodotto per sputtering o per evaporazione sotto vuoto, per evitare accumuli di carica che impediscono l'acquisizione di immagini.

In questo lavoro di tesi è stato impiegato un microscopio SEM Leica Cambridge Stereoscan 438VP, dotato di microsonda a dispersione di energia (EDS) Inca Energy 300 Oxford Instruments. Per le analisi micrografiche i campioni sono stati ricoperti d'oro mediante sputtering.

La sonda EDS è essenzialmente uguale nel principio di funzionamento al SEM, al quale può essere accoppiata per utilizzare i raggi X emessi dal campione. Il vantaggio più rilevante delle microsonde EDS consiste nella velocità e nella simultaneità di raccolta di tutto lo spettro, mentre uno svantaggio difficilmente eliminabile risiede nella sua sensibilità: infatti, oltre ai segnali provenienti dal punto d'impatto del fascio primario, influiscono anche quelli generati indirettamente da zone circostanti al punto interessato.

5.5.9 Spettroscopia elettroacustica

La misura del potenziale zeta fornisce informazioni sulle caratteristiche fisiche e chimiche delle particelle in sospensione. Una particella superficialmente carica provoca un aumento della concentrazione di controioni (ioni di carica opposta a quella della particella) vicino alla superficie. Lo strato di liquido che circonda la particella può essere suddiviso in due zone: una interna, detta strato di Stern, dove gli ioni sono fortemente legati alla particella, ed una esterna, detta strato diffuso, dove le interazioni sono più deboli. Le due zone costituiscono un doppio strato elettrico intorno a ciascuna particella. All'interno dello strato diffuso è possibile individuare un confine teorico entro il quale ioni e particelle formano entità stabili; quando la particella si muove, gli ioni all'interno di questa regione si muovono con essa, al contrario di quelli al di fuori. Questo confine è chiamato "slipping plane" (Fig. 5.6) ed il potenziale in corrispondenza è conosciuto come potenziale zeta (ζ).

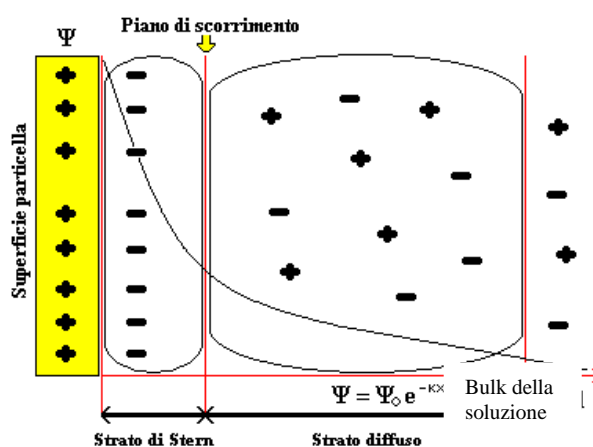


Figura 5.6 Rappresentazione schematica del doppio strato elettrico.

La stabilità delle dispersioni è fortemente influenzata dalla carica superficiale, quindi se si applica un campo elettrico al mezzo liquido le particelle colloidali si muoveranno verso il polo di carica opposta (elettroforesi). La direzione dello spostamento indica il segno della carica sulla superficie, mentre la velocità con cui si muovono le particelle è proporzionale alla grandezza della carica. Quindi, misurando sia la velocità che la direzione dello spostamento in un campo elettrico noto, è possibile calcolare la mobilità elettroforetica e, da essa, il potenziale zeta del sistema. Un valore elevato di potenziale zeta (più positivo di +30 mV o più negativo di -30 mV) è indice di stabilità, mentre un valore basso (compreso tra -30 e +30 mV) indica la possibilità di formazione di aggregati, con una conseguente instabilità colloidale [2].

La maggior parte dei processi ceramici prevede uno stadio nel quale le polveri ceramiche sono disperse in un liquido; la conoscenza delle caratteristiche superficiali delle polveri, cioè del tipo e dell'entità delle cariche, è fondamentale per la preparazione di sistemi stabili, in quanto da queste informazioni è possibile selezionare gli additivi migliori per stabilizzare le sospensioni. Utilizzando la spettroscopia elettroacustica è possibile valutare l'entità ed il tipo di carica superficiale, misurando il potenziale zeta in funzione del pH o di particolari specie chimiche aggiunte alla sospensione. Questa tecnica consente inoltre di ottenere la distribuzione delle dimensioni delle particelle ceramiche in sospensione. Le misure elettroacustiche sono state eseguite utilizzando un Acustosizer II (Colloids Dynamics).

5.5.10 Misure reologiche

Le misure reologiche sono state condotte utilizzando un reometro Bohlin C-VOR 120, con sistema di misura a piatti paralleli lisci o zigrinati rispettivamente di 20 e 25 mm di diametro. Le curve di flusso vengono ricavate imponendo allo strumento di agire sul fluido con gradini successivi di sforzo crescente; la durata di ogni stadio è determinata dal raggiungimento di uno stato stazionario di shear rate; se questo stato non si realizza entro 60 (o 90) sec

dall'applicazione del valore di sforzo, viene considerato l'ultimo valore di shear rate misurato. A questo punto, disponendo del valore di sforzo imposto e della velocità di deformazione misurata, è possibile calcolare per ogni gradino il valore di viscosità del fluido, tracciando la curva della viscosità in funzione dello sforzo o della shear rate.

Reologia delle paste serigrafiche

Benché le analisi reologiche rappresentano il principale strumento di studio delle paste serigrafiche, le analisi si limitano di solito alla sola determinazione della curva di flusso secondo il ben noto grafico riportato in figura 5.7. Il grafico rappresenta le variazioni di viscosità a cui è soggetto un inchiostro serigrafico durante il processo di stampa.

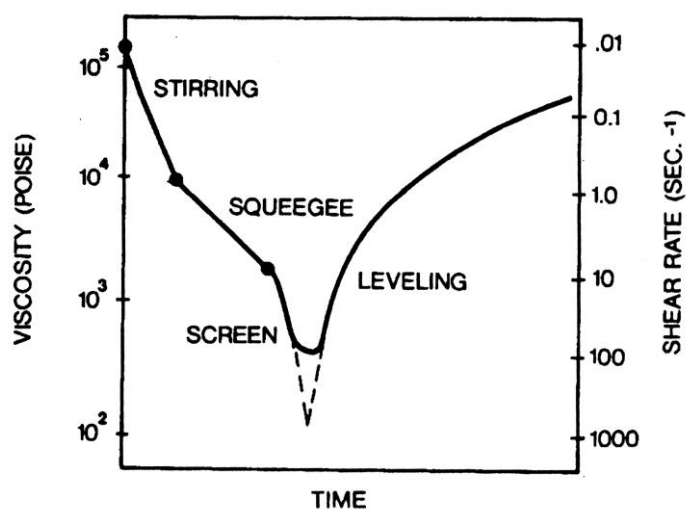


Figura 5.7 Grafico rappresentante le variazioni di viscosità a cui è soggetta l'inchiostro serigrafico durante il processo di stampa [3].

La figura dà un'indicazione delle velocità (shear rate) a cui è soggetto un inchiostro serigrafico. Prima della deposizione l'inchiostro a riposo presenta un alto valore di viscosità che è ridotto dal mescolamento che precede il trasferimento sul retino (stirring). L'inchiostro viene poi trascinato dalla racla lungo il retino (squeegee) e successivamente forzato attraverso le maglie aperte

con dinamiche assimilabili ad un'estrusione (screen). All'arrivo sul substrato la viscosità del sistema comincia ad aumentare man mano che il materiale recupera la sua struttura [3]. E' in base a queste considerazioni che le analisi reologiche riportate in letteratura prevedono curve di flusso nel range di shear rate $0.1-100 \text{ s}^{-1}$ in modo da valutare la viscosità del sistema per valori che simulino il processo di stampa. In un processo caratterizzato da tanti passaggi diversi tuttavia, l'analisi reologica non può essere confinata ad una mera valutazione dei valori di viscosità relativi a predefiniti valori di shear strain (curva di flusso), ma vanno valutati anche altri parametri che influiscono nella risoluzione di stampa. In particolare la caratterizzazione completa dell'inchiostro serigrafico deve prevedere l'analisi di: tixotropia (per valutare il recupero dell'inchiostro durante il livellamento), limite di scorrimento (che influenza la risoluzione di stampa) e moduli viscoelastici (indice dell'elasticità del sistema).

5.5.11 Prove di sedimentazione

Le prove di sedimentazione, basate sull'equazione di Stokes, sono una delle tecniche più utilizzate per determinare il livello di deflocculazione di un sistema ceramico disperso. Nel presente lavoro di tesi di dottorato, queste prove sono state utilizzate per verificare l'effetto disperdente dei differenti tensioattivi nelle sospensioni acquose, scegliendo quello maggiormente idoneo. Sono state effettuate ponendo le varie sospensioni in cilindri graduati, misurando le velocità con le quali le particelle ceramiche si depositano sul fondo. La compattezza e l'altezza del sedimento, verificate qualitativamente e quantitativamente dall'operatore, indicano il livello di deflocculazione: una bassa velocità di sedimentazione e l'assenza di un liquido surnatante limpido sono indici di una buona stabilità della sospensione. Le sospensioni per le prove di sedimentazione sono state preparate all'1 % (v/v) in polvere ceramica e miscelate mediante ball milling all'interno di bottiglie in PET, utilizzando sfere di zirconia di vario diametro come corpi macinanti. Le sospensioni ottenute dopo una macinazione di circa 24 h in un giragiare, sono trasferite in cilindri graduati dove viene misurata nel tempo la separazione di fase indotta dai fenomeni di sedimentazione.

5.5.12 Misure di porosimetria

La porosità di un materiale è definita come il rapporto tra il volume dei suoi spazi vuoti ed il volume totale del manufatto considerato. Se la porosità è sotto forma di pori aperti, cioè interconnessi ed in comunicazione con la superficie, il materiale è permeabile ai fluidi e la forma e la dimensione dei pori influenzano la capacità di adsorbire o desorbire molecole dall'esterno.

La misura della grandezza dei pori mediante penetrazione di Hg si basa sul comportamento nei capillari di liquidi non bagnanti. L'affinità di un liquido rispetto ad una superficie solida viene normalmente definita con il termine di bagnabilità. Se un liquido si estende spontaneamente su una superficie solida, si dice che esso bagna la superficie; se invece esso rimane stazionario a forma di goccia ed appare sferico, si dice che non bagna. Una misura della bagnabilità è rappresentata dall'angolo di contatto formato alla giunzione di un solido ed un liquido in un particolare ambiente (Fig. 5.8). In generale, se l'angolo di contatto θ è compreso tra 0 e 90° il sistema bagna la superficie, se invece è compreso tra 90° e 180° il sistema non bagna la superficie. Un liquido totalmente bagnante presenta un valore di $\theta = 0^\circ$, mentre per uno totalmente non bagnante l'angolo è di 180° .

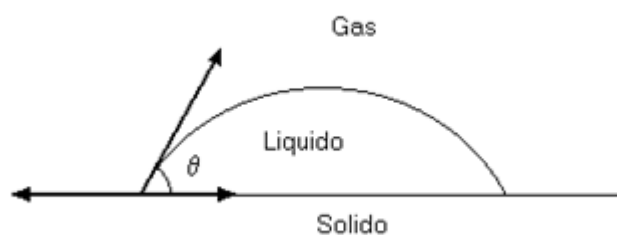


Figura 5.8 Rappresentazione dell'angolo di contatto.

A causa della sua tensione superficiale, un liquido non riesce a penetrare in un poro di piccole dimensioni se l'angolo di contatto che forma con il materiale poroso è maggiore di 90° ; questa forza può essere vinta applicando una pressione esterna di entità inversamente proporzionale al raggio del poro. Se questi è di

sezione circolare, l'equazione che correla il raggio del poro con la pressione necessaria per realizzare la penetrazione del liquido è infatti (Eq. 5):

$$P = -\frac{2\gamma}{r} \cos\theta \quad (\text{Eq. 5})$$

dove:

P = pressione assoluta applicata (Kg/cm^2);

γ = tensione superficiale del liquido (mercurio);

r = raggio del poro in \AA ;

θ = angolo di contatto o di bagnabilità;

Per liquidi non bagnanti come il Hg, ossia per valori di $\theta > 90^\circ$, $\cos\theta$ assume un valore negativo e quindi risulta positiva la pressione che si deve applicare sul Hg per farlo penetrare nei pori. Assumendo per il Hg un angolo di contatto pari a 141.3° e supponendo di avere pori di forma cilindrica, si ottiene la seguente relazione tra raggio dei pori e la pressione (Eq 6):

$$r = \frac{75000}{P} \quad (\text{Eq. 6})$$

Tramite questa equazione quindi, nota la pressione necessaria a far entrare il mercurio in un poro, è possibile derivarne il diametro. Questa relazione ha naturalmente valore rigoroso solo per pori con sezioni circolari, e presuppone un ben determinato valore di angolo di contatto. Per misure porosimetriche accurate, il valore dell'angolo di contatto deve essere preventivamente misurato. La tecnica sperimentale prevede una fase di messa in vuoto della cella contenente il campione, che viene poi riempita con Hg, mediante l'applicazione progressiva di una pressione. La misura del volume di mercurio intruso, connessa alle pressioni necessarie permettono di ricavare il volume di porosità aperta e la sua distribuzione dimensionale. In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati due diversi porosimetri (Pascal 140 e 240, Thermo Finnigan), in grado di applicare un range di pressioni adeguate alla misure di porosità sia nanometriche che macrometriche.

5.5.13 Misure elettriche

Tutte le costanti piezoelettriche e dielettriche sono state misurate utilizzando un analizzatore di impedenza HP4194A (Hewlett Packard) ed operando nell'intervallo di frequenza compreso fra 100 Hz e 40 MHz. Lo strumento fornisce il logaritmo del modulo di impedenza elettrica Z_e al variare della frequenza applicata, operando secondo il metodo di risonanza-antirisonanza [4]. Sulla base della frequenza di risonanza-antirisonanza e delle caratteristiche geometriche del campione, vengono ricavate le costanti elastiche, elettriche e piezoelettriche del campione in esame. La costante d_{33} viene direttamente misurata utilizzando lo strumento S5865 d_{33} -METER (Sinocera), che registra la differenza di potenziale sviluppata agli elettrodi, impartendo al campione una opportuna vibrazione meccanica.

Misure di forza e di spostamento

Il metodo interferometrico è largamente utilizzato per misurare gli spostamenti indotti dall'applicazione di un campo elettrico su attuatori piezoelettrici. Questa tecnica garantisce precisioni molto elevate (fino a pochi nm) ed è applicabile ad una vasta gamma di campioni. In questa tesi di dottorato è stata utilizzata per misurare lo spostamento di un attuatore di tipo bending a gradiente di porosità. Nel sistema di misura, un raggio laser attraversava un PBS (Phase Beam Splitter) che lo divide in due fasci distinti: il primo colpisce uno specchio fisso di riferimento ed è riflesso verso il ricevitore, mentre il secondo colpisce uno specchietto orientabile, che lo devia verso uno specchio applicato sul campione piezoelettrico in esame, che a sua volta riflette il raggio laser rinviandolo verso il ricevitore (Fig. 5.9). La differenza di fase fra i due fasci che arrivavano al ricevitore è funzione dello spostamento dello specchio posto sull'attuatore piezoelettrico e, di conseguenza, dello spostamento del campione stesso.

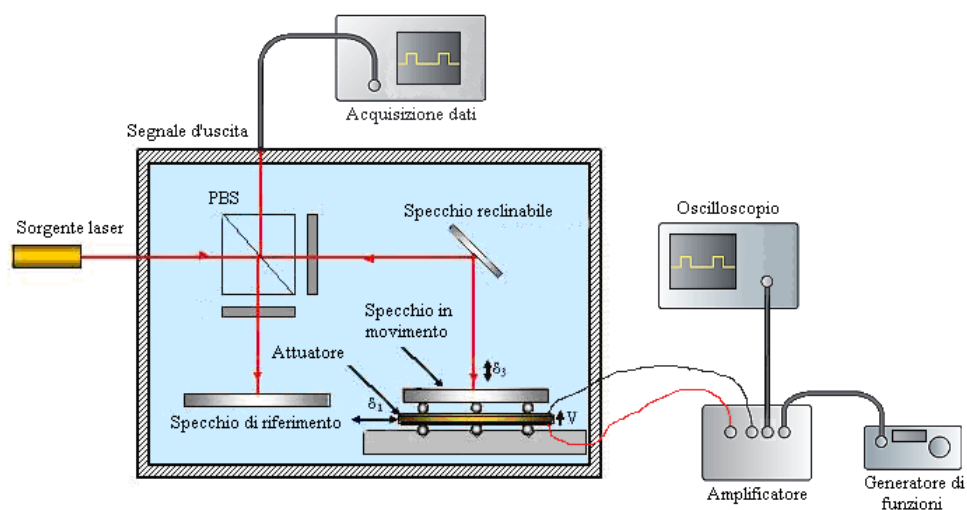


Figura 5.9 Schema del sistema di misura dello spostamento.

Bibliografia

-
- [1] H.H. Bauer, G.D. Christian and J.E. O'Reilly, *Analisi Strumentale*, Ed. Piccin (Padova), (1985) Capitoli 11, 14, 15, 17.
 - [2] P. A. Webb and C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Co., Norcross (USA), 1997, Chap. 7.
 - [3] R.E Trease and R.L. Dietz, *Rheology of Pastes in Thick-film Printing*, Solid State Tech. **39** (1972) 38-43.
 - [4] Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), *Standard on Piezoelectricity*. IEEE/ANSI Std 176, New York (USA), 1978.

CAPITOLO 6

RISULTATI E DISCUSSIONE

6.1 Introduzione

In questo capitolo sono esposti e discussi i risultati sperimentali ottenuti nell'ambito di questa di tesi di dottorato. La prima parte del lavoro è dedicata ai risultati ottenuti mediante il processo di colaggio su nastro, mentre la seconda parte è focalizzata sui risultati ottenuti mediante serigrafia.

Il lavoro svolto sul processo di nastro casting verrà sviluppato secondo i seguenti punti:

- Messa a punto della formulazione della sospensione in solvente organico sia della sola polvere ceramica che in presenza di un contenuto variabile di porizzante;
- ottimizzazione dei successivi stadi del processo di colaggio (laminazione, trattamento termico di debonding e sinterizzazione) per la realizzazione di un multilaminato ceramico piezoelettrico a gradiente di porosità;
- caratterizzazione elettrica dei manufatti così ottenuti;
- analisi dei parametri produttivi e dei componenti necessari per produrre nastri in ambiente acquoso per rendere il processo più eco-compatibile e facilmente scalabile su scala industriale.

Per quanto riguarda il processo serigrafico, verrà presentato uno studio preliminare sulla possibilità di ottenere deposizioni multistrato di ceramici piezoelettrici su differenti supporti (nastro in verde, allumina, silicio, ecc.). Le difficoltà di processo riscontrate nell'integrazione del piezoelettrico su diversi supporti e nella riduzione dello spessore dei films non ha permesso la realizzazione di strati a gradiente di porosità nell'ambito temporale di questo dottorato. Il lavoro è stato focalizzato su:

- messa a punto di formulazioni di inchiostri serigrafici adattabili al substrato utilizzato per le deposizioni;
- deposizione di singoli e multistrati su allumina, piombo zirconato titanato drogato con niobio (PZTN) sinterizzato, silicio, nastri in verde di PZTN;
- studio dei trattamenti termici (debonding e sinterizzazione) per la produzione dei films.

In entrambi i processi è stato utilizzato come materiale piezoelettrico il PZTN, $(\text{Pb}_{0.988}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.976}\text{Nb}_{0.024}\text{O}_3)$, sintetizzato mediante reazione allo stato solido; sulla base della letteratura, questa composizione appariva la più promettente per le applicazioni nel settore ultrasonico [1].

6.2 Produzione di multilaminati piezoelettrici mediante colaggio su nastro

Come già illustrato nel capitolo 3, il colaggio su nastro rappresenta la principale tecnica per l'ottenimento di laminati e la realizzazione in continuo di manufatti di grande superficie e con spessori da 50 μm a 1.5 mm, difficili da ottenere per pressatura. I nastri (tapes) in verde, cioè ottenuti dopo evaporazione del solvente, devono essere impilati uno sull'altro per ottenere il sistema a strati di interesse. La produzione di un multilaminato prevede quindi la punzonatura (taglio) dei singoli strati, seguita dal processo di laminazione (o termocompressione), e porta al manufatto finale dopo i trattamenti termici di "debonding" (eliminazione degli additivi organici) e sinterizzazione (Fig. 6.1).

La realizzazione di multilaminati mediante nastro casting prevede quindi la messa a punto delle seguenti fasi:

1. sospensione adatta al colaggio;
2. laminazione (termocompressione);
3. trattamento termico di debonding;
4. sinterizzazione.

6.2.1 Ottimizzazione della sospensione senza porizzante

L'ottimizzazione della formulazione della sospensione è fondamentale per la buona riuscita del laminato finale. Per questo motivo è stata messa a punto la formulazione della sospensione in solvente organico dapprima per la sola polvere di PZTN, poi delle sospensioni a contenuto diverso di agente porizzante, verificando l'influenza del rapporto tra i volumi di leganti e plastificanti, della proporzione tra i due plastificanti, del tempo di macinazione e dell'effetto del disperdente sull'integrità del nastro in verde. Quest'ultima è infatti determinante per ottenere un laminato in verde plastico ed omogeneo che porti dopo i

successivi processi di “debonding” e sinterizzazione ad un materiale perfettamente planare e privo di difetti.

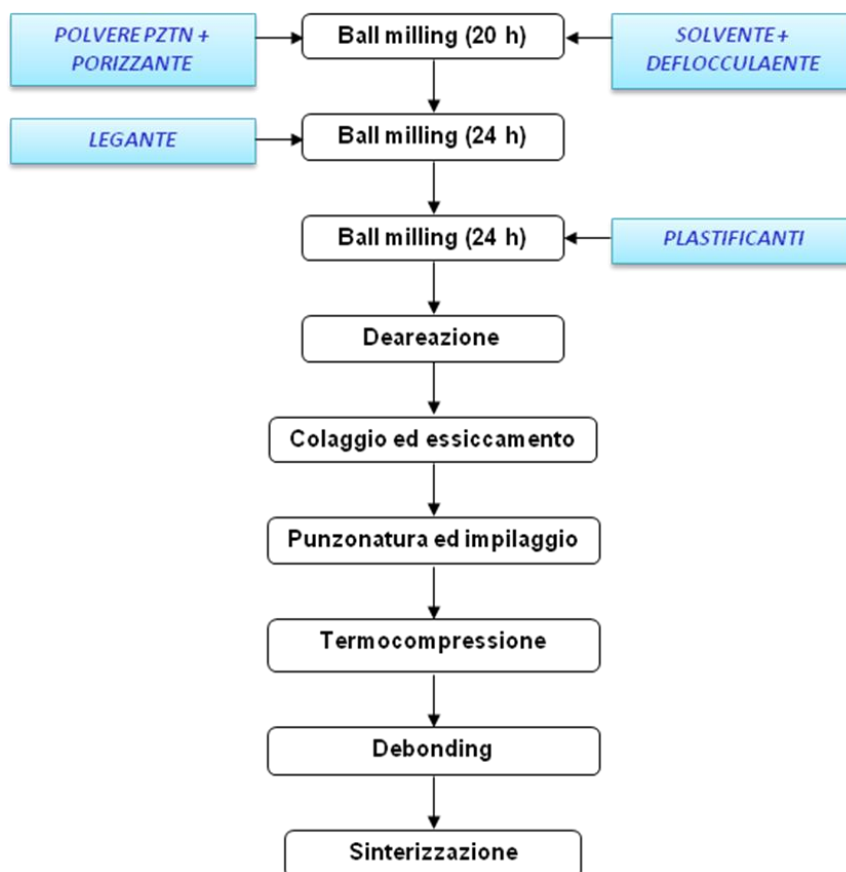


Figura 6.1 Schema del processo per la produzione di un multilaminato.

6.2.1.1 Scelta dei materiali componenti la sospensione

Polvere ceramica

Dopo la rimozione degli organici ed il consolidamento finale, le polveri sono l'unico componente del sistema rimasto e definiscono assieme alla porosità le proprietà del prodotto finale. I parametri più importanti per descrivere il comportamento delle polveri sono il diametro medio, la distribuzione

granulometrica, l'area superficiale e la forma delle particelle che la compongono, nonché la presenza di impurità e la densità.

La polvere di PZTN, è stata ottenuta per miscelazione meccanica degli ossidi precursori e successiva calcinazione a 850°C per 4h; dopo calcinazione, il diffrattogramma dei raggi X (XRD) presenta la presenza di una fase perovskitica, di tracce di PbO non reagito e PbTiO₃ (come fase intermedia) (Fig. 6.3). Pur non ottenendosi in queste condizioni la fase perovskitica pura, una più alta temperatura di calcinazione porterebbe all'ingrossamento delle particelle e alla formazione di aggregati duri compromettendo l'omogeneità microstrutturale del sinterizzato finale, con conseguenti sue scarse prestazioni. Studi precedenti [1] hanno quindi suggerito di utilizzare polveri con un grado di conversione perovskitica inferiore, affidando la completa conversione al successivo stadio termico di sinterizzazione.

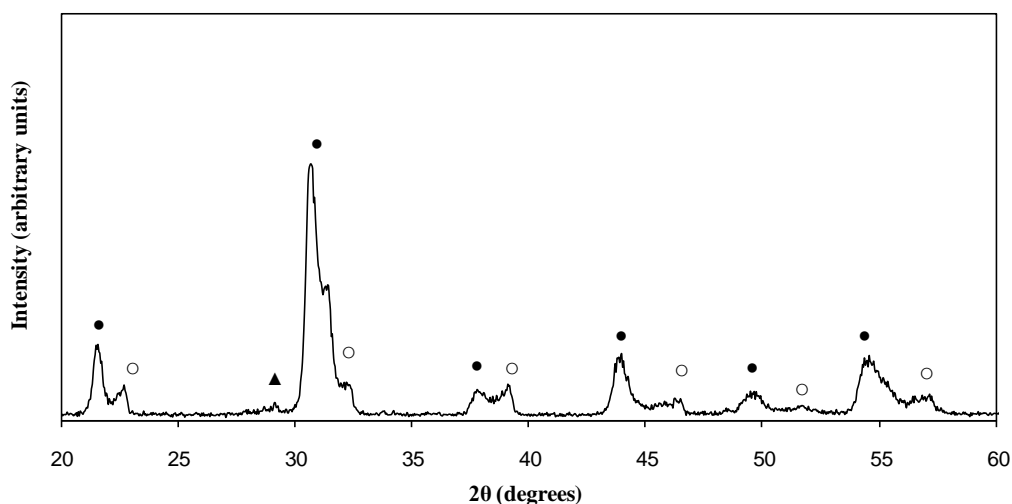


Figura 6.2 Diffrattogramma RX della polvere PZTN calcinata a 850°C per 4 h: ● Fase perovskitica JCPDF 33-783; ○ PbTiO₃ tetragonale JCPDF 6-0452 ▲ PbO ortorombico JCPDF 5-0570.

Infine uno stadio di macinazione ad umido della polvere calcinata consente di ottenere controllate dimensioni delle particelle. Precedenti studi di letteratura [2] hanno infatti evidenziato la relazione tra tempi di macinazione e dimensione

media delle particelle nella produzione di polveri di PZT. Sulla base di quanto lì riportato, in questo lavoro sono stati utilizzati tempi di macinazione pari a 120 ore, necessari ad ottenere una dimensione media delle particelle di 0.6 micron (Fig. 6.3), e superficie specifica pari a $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$.

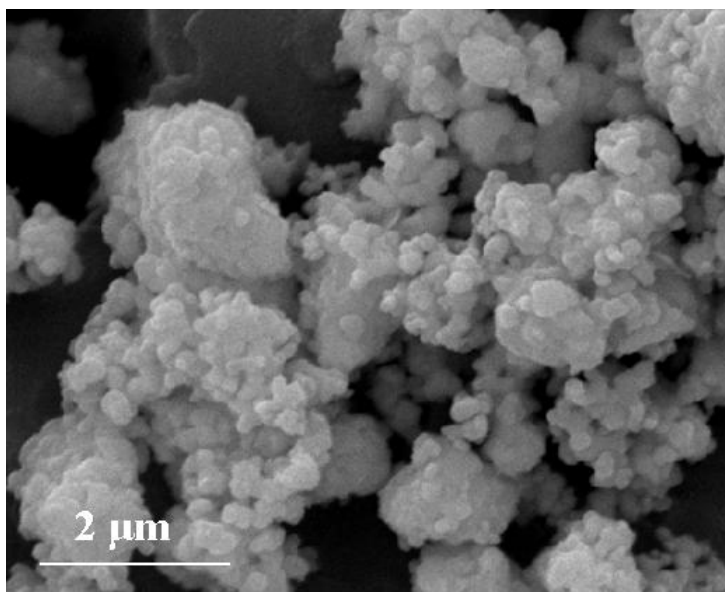


Figura 6.3 Micrografia SEM: morfologia della polvere di PZTN.

Solvente

Come già illustrato in precedenza, il processo di colaggio su nastro si realizza utilizzando come solvente sia acqua che sostanze organiche. Nella prima fase del lavoro di dottorato è stata utilizzata la miscela azeotropica MEK-EtOH (64-34 v/v%) i cui principali vantaggi sono:

- elevata capacità solvente verso una vasta gamma di additivi utilizzati nella preparazione per il colaggio;
- moderata tossicità
- basso costo;
- ottima riproducibilità delle caratteristiche reologiche delle sospensioni;
- nessuna lisciviazione di cationi metallici dalla polvere piezoelettrica durante la miscelazione della sospensione via ball milling [3].

Deflocculante

I diversi ruoli del deflocculante all'interno di una sospensione sono già stati descritti nel capitolo 3 e possono essere così riassunti:

- separazione delle particelle primarie, in modo che il legante possa rivestirle individualmente;
- aumento del carico di solido nella sospensione senza che si verifichi un incremento consistente della viscosità del sistema solvente/polvere,;
- diminuzione della quantità di solvente necessario per disperdere la polvere, così da rendere il processo più economico e l'essiccamento più veloce.

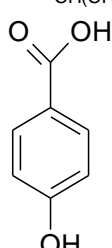
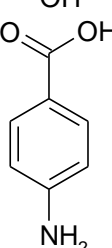
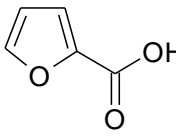
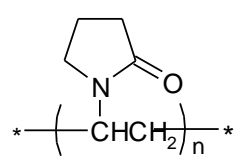
Le prove di sedimentazione sono una delle tecniche più utilizzate per determinare il livello di deflocculazione di un sistema ceramico disperso [4]. Si effettuano ponendo le sospensioni in cilindri graduati ed osservando la velocità con cui le particelle ceramiche si depositano sul fondo. La compattezza e l'altezza del sedimento evidenziano il livello di flocculazione.

In questo modo, sono stati studiati 6 diversi deflocculanti preparando sospensioni di PZTN all'1 vol% in MEK-EtOH ed aggiungendo una quantità di deflocculante pari all'1.3% in peso rispetto la polvere, sulla base di quanto riportato in letteratura per un sistema analogo [4]. L'andamento della flocculazione/sedimentazione è stato seguito misurando l'altezza del surnatante o del sedimentato in funzione del tempo. La formulazione delle sospensioni preparate è riportata in Tabella 6.1, mentre nella Tabella 6.2 sono riportate le caratteristiche delle 6 sospensioni preparate utilizzando i diversi deflocculanti.

Tabella 6.1 Formulazione sospensioni senza deflocculante.

Componenti		peso g	V (ml)	%v/v	%p/p
<i>Polvere</i>	<i>PZTN ($d=8.006 \text{ g/cm}^3$)</i>	2.4	0.3	1	7.90
<i>Solvente</i>	<i>Mek-EtOH ($d=0.8 \text{ g/cm}^3$)</i>	23.76	29.7	99	92.10

Tabella 6.2 Deflocculanti utilizzati nelle prove di sedimentazione.

Deflocculanti	Struttura chimica	peso (g)	V (ml)	%v/v su polvere	wt _d /m ² _p
Glicerina Trioleata (GTO) (<i>d</i> =0.981 g/cm ³)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_2 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH} \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_2 \end{array}$	0.0300	0.031	9.25	3.9E-03
Acido 4-idrossibenzoico (<i>d</i> =1.4 g/cm ³)		0.0312	0.022	6.92	4.1E-03
Acido 4-amminobenzoico (<i>d</i> =1.375 g/cm ³)		0.0313	0.023	7.05	4.1E-03
Acido furoico (<i>d</i> =0.9 g/cm ³)		0.0307	0.034	10.21	4.0E-03
Polivinilpirolidone PVP K15 (<i>d</i> =0.5 g/cm ³)		0.0319	0.064	17.54	4.2E-03
Acido Laurico (<i>d</i> =0.83 g/cm ³)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{COOH}$	0.0307	0.037	10.98	4.0E-03

I deflocculanti privi di efficacia (acido laurico, acido idrossibenzoico e GTO) portano alla formazione di grossi flocculi con una sedimentazione praticamente istantanea. Viceversa per gli altri deflocculanti (acido furoico, PVP e acido amminobenzoico) si ha la formazione di flocculi fini, con una sedimentazione molto più lenta e la formazione di un surnatante torbido, che rimaneva tale anche dopo 50 h (Fig. 6.4).

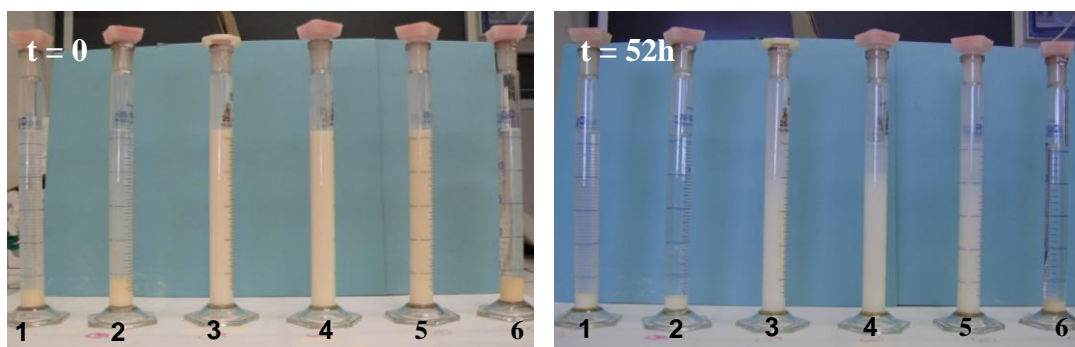


Figura 6.4 Prove di sedimentazione al tempo zero e dopo 52 ore. Le sospensioni contengono GTO (1), ac idrossibenzoico (2), ac. amminobenzoico (3), ac. furoico (4), PVP (5), ac. laurico.

In figura 6.5 si riporta il confronto delle curve di sedimentazione per i diversi tipi di deflocculanti, ricavate considerando il rapporto tra l'altezza del sedimento al tempo t e l'altezza della sospensione al tempo zero (H_0). I migliori deflocculanti per il sistema PZTN-MEK-EtOH risultano essere acido furoico, PVP e acido amminobenzoico, deflocculanti tipicamente elettrostatici. La stabilizzazione di sospensioni PZTN in MEK-EtOH, solvente con un valore di costante dielettrica discretamente alto (20-25), potrebbe quindi avvenire tramite questo tipo di meccanismo. Tuttavia se da una parte i deflocculanti sterici (come il GTO) hanno una scarsa efficacia, dall'altra non tutti i deflocculanti elettrostatici espletano la loro funzione. I migliori sembrano infatti essere quelli eterociclici o comunque con un certo carattere spiccatamente basico (nella definizione acido – base di Bronsted-Lewis). Questo comportamento può essere attribuito alla superficie particolarmente acida del PZT che interagisce preferenzialmente con siti basici.

Tuttavia prove di colaggio su nastro effettuate utilizzando l'Acido furoico o l'Acido aminobenzoico (Tabella 6.5, colate 22 e 23) non hanno portato a nastri in verde con buone caratteristiche (separazione di fase, cricche, ecc.). Il principale componente delle sospensioni da colaggio oltre la polvere ceramica è il legante. Quest'ultimo tuttavia non viene preso in considerazione durante le prove di sedimentazione per non complicare il sistema. Probabilmente il legante (Polivinil butirrale o PVB) tende a interagire con i deflocculanti elettrostatici attraverso

legami a idrogeno che destabilizzano il sistema. In questo modo il deflocculante non agisce più sulla polvere ma bensì si lega al legante rendendolo meno disponibile a formare il network polimerico senza disperdere efficacemente la polvere.

Esperienze pregresse indicano tuttavia per sistemi affini, il GTO come agente deflocculante più idoneo per ottenere nastri omogenei senza difetti da sospensioni organiche ad alto carico in solido. Questo dato in apparente antitesi con i risultati qui riportati è stato ipotizzato essere conseguenza di un'interazione sinergica del GTO (deflocculante puramente sterico) con il PVB polimero anch'esso con effetto deflocculante ma utilizzato nei nastri per il suo potere legante.

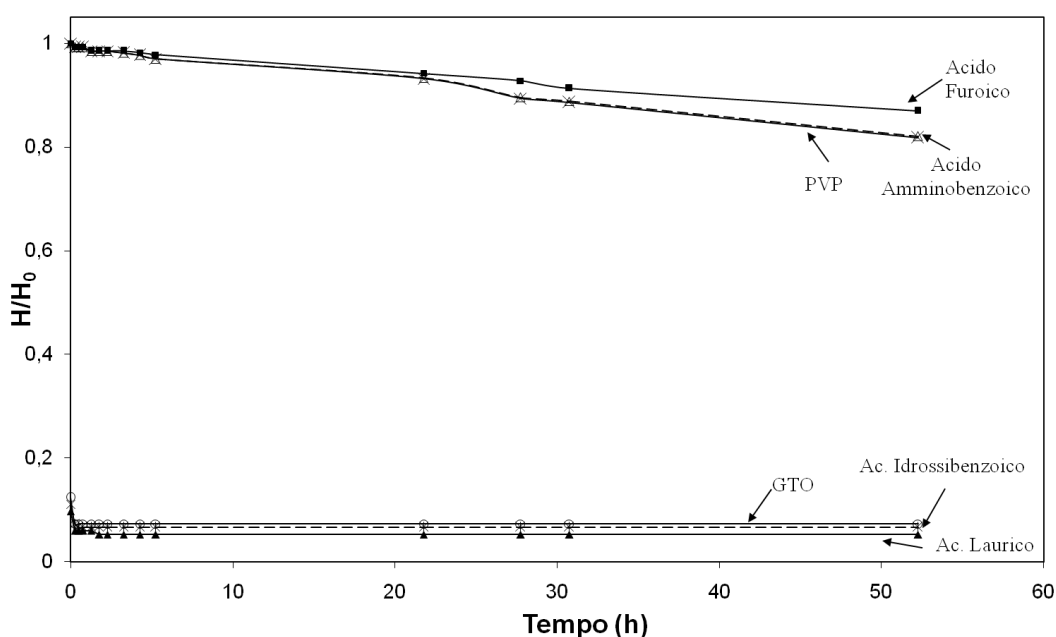


Figura 6.5 Curve di sedimentazione al variare del deflocculante utilizzato. H_0 è l'altezza della sospensione al tempo zero mentre H è l'altezza del sedimento al tempo t .

Per verificare queste ipotesi, sono state effettuate ulteriori prove di sedimentazione, utilizzando come deflocculanti la combinazione GTO-PVB o solo PVB; per quest'ultimo, sono state provate anche 2 differenti concentrazioni (1.3 e 3.3 % p/p). Le curve di sedimentazione (Fig. 6.6) mostrano come la combinazione GTO-PVB sia effettivamente efficace come deflocculante; anche il

solo PVB in concentrazione più elevata sembra agire efficacemente. Le prove di collaggio (Tabella 6.5, colata 65) hanno comunque evidenziato come sostituendo alla coppia GTO-PVB il solo PVB si ottengano nastri troppo rigidi o che comunque richiederebbero, a parità di formulazione, l'aggiunta di una quantità più elevata di plastificanti. Pertanto, come deflocculanti nelle formulazioni delle sospensioni di PZTN in MEK-EtOH sono stati utilizzati il GTO e parte del PVB.

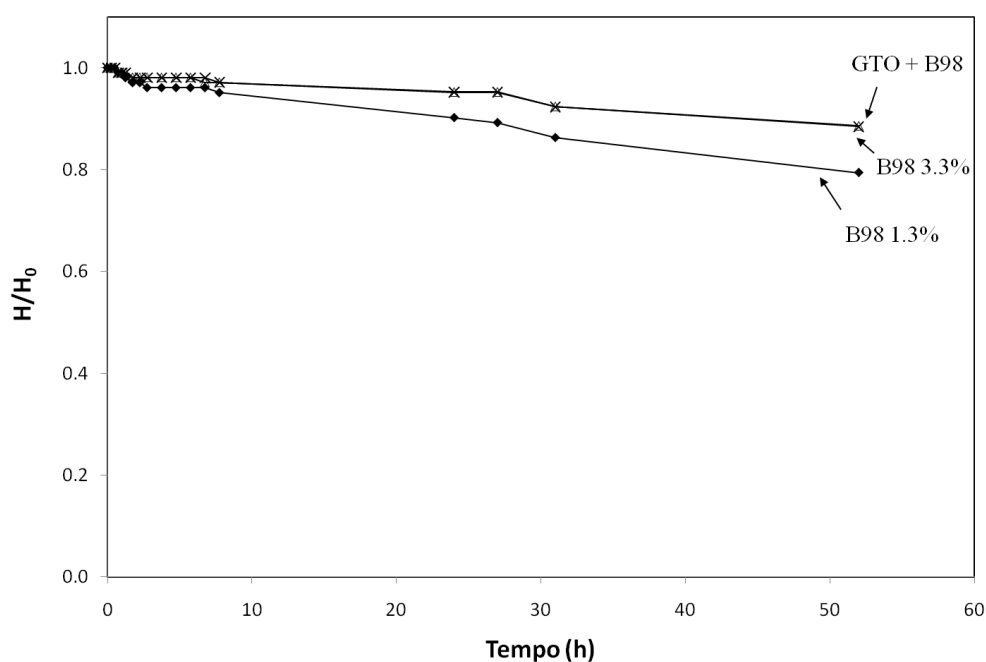


Figura 6.6 Confronto delle curve di sedimentazione utilizzando PVB o la combinazione GTO-PVB come deflocculanti.

Legante

Come già anticipato nel capitolo 3, è stato scelto come legante il polivinilbutirrale (PVB) (B98 e B76, Monsanto). In questo lavoro è stata considerata sia la possibilità di utilizzare un solo tipo di PVB (B98) che la combinazione B98-B76. Le differenze principali tra i due PVB sono essenzialmente il peso molecolare, la percentuale di gruppi alcolici, che ne determina la solubilità nei vari solventi organici, e la temperatura di transizione vetrosa (Tabella 6.3). L'utilizzo di una coppia di leganti è una procedura

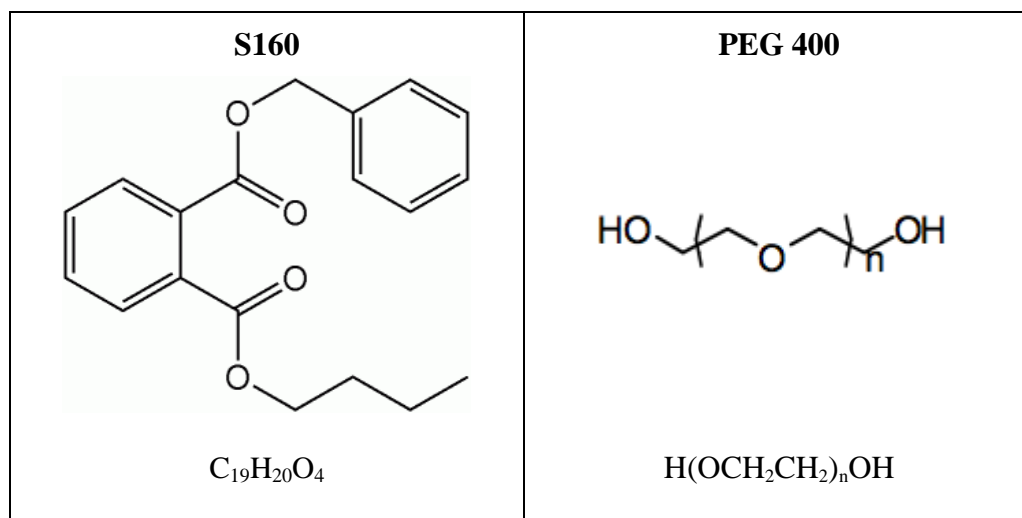
generalmente suggerita dagli stessi produttori di PVB e largamente riportata in letteratura [4, 5, 6]; per questo è stato valutato sia l'utilizzo di un singolo (B98) che di una coppia di leganti.

Tabella 6.3 Proprietà chimico-fisico dei butvar utilizzati nelle formulazioni delle sospensioni.

Proprietà	B-76	B-98
<i>Volatili max. %</i>	5.0	5.0
<i>Peso Molecole medio (migliaia)</i>	90-120	40-70
<i>Densità</i>	1.08	1.10
<i>% polivinil butirrale</i>	88	80
<i>% polivinil alcohol</i>	11.5-13.5	18.0-20.0
<i>% polivinil acetato</i>	0-2.5	0-2.5
<i>Solubilità in alcoli</i>	Buona	Buona
<i>Solubilità in esteri</i>	Buona	Scarsa
<i>Solubilità in acetati</i>	Buona	Scarsa
<i>Solubilità in chetoni</i>	Buona	Scarsa
<i>T_g (°C)</i>	62-72	72-78

Plastificanti

Per le formulazioni delle sospensioni sono stati scelti come plastificanti la coppia formata da benzilbutilftalato (Santicizer, S160 Monsanto) e polietilenglicole (PEG 400, Merk), rispettivamente del I e II Tipo (Tabella 6.4). È stata studiata sia l'influenza del rapporto tra i due sulle caratteristiche fisiche del nastro che l'influenza della quantità di questi componenti sul successivo processo di laminazione.

Tabella 6.4 Struttura chimica dei plastificanti utilizzati nelle sospensioni per il colaggio.

6.2.1.2 Formulazioni delle sospensioni senza porizzante

Nella Tabella 6.5 sono riportate le formulazioni delle sospensioni preparate in questo lavoro di tesi di dottorato e le caratteristiche dei nastri ottenuti senza l'aggiunta di un agente porizzante ed utilizzati per la produzione di laminati densi. Sulla base dei risultati ottenuti nell'ottimizzazione delle sospensioni della sola polvere di PZTN, le formulazioni sono state poi opportunamente modificate in funzione dell'aggiunta di un agente porizzante.

In letteratura sono riportate formulazioni di sospensioni a base di PZT [4, 5] per il colaggio su nastro. In queste sospensioni viene utilizzata la miscela MEK-EtOH come solvente, glicerina trioleata (GTO) come deflocculante, due tipi di PVB come legante e butil benzil ftalato come plastificante. In questo studio si è cercato di sostituire alcuni componenti e migliorare plasticità ed elasticità dei nastri con l'introduzione di un secondo plastificante del II Tipo. Una migliore flessibilità ed elasticità si rende necessaria nell'ottica della produzione di laminati perfettamente piani durante le fasi successive di debonding e sinterizzazione.

Nei seguenti paragrafi verranno analizzati fattori e variabili che influiscono sulla buona riuscita del nastro, distinguendo tra colate rispettivamente

con un doppio (combinazione B98-B76) o un singolo legante (B98). Per descrivere le singole formulazioni sono stati considerati due parametri identificati come X ed Y e definiti nel modo seguente (Eq. 6.1 e 6.2):

$$X = \frac{\text{Vol. polv. ceram.}}{\text{Vol. (polv. ceram. + poriz. + defloc. + legante + plastif.)}} \quad (6.1)$$

$$Y = \frac{\text{Vol. legante}}{\text{Vol. plastificanti}} \quad (6.2)$$

Questi parametri rappresentano rispettivamente la frazione in volume della polvere ceramica (X) e il rapporto tra il volume di legante ed il volume di plastificante (Y) nel materiale in verde. Il primo riguarda direttamente l'effetto che la quantità di polvere ceramica ha sulla sospensione, mentre il secondo parametro governa le caratteristiche di plasticità e maneggevolezza del materiale in verde.

Tabella 6.5 Formulazioni e caratteristiche delle sospensioni e dei nastri ottenuti senza l'aggiunta di un agente porizzante.

	Colata 1	Colata 2	Colata 3	Colata 4	Colata 5*	Colata 6*	Colata 5bis	Colata 6bis	Colata 5 bis
Obiettivo	Riprodurre formulazione di riferimento [4]	Utilizzare un solo legante.	Utilizzare due plastificanti (50:50).	Utilizzare un solo legante e due plastificanti (50:50).	Diminuire rigidità con plastificanti (70:30).	Aumentare la quantità di plastificanti	Ripetere la colata 5 riportando la macinaz. a 24h.	Ripetere la colata 6 riportando la macinaz. a 24h.	Testare la plasticità per spessori inferiori
Formulazione*									
PZTN	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Mek-EtOH	35	35	40	40	40	40	40	40	40
GTO	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
B98	2	8.7	2	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7
B76	6.7	/	6.7	/	/	/	/	/	/
S160	3.5	3.5	1.75	1.75	2.45	2.22	2.45	2.22	2.45
PEG400	/	/	1.75	1.75	1.05	2.22	1.05	2.22	1.05
X	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.48	0.50	0.48	0.50
Y	2.57	2.53	2.57	2.54	2.54	2.00	2.54	2.00	2.54
h lame (mm)	2	2	2	2	2	2	2	2	1.2
Spessori (µm)	728-454	600-490	656-453	652-456	510-402	512-415	603-444	594-469	378-260
Caratteristiche	Abbastanza rigido. Forte arricciamento ai bordi. Alcune cricche in testa e coda.	Piuttosto rigido.	Rigidità migliorata. Presenza di cricche.	Buone caratteristiche. Si deforma però plasticamente.	Macchie. Migliorata plasticità.	Macchie. Plasticità molto buona	Buone caratteristiche. OK	Macchie. Plasticità molto buona.	Forte arricciamento verso l'alto. Cricca in coda. Buona plasticità ed elasticità.

* le composizioni sono definite in grammi.

Tabella 6.5 Formulazioni e caratteristiche delle sospensioni e dei nastri ottenuti senza l'aggiunta di un agente porizzante.

	Colata 14	Colata 15	Colata 16	Colata 17	Colata 18	Colata 20	Colata 22
Obiettivo	Ripetere formulaz. 5bis per produz. Nuovo materiale	Aumentare leggermente quantità di legante e plastificanti (50:50) e avere $y=2.3$	Aumentare quantità di legante e plastificanti (50:50) e avere $y=2.5$	Testare la diminuzione del defloc. sull'interazione disperdente-plastificanti.	Modificare il processo: si ripete formul. 17 senza l'aggiunta del B98 nel I stadio	Ripetere la formul. 5bis senza GTO per valutare se è effettivamente efficace.	Utilizzare acido furoico come disperdente. Formulaz. 5bis
Formulazione*							
PZTN	100	100	100	100	100	100	100
Mek-EtOH	40	41	47	40	40	40	40
GTO	1.3	1.3	1.3	1	1	/	1.3
B98	8.7	9	11	8.7	8.7	8.7	8.7
S160	2.45	2.86	2.5	2.8	2.8	2.45	2.45
PEG400	1.05	2.86	2.5	1.2	1.2	1.05	1.05
X	0.50	0.46	0.44	0.50	0.50	0.53	0.51
Y	2.54	1.61	2.25	2.22	2.22	2.54	2.54
h lame (mm)	2	2	2	2	2	2	2
Spessori (μm)	680-485	652-450	501-418	640-463	660-450	637-510	720-540
Caratteristiche	Crepa in testa. Evaporaz.trop po rapida del solvente per alta T	Macchie. Plasticità abbastanza buona	Macchie. Plasticità abbastanza buona	Leggera separaz. di fase. Buona plasticità ed elasticità.	Macchie per sep. di fase, crepa centrale, arricciamento verso l'alto, rigida, cricche a zampa di corvo.	Leggera separaz. di fase. Leggero arricc. verso l'alto. Fortemente crepato. Alta T lab.	Piuttosto rigida, crepa subito dopo colaggio, distacco non facile.

* le composizioni sono definite in grammi.

Tabella 6.5 Formulazioni e caratteristiche delle sospensioni e dei nastri ottenuti senza l'aggiunta di un agente porizzante.

	Colata 23	Colata 25	Colata 26	Colata 27	Colata 32	Colata 35	Colata 36
Obiettivo	Utilizzare acido ammino benzoico come disperdente. Formulaz. 5bis	Aumentare la quantità di legante per aumentare il ritiro in cottura.	Ottenere nastro sp= 80-100 µm. Si ripete formulaz 5bis.	Migliorare plasticità: reintroduzione B76 (nuovo). Diminuz. spessore .	Ripetere formulaz 27 per produz nuovo materiale	Formulaz 5bis per produzione substrati per co-firing.	Ripetere formul 5bis con rapp 70:30, PEG:S160
Formulazione*							
PZTN	100	100	100	100	100	100	100
Mek-EtOH	40	40	40	40	40	40	40
GTO	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
B98	8.7	15	8.7	2	2	8.7	8.7
B76	/	/	/	6.7	6.7	/	/
S160	2.45	2.1	2.45	2.45	2.45	2.45	1.05
PEG400	1.05	0.9	1.05	1.05	1.05	1.05	2.45
X	0.51	0.41	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Y	2.54	5.10	2.54	2.57	2.57	2.54	2.55
h lame (mm)	2	2	0.3	1	1.5	2	2
Spessori (µm)	690-580	530-350	100-90	250-240	430-370	810-650	630-500
Caratteristiche	Rigida, no separaz. di fase.	Macchie. Ottima plasticità ed elasticità	No difetti, ottima plasticità e distacco.	Presenza di microbollicine in superf. Ottima plast ed elasticità.	Ottima plasticità- Elasticità. Qualche crepa	Qualche macchia rotonda in sup; alcune crepe di cui una trasversale.	Abbastanza rigida. 3 crepe di cui 1 trasversale. No separaz di fase

* le composizioni sono definite in grammi.

Tabella 6.5 Formulazioni e caratteristiche delle sospensioni e dei nastri ottenuti senza l'aggiunta di un agente porizzante.

	Colata 37	Colata 63	Colata 64	Colata 65	Colata 66	Colata 67	Colata 68
Obiettivo	Ripetere 5bis diminuendo il legante	Come la 5bis ma solo PEG come plastif.	Come la 5bis ma Y<2.54 (aumento plast.)	Come la 5bis ma sostituzione del GTO col B98	Come la 5bis ma Y>2.54 (aumento legante)	Aumento sia legante che plast. mantenendo Y=2.54	Diminuzione sia legante che plast. mantenendo Y=2.54
Formulazione*							
PZTN	100	100	100	100	100	100	100
Mek-EtOH	33	40	40	40	50	50	40
GTO	1.3	1.3	1.3	1.3 (B98)	1.3	1.3	1.3
B98	6	8.7	8.7	8.7	12.18	12.18	7
B76	/	/	/	/	/	/	/
S160	2.45	/	4.04	2.45	2.45	3.42	1.96
PEG400	1.05	3.5	1.75	1.05	1.05	1.48	0.85
X	0.56	0.50	0.47	0.50	0.45	0.43	0.55
Y	1.76	2.55	1.76	2.99	3.55	2.54	2.54
h lame (mm)	2	2	2	2	2	2	2
Spessori (µm)	750-630	710-510	580-480	490-430	500-430	500-430	670-570
Caratteristiche	Fortemente crepata. Buona plasticità. Bolle ed avvallamenti x separ di fase.	Macchie già subito dopo colaggio	Macchie già subito dopo colaggio	Abbastanza rigida, qualche crepa	Macchie, forte disomogeneità	Macchie, forte disomogeneità	Fortemente crepata

* le composizioni sono definite in grammi.

6.2.1.3 Colate a doppio legante

Prendendo come riferimento le formulazioni presenti in letteratura per il PZT [4,5], sono state preparate alcune sospensioni di PZTN utilizzando una combinazione dei due leganti PVB (23 % vol di B98 e 77 % vol di B76). Alla formulazione di riferimento (Tabella 6.5, colata 1) è stato aggiunto un plastificante del II Tipo (PEG 400) e valutata l'influenza del rapporto (in peso) tra due tipi di plastificanti (SP160/PEG400) sulle caratteristiche del nastro (Fig. 6.7). In Tabella 6.6 sono riportati gli effetti del rapporto S160/PEG400 nelle colate a doppio legante (PVB), a parità degli altri componenti.

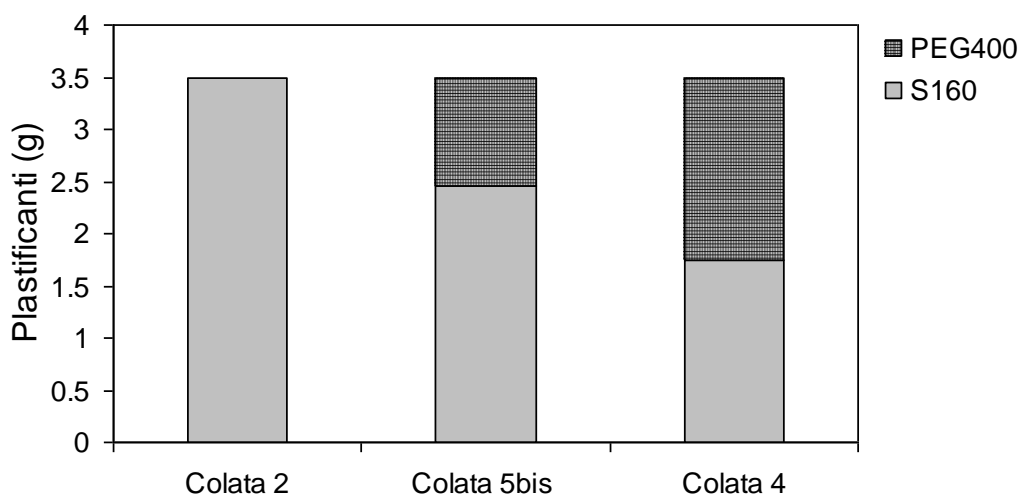


Figura 6.7 Valori del rapporto S160/PEG400 studiati nelle colate a doppio legante.

Tabella 6.6 Effetto del rapporto S160/PEG sulle colate a doppio legante a parità degli altri componenti nella formulazione.

S160:PEG (p/p %)	100:0 <i>Colata 1</i>	70:30 <i>Colata 32</i>	50:50 <i>Colata 3</i>
<i>Plastificanti (g)</i>			
S160	3.5	2.45	1.75
PEG400	/	1.05	1.75
h lame (mm)	2	1.5	2
Spessore nastro (μm)	454-728	370-430	453-656
Caratteristiche	Abbastanza rigido. Forte arricciamento ai bordi. Alcune cricche in testa e coda.	Ottima plasticità-elasticità. Qualche crepa	Plasticità ed elasticità abbastanza buona. Presenza di cricche.

L'introduzione del PEG come plastificante del II Tipo, migliora notevolmente plasticità ed elasticità dei nastri. Questi inoltre mostrano buone caratteristiche sia utilizzando un rapporto S160/PEG pari a 70:30 che 50:50. La presenza comunque costante di crepe o cricche negli strati colati è indice di una non adeguata ottimizzazione della formulazione. Si è scelto di abbandonare le formulazioni a doppio legante per proseguire lo studio delle sospensioni per il colaggio ad un singolo legante (B98), sulla base delle seguenti considerazioni:

1. Necessità di semplificare la formulazione della barbotina.
2. Il B76 utilizzato come secondo legante risulta solubile in solventi come il terpineolo e il butilcarbitolo, entrambi utilizzati nella preparazione di inchiostri serigrafici. Questo risulta un importante inconveniente nell'ottica di utilizzare nastri in verde come supporti per la realizzazione di multilaminati attraverso un processo serigrafico e la tecnica di cofiring (cottura simultanea del supporto e del film spesso depositato).

6.2.1.4 Colate a singolo legante

Le formulazioni considerate in questa parte del lavoro di tesi hanno visto l'utilizzo del solo B98 come legante, studiando l'effetto delle seguenti variabili:

1. effetto del deflocculante;
2. effetto dei plastificanti (rapporto S160:PEG400);
3. variazione del parametro Y (volume dei leganti / volume dei plastificanti);
4. effetto dello spessore del nastro.

Effetto del deflocculante

Precedenti lavori sul nastro casting [4, 5] prevedevano l'aggiunta di GTO e parte del legante (20%) nel primo stadio di ball milling con la polvere e il solvente, per ottenere il maggior effetto disperdente. Il legante infatti si dispone fra le particelle primarie, mantenendole separate attraverso un meccanismo di tipo sterico. D'altra parte prime prove di sedimentazione (Fig. 6.5) identificavano

l'acido furoico e l'acido ammino benzoico come i deflocculanti più efficaci per il sistema PZTN-MEK-EtOH. Per queste ragioni sono state effettuate alcune prove di colaggio dove, a parità di formulazione, è stato variato il tipo di deflocculante; le caratteristiche dei nastri in verde ottenuti sono riportate in Tabella 6.7.

Tabella 6.7 Effetto del deflocculante sulle colate a singolo legante, per un rapporto S160/PEG=70/30.

Deflocc.	Senza deflocc.	GTO	B98	GTO-B98	Ac. Am. benzoico	Acido furoico
	<i>Colata 20</i>	<i>Colata 18</i>	<i>Colata 65</i>	<i>Colata 5 bis</i>	<i>Colata 23</i>	<i>Colata 22</i>
Deflocc. (g)	/	1	1.3	1.3	1.3	1.3
Spessori (µm)	510-637	660-450	490-430	444-603	580-690	540-720
Caratter.	Leggera separaz. di fase. Leggero arricc. verso l'alto. Fortemente crepato.	Sep. di fase, crepe, arricc. verso l'alto, rigida, cricche a zampa di corvo.	Abbastanza rigida, qualche crepa	Buona plasticità ed elasticità.	Rigida, Crepe.	Piuttosto rigida, crepa subito dopo colaggio, distacco non facile.

I risultati mettono in evidenza la necessità di utilizzare un opportuno deflocculante per evitare separazioni di fase (Colata 20). L'utilizzo di acido furoico e acido aminobenzoico come deflocculanti non porta, a parità di formulazione, a buone caratteristiche del nastro. D'altra parte anche l'utilizzo esclusivo o di GTO o B98 non porta a buoni prodotti. I risultati, già discussi in precedenza relativamente alle prove di sedimentazione, evidenziano come la combinazione GTO-legante rappresenti il migliore deflocculante a parità di formulazione, contribuendo alla produzione di un nastro omogeneo e con buone caratteristiche plastiche-elastiche.

Effetto plastificanti: Rapporto S160:PEG400

Come illustrato nel capitolo 3, spesso l'utilizzo di una combinazione tra plastificanti del I (S160) e II (PEG400) tipo si rende indispensabile per impartire le caratteristiche di flessibilità e plasticità richieste ad un nastro in verde. Generalmente, queste caratteristiche sono il risultato di un bilanciamento tra le proprietà dei due tipi di plastificanti; per questa ragione sono state effettuate alcune colate nelle quali, a parità degli altri componenti, è stato variato il rapporto S160/PEG400 da 100:0 a 0:100 (Fig. 6.8). Nella Tabella 6.8 sono riportati gli effetti della variazione del rapporto S160/PEG400 nelle colate a singolo legante, a parità degli altri componenti nelle formulazioni.

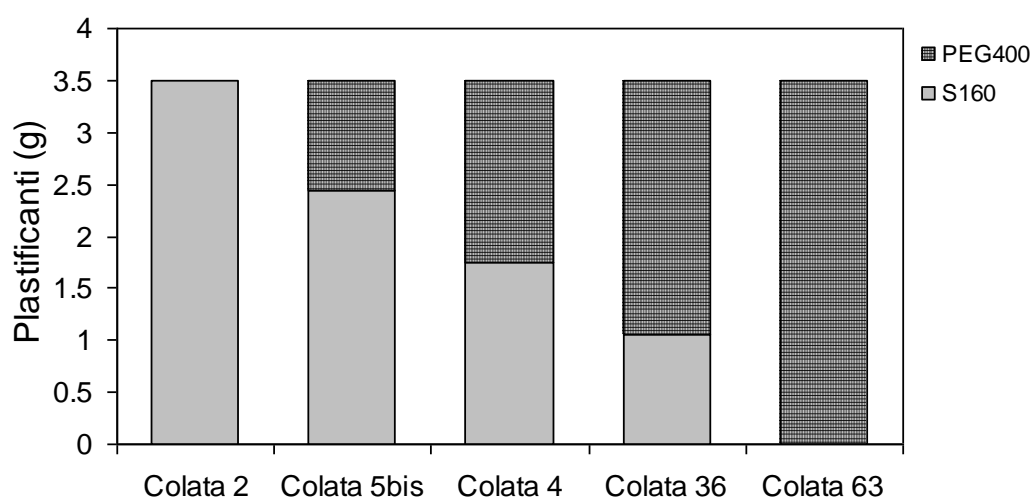


Figura 6.8 Valori del rapporto S160/PEG400 studiato nelle colate a singolo legante.

Tabella 6.8 Effetto del rapporto S160/PEG sulle colate a singolo legante, a parità degli altri componenti nella formulazione.

S160:PEG (%p/p)	100:0	70:30	50:50	30:70	0:100
	<i>Colata 2</i>	<i>Colata 5bis</i>	<i>Colata 4</i>	<i>Colata 36</i>	<i>Colata 63</i>
<i>Plastificanti (g)</i>					
S160	3.5	2.45	1.75	1.05	/
PEG400	/	1.05	1.75	2.45	3.5
Spessori (μm)	600-490	600-440	652-456	630-500	710-510
Caratteristiche	Piuttosto rigido.	Buone caratteristiche.	Buone caratteristiche. Deformaz. plastica.	Abbastanza rigida. Presenza di crepe.	Macchie già subito dopo collaggio.

I risultati ottenuti evidenziano come l'utilizzo di un singolo plastificante porti da una parte ad un nastro troppo rigido (S160) e dall'altra alla separazione di fase (macchie oleose presenti in superficie) causata dalla quantità eccessiva di PEG. Inoltre, se per i rapporti 100:0 e 30:70 il nastro risulta piuttosto rigido, buone caratteristiche sono state invece ottenute per i rapporti 70:30 e 50:50 di S160/PEG400. Tuttavia, la formulazione con rapporto 50:50 porta ad un nastro in verde con caratteristiche più plastiche che elastiche; una deformazione plastica irreversibile del nastro in verde potrebbe portare nei successivi stadi di debonding e sinterizzazione all'insorgere di difetti indesiderati, per esempio una mancata planarità, stress interni, ecc. Per queste ragioni è stato considerato come ottimale il rapporto 70:30 per le successive formulazioni delle sospensioni.

Variazione del parametro Y

Il parametro Y, rapporto cioè volumetrico tra leganti e plastificante (Eq. 6.2), governa le caratteristiche di plasticità e maneggevolezza del materiale in verde. Per questa ragione è stata studiata l'influenza della quantità di plastificanti e di legante sulle caratteristiche del nastro in verde. La principale problematica riscontrata è il verificarsi di una separazione di fase, identificata dalla comparsa di macchie sulla superficie dello strato colato, identificativa di una disomogeneità del nastro stesso.

In questo paragrafo viene discussa l'influenza del parametro Y su questa separazione di fase, riportando le prove effettuate in funzione del parametro Y, sia per colate con rapporto tra i 2 plastificanti di 70:30, identificato in precedenza come ottimale (Fig. 6.9), che per un rapporto 50:50 (Fig. 6.10). Nelle Tabelle 6.9 e 6.10 sono invece riportate le formulazioni e le caratteristiche delle colate con rapporto S160/PEG rispettivamente di 70:30 e 50:50 in funzione della variazione del rapporto Y.

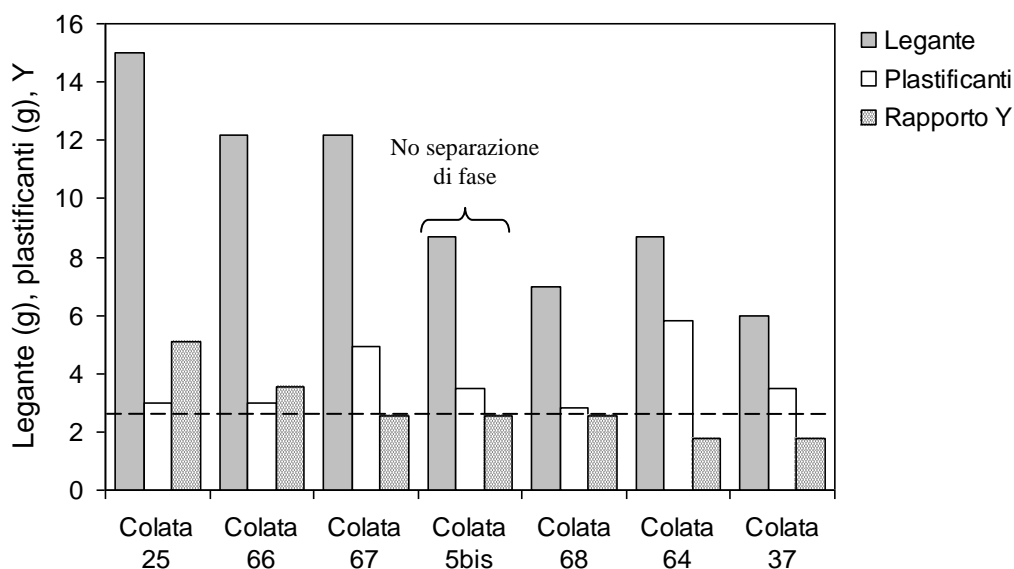


Figura 6.9 Variazioni parametro Y per le colate con un rapporto S160/PEG400 = 70/30. La linea tratteggiata indica un valore di Y=2.54.

Tabella 6.9 Effetto del parametro Y sulle colate a singolo legante ed un rapporto S160/PEG=70/30, a parità degli altri componenti nella formulazione.

Y	5.10	3.55	2.54	2.54	2.54	1.76	1.76
	Colata 25	Colata 66	Colata 67	Colata 5bis	Colata 68	Colata 64	Colata 37
<i>Legante</i>							
<i>Plastificanti (g)</i>							
B98	15	12.18	12.18	8.7	7	8.7	6
S160	2.1	2.45	3.42	2.45	1.96	4.04	2.45
PEG400	0.9	1.05	1.48	1.05	0.85	1.75	1.05
Spessori (µm)	350-530	500-430	500-430	444-603	670-570	580-480	630-750
Caratteristiche	Macchie. Ottima plasticità ed elasticità	Macchie, forte disomog.	Forte disomog.	Buona plasticità ed elasticità. OK	Crepata	Macchie già subito dopo colaggio	Fortemente crepata. Buona plasticità. Macchie ed avvallamenti x separ di fase.

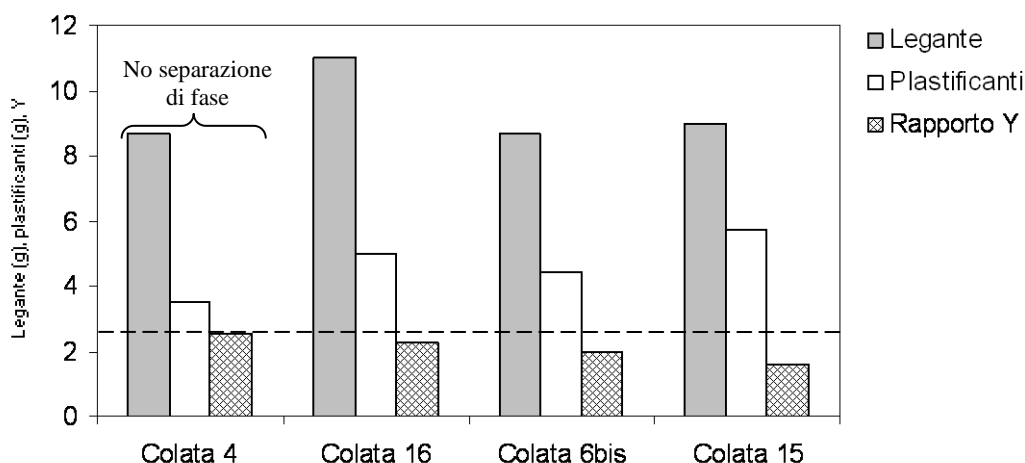


Figura 6.10 Variazioni parametro Y per le colate a rapporto S160/PEG400 = 50/50. La linea tratteggiata indica un valore di Y=2.54.

Tabella 6.10 Effetto del parametro Y sulle colate a singolo legante ed un rapporto S160/PEG=70/30, a parità degli altri componenti nella formulazione.

Y	2.54	2.25	2.00	1.61
	Colata 4	Colata 16	Colata 6 bis	Colata 15
Legante				
Plasticanti (g)				
B98	8.7	11	8.7	9
S160	1.75	2.5	2.22	2.86
PEG400	1.75	2.5	2.22	2.86
Spessori (µm)	456-652	418-501	469-594	450-652
Caratteristiche	Ottima plasticità ed elasticità.	Macchie. Plasticità abbastanza buona	Macchie. Plasticità molto buona.	Macchie. Plasticità abbastanza buona

Esiste per entrambi questi tipi di formulazioni un rapporto Y ottimale (pari a 2.54) per cui non si verifica separazione di fase. Uno scostamento da questo valore, legato all'aumento o alla diminuzione della quantità di plastificanti o di leganti, portava alla formazione di disomogeneità nei nastri in verde ad all'apparire di macchie, probabilmente a causa da interazioni e/o assorbimenti competitivi tra i differenti componenti organici e la polvere ceramica, già discussi nel capitolo 3. Queste interazioni portano al "rigetto" da parte della struttura polimerica del legante, di parte del plastificante aggiunto che si ritrova quindi in superficie sotto forma di macchie.

Un determinato valore di Y può tuttavia essere ottenuto con diverse combinazioni di quantità di legante e plastificanti. Una volta definito il valore di Y ottimale (Tabella 6.9, colata 5bis), è stata quindi valutata l'influenza delle quantità assolute di legante e plastificante sulla buona riuscita del nastro. Come illustrato nel capitolo 3, essendo il nastro un polimero caricato di polvere ceramica, è la componente organica che ne impartisce e definisce le caratteristiche. In generale è buona norma cercare di ottenere un determinato valore di Y per la minor quantità possibile di legante e plastificanti necessaria a mantenere unite tutte le particelle ceramiche senza comprometterne l'integrità. Valori troppo bassi portano infatti ad un nastro pesantemente fratturato (Tabella 6.9, Colata 68). D'altra parte, a parità di Y , una maggior quantità di legante e plastificante (Tabella 6.9, Colata 67) richiede una maggior quantità di solvente, provocando una maggiore quantità di tensioni durante l'essiccamento ed aumentando le probabilità di creare dei difetti.

Effetto dello spessore del nastro

Come visto nel capitolo 3, la distanza fra il nastro trasportatore e la parte inferiore della lama, definita *gap*, la variabile più importante nel determinare lo spessore del materiale appena colato e quindi ancora impregnato di solvente. Quello del nastro essiccato invece, dipende da altri fattori, primo fra tutti il ritiro durante l'evaporazione del solvente. Per ottenere un nastro a spessore costante per tutta la lunghezza della colata è necessario far sì che il battente idrodinamico a monte delle lame rimanga il più possibile costante durante il colaggio. Questo viene realizzato a livello industriale mantenendo costante il livello di sospensione all'interno del serbatoio. Su scala di laboratorio invece, essendo l'alimentazione della sospensione discontinua, l'altezza della sospensione varierà nel tempo causando uno spessore non uniforme dopo l'attraversamento della lama. Per questo motivo si preferisce generalmente l'utilizzo di un sistema a doppia lama: regolando l'altezza della seconda è possibile uniformare lo spessore del materiale appena colato. Tuttavia in fase di ottimizzazione, viene generalmente preferito un serbatoio con lame poste ad un'altezza fissa (scatola a lame fisse). Questo sistema

è più semplice e permette di realizzare più prove molto velocemente e con minor quantità di materiale.

In figura 6.11 viene riportato lo spessore (media tra lo spessore in testa e in coda alla colata) di nastri con formulazione ottimizzata (Tabella 6.5, Formulazione 5 bis), in funzione del gap impostato, mentre la Tabella 6.11 riporta le caratteristiche dei nastri al variare dello spessore.

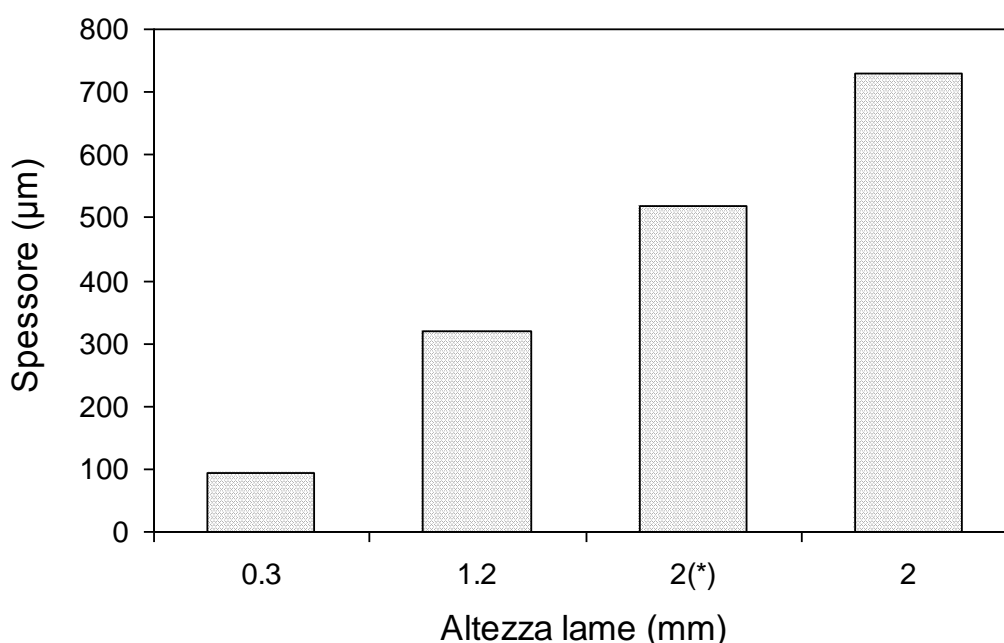


Figura 6.11 Spessore del nastro in funzione dell'altezza delle lame, utilizzando il Doctor Blade a doppia lama; (*) Scatola a lame fisse.

Tabella 6.11 Caratteristiche dei nastri ottenuti a partire dalla stessa formulazione in funzione dello spessore, utilizzando il Doctor Blade a doppia lama. (*) Scatola a lame fisse.

Spessore (media testa-coda)	95 µm	320 µm	520 µm	730 µm
	<i>Colata 26</i>	<i>Colata 5bis</i>	<i>Colata 5bis</i>	<i>Colata 35</i>
h lame (mm)	0.3	1.2	2*	2
Spessori (µm)	100-90	380-260	600-440	810-650-
Caratteristiche	No difetti, ottima plasticità ed elasticità.	Ottima plasticità ed elasticità, forte arricciamento verso l'alto.	Buone caratteristiche. Leggermente rigido.	Abbastanza rigida, alcune crepe di cui una trasversale

Si può notare come ottime caratteristiche vengano ottenute per nastri con bassi spessori e come esse vengano sempre più compromesse aumentando lo spessore dello strato colato. Per spiegare questo fenomeno, bisogna ricordare come l'essiccamento del materiale colato su nastro comporti una contrazione della sua struttura (capitolo 3). Nel caso di strati sottili ($\leq 100 \mu\text{m}$), il nastro si comporta come un singolo strato e la contrazione avviene solo nello spessore del materiale, in quanto esso aderisce al supporto che, non ritirandosi, ne impedisce il movimento. Questo fenomeno, ben conosciuto nei processi di deposizione di film, viene comunemente indicato con il nome di *clamping*.

Uno strato di spessore maggiore, invece, mostra un comportamento tipico di una struttura tridimensionale; in questo caso la contrazione non è forzata solo lungo lo spessore, ma si osservano anche dei ritiri laterali. Ogni contrazione laterale dovuta all'evaporazione del solvente, porta ad una estremità superiore del nastro dimensionalmente più piccola di quella inferiore aderente al supporto. Nella direzione del colaggio, il nastro in moto è in tensione, pertanto il maggior ritiro dell'estremità superiore porta inevitabilmente alla formazione di crepe sulla superficie. Invece, perpendicolarmente alla direzione del colaggio la larghezza inferiore e la mancanza di costrizioni diminuiscono la forza necessaria al sollevamento delle estremità (*edge curling*), portando al distacco ed al conseguente innalzamento dei bordi del materiale. Questo fenomeno di arricciamento dei bordi del nastro è stato osservato nell'ambito di questa tesi di dottorato passando da 95 a 320 μm di spessore (Tabella 6.11).

All'aumentare dello *stress* laterale, la risposta del nastro segue l'ordine del diagramma a blocchi riportato in figura 3.19: l'entità dei fenomeni legati all'essiccamento aumenta con lo spessore del nastro e con la quantità di solvente presente. Quando si colano strati sottili, lo stress laterale sviluppato nell'essiccamento è minimo e raramente procede oltre il livello 3; nastri più spessi, specialmente oltre i 650 μm , procedono normalmente fino al livello 4, a meno che la capacità di distribuzione degli sforzi nella matrice non sia incrementata dalla presenza di plastificanti del I tipo e/o sia possibile una deformazione plastica per la presenza di plastificanti del II Tipo.

A questo proposito, si noti come nel nastro con spessore medio pari a 720 μm (Tabella 6.11, colata 35) gli stress indotti sono tali da portare alla formazione di cricche. Pertanto, appare evidente come, pur operando con una formulazione ottimizzata, la buona riuscita del nastro dipenda direttamente dal suo spessore finale.

Studio delle cause che portano ad una separazione di fase

Nello stadio di ottimizzazione della barbottina per il colaggio di strati di PZTN senza porizzante, tra i vari difetti riscontrati nei nastri in verde (cricche, crepe, arricciamento, ecc.), quello più osservato è stato il verificarsi di separazione di fase (Fig. 6.12).

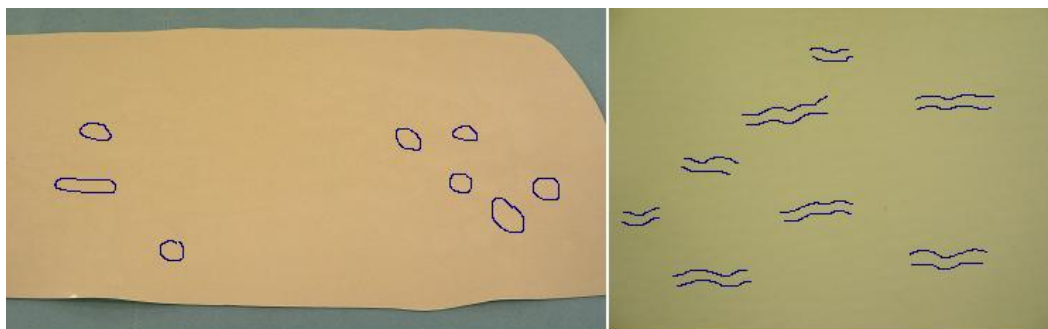


Figura 6.12 Nastri che presentano macchie e forti disomogeneità superficiali (marcate con linea blu).

Tabella 6.12 Colate con presenza di una separazione di fase e sue possibili cause.

Cause formazione di macchie-disomogeneità nel nastro	Colata
Aumento tempo di macinazione.	5, 6
Aumento quantità di plastificanti.	64, 6bis
Aumento quantità di legante.	66
Aumento quantità di legante e plastificanti.	15, 16, 66
Aumento quantità di plastificanti e diminuzione quantità di deflocculante.	17
Aumento quantità di plastificanti, solo GTO e non combinazione GTO-B98 come deflocculante.	18
Utilizzo del PEG come unico plastificante	63
Assenza di deflocculante.	20

Sulla base delle numerose prove sperimentali effettuate è stato possibile individuare i fattori (Tabella 6.12) che causano una separazione di fase nel sistema, con conseguente formazione di macchie nel nastro in verde. I fattori ritenuti responsabili delle disomogeneità riscontrate nei nastri sono:

- **Rapporto $V_{\text{leganti}} / V_{\text{plastificante}}$ (Y):** una diminuzione di questo rapporto a valori inferiori a 2.5, per un aumento delle quantità sia dei plastificanti (Tabella 6.12, colate 6bis, 15 e 64) che dei leganti (colata 16) porta a macchie causa separazione di fase. D'altra parte anche un aumento del valore di Y porta ad una separazione di fase all'interno del sistema (colata 66 e 25). L'interazione tra legante e plastificanti in questo sistema è piuttosto critico quindi le due quantità devono essere attentamente valutate per non incorrere in separazioni di fase indesiderate.
- **Plastificante:** l' utilizzo di PEG come unico plastificante provoca la formazione di macchie oleose sulla superficie del materiale già subito dopo colaggio. Come già illustrato nel capitolo 3, plastificanti del II tipo, essendo dei lubrificanti, hanno una minima tendenza a reagire chimicamente con gli altri componenti del sistema, portando a disomogeneità se aggiunti in eccesso. Dovendo perciò rendere il nastro più flessibile non è possibile utilizzare gran quantità di questo componente ma è necessario introdurre nel sistema un plastificante del I tipo (nel caso di questo lavoro S160).
- **Tempo di macinazione:** anche questo parametro di processo risulta una variabile importante per la buona riuscita del nastro; un aumento del tempo di macinazione nella prima fase del processo, porta ad una destabilizzazione del sistema e conseguente formazione di macchie (Colata 5). Nel primo stadio infatti avviene la macinazione della polvere additivata del deflocculante (GTO-B98): tempi prolungati di ball milling possono provocare la rottura delle macromolecole con

conseguente perdita di efficacia nella stabilizzazione sterica delle particelle.

- **Aggiunta del legante (B98) in combinazione al GTO:** si verifica separazione di fase (Colata 18), quando non viene introdotta un'aliquota di B98 nel primo stadio di preparazione della barbottina. È l'accoppiamento GTO-B98 ad omogeneizzare il sistema in maniera efficiente prevenendo separazione di fase. Introducendo parte del legante contestualmente al disperdente è promossa la mutua interazione tra i due componenti prima che questi agiscano sulla superficie della polvere. In questo modo è possibile stabilizzare efficacemente la sospensione.
- **Effetto del deflocculante:** un'eccessiva quantità di deflocculante all'interno del sistema causa l'instabilità della barbottina e la conseguente separazione di fase dopo il colaggio. Come riportato nel capitolo 3, disomogeneità nella sospensione possono essere indotte da interazioni plastificanti-deflocculante-legante. Tuttavia in questo studio è stato osservato che non sono queste interazioni a causare la formazione di disomogeneità nel nastro: nelle colate 17 e 20 pur diminuendo o eliminando il contenuto di GTO si sono riscontrati ugualmente i difetti dovuti a separazione di fase.

Sulla base dei dati discussi in precedenza, si può concludere che:

1. nastri in verde con buone caratteristiche meccaniche sono stati ottenuti utilizzando sia un singolo che una coppia di leganti;
2. è stato sostituito con successo il legante B98 alla combinazione B98-B96, riportata in letteratura [4, 5];
3. l'introduzione di un plastificante del II tipo (rapporto S160:PEG = 70:30) migliora notevolmente la plasticità e l'elasticità del nastro;
4. la combinazione B98-GTO é molto efficace come deflocculante nella preparazione di sospensioni per il colaggio di PZTN in MEK-EtOH;
5. un valore del parametro Y di 2.5 e l'utilizzo di un'opportuna quantità di

legante e plastificanti assicura l'omogeneità e l'integrità del nastro.

La formulazione della barbottina ottimizzata per la produzione di laminati densi di PZTN per il colaggio su nastro è riportata in Tabella 6.13.

Tabella 6.13 Formulazione ottimizzata della sospensione e composizione del nastro in verde per la produzione di laminati densi di PZTN mediante colaggio su nastro.

Componenti	% p/p	% v/v	%V _{nel verde}	%wt _{nel verde}
PZTN	65.15	16.67	50.10	88.10
MEK-EtOH	26.06	66.73	-	-
GTO	0.85	1.89	5.68	1.15
B98	5.67	10.55	31.72	7.66
S160	1.60	2.92	8.77	2.16
PEG400	0.68	1.24	3.73	0.93

Questa formulazione, prevede l'utilizzo di un solo legante (B98) e la combinazione di 2 plastificanti (S160 e PEG400) in un definito rapporto (70:30); nella figure 6.13 è illustrato un nastro ottenuto con questa formulazione, senza l'aggiunta di un agente porizzante (colata 5bis).



Figura 6.13 Nastro ottimizzato per la produzione di laminati densi.

6.2.2 Ottimizzazione delle sospensioni con agente porizzante

Una volta ottimizzata la formulazione della sospensione in solvente organico per la sola polvere di PZTN, si è proceduto allo studio delle sospensioni addizionate di agente porizzante per ottenere dopo sinterizzazione una porosità finale del 30% ed una dimensione dei pori di circa 1 μm .

6.2.2.1 Agenti porizzanti

Sulla base della letteratura relativa agli agenti porizzanti (capitolo 2) ed alle tecniche di formatura considerate, sono stati individuati come potenziali agenti porizzanti il carbon black e l'amido di riso. Questi prodotti sono stati reperiti tra quelli disponibili in commercio e attentamente analizzati per verificarne l'adeguatezza delle specifiche tecniche alle richieste dal progetto.

Carbon Black

Il carbon black (essenzialmente carbonio amorfo, con tracce di altri composti) può essere ottenuto come sottoprodotto nella combustione incompleta di una qualsiasi sostanza organica. Più specificatamente, è un agglomerato di particelle carboniose (dall'80% fino a circa il 96% di C nello stadio finale in funzione del tipo di combustione) di circa 1 μm di diametro, prodotte sia quando la quantità di ossigeno è insufficiente a bruciare completamente gli idrocarburi (combustione "ricca") oppure quando la temperatura di fiamma è bassa. Le specifiche tecniche del carbon black utilizzato come agente porizzante sono riportate in Tabella 6.14.

Tabella 6.14 Specifiche tecniche del Carbon Black utilizzato.

	Carbon Black N99, Thermax-Cancarb
Ø medio (nm)	240-340
Superficie specifica (m^2/g)	7-11

La scelta del carbon black come porizzante è legata alle sue caratteristiche morfologiche; analisi SEM (Fig. 6.14) evidenziano come esso sia costituito da aggregati soffici di alcune decine di micron, le cui particelle primarie sono di dimensioni intorno al μm . Questi aggregati porosi possono facilmente rompersi durante lo stadio di ball milling originando particelle micrometriche con un'ampia distribuzione granulometrica [7].

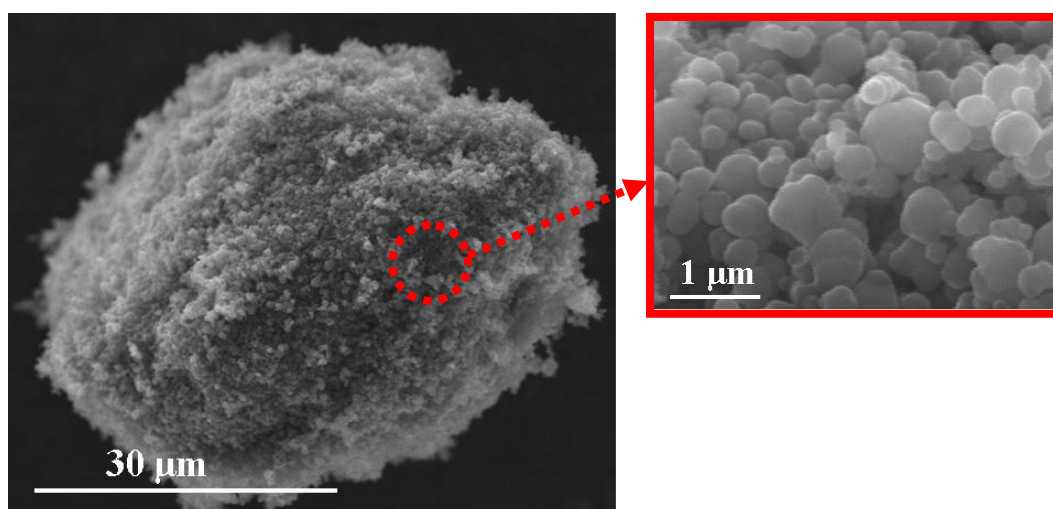


Figura 6.14 Micrografie SEM a diversi ingrandimenti del carbon black utilizzato.

Altro aspetto non meno importante è il ciclo termico necessario per ossidare completamente l'agente porizzante: l'eliminazione del carbon black dal nastro avviene durante il trattamento termico di debonding, che verrà descritto in seguito. Pertanto, è stata effettuata un'analisi termica TG-DTA (Fig. 6.15) in flusso d'aria del carbon black. L'analisi mostra come la sua ossidazione non cominci prima dei 500°C e come fino ad 800°C il campione perda poco più del 30% in peso.

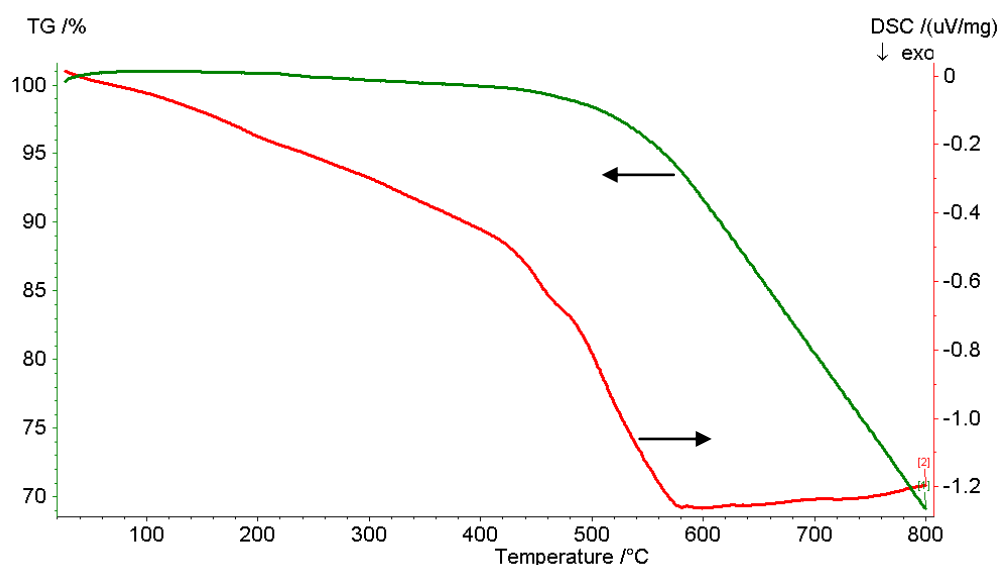


Figura 6.15 Analisi termica in flusso d'aria ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) del carbon black.

Amido di riso

L'amido di riso è un polisaccaride $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ formato da numerose molecole di glucosio (Fig. 6.16). Tra tutti gli amidi (di patata, grano, mais, tapioca, ecc.), quello di riso possiede le particelle più fini (capitolo 2, Tabella 2.1). L'amido di riso utilizzato in questo lavoro di tesi di dottorato è una polvere bianca commercializzata dalla Fluka. Le micrografie SEM (Fig. 6.17) mostrano come la polvere sia costituita da granuli poliedrici di dimensioni comprese tra 2 ed $6\ \mu\text{m}$.

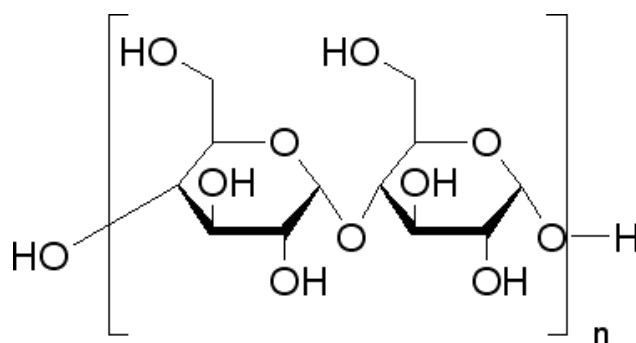


Figura 6.16 Struttura chimica dell'amido di riso.

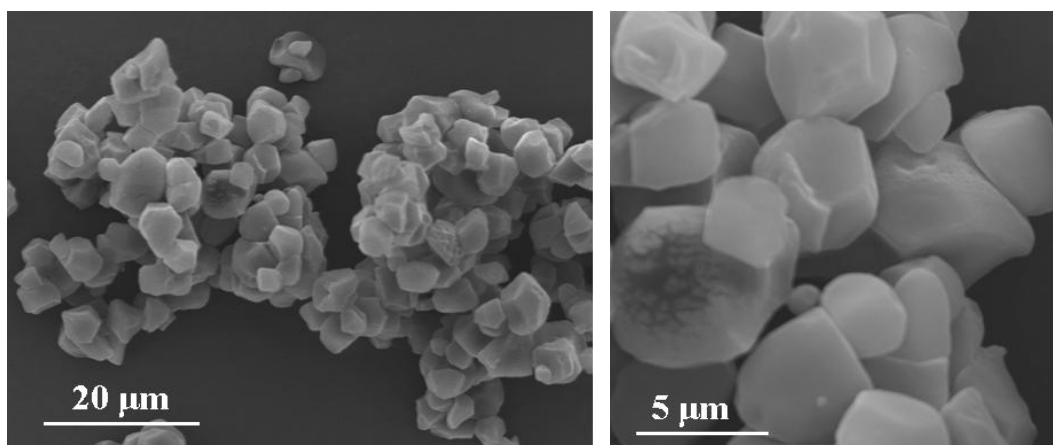


Figura 6.17 Micrografie SEM a diversi ingrandimenti dell'amido di riso.

6.2.2.2 Formulazioni delle sospensioni con il porizzante

Considerando le specifiche richieste nel manufatto finale (dimensione dei pori di circa $1\ \mu\text{m}$), lo studio è stato focalizzato sull'ottimizzazione di sospensioni utilizzando il carbon black (CB) come agente porizzante. Per quanto visto sopra infatti, il carbon black è costituito da particelle dell'ordine di $1\ \mu\text{m}$, mentre l'amido di riso è costituito da particelle di dimensioni circa 5 volte più grandi. Le quantità di agente porizzante aggiunte alle sospensioni variano da un minimo del 3 % (v/v) fino ad un massimo del 43 % (v/v), riferite alla polvere ceramica. La concentrazione minima è stata scelta sulla base dei presunti ritiri del corrispondente nastro, mentre la massima dovrebbe permettere l'ottenimento di un manufatto con proprietà microstrutturali idonee per applicazioni ultrasoniche [1].

Le formulazioni delle sospensioni studiate nel corso di questo lavoro di tesi di dottorato e le caratteristiche dei nastri ottenuti sono riportate in Tabella 6.16: queste formulazioni saranno discusse più diffusamente nei seguenti paragrafi. Per facilitare la comprensione, si riassumono in Tabella 6.15 le prove effettuate con gli agenti porizzanti, in particolare CB.

Tabella 6.15 Sommario delle prove effettuate con il porizzante.

Sommario prove con porizzante realizzate	Colata
Messa a punto formulazione a singolo legante per il 43 % (v/v) di CB	7-13
Formulazione con il 43 % (v/v) di CB	11
Formulazione a partire da polvere non calcinata con e senza aggiunta di CB	19 e 24
Messa a punto formulazione a doppio legante dal 3 al 33 % (v/v) di CB	28-33
Messa a punto formulazione a singolo legante dal 3 al 33 % (v/v) di CB sostituito con un nuovo lotto.	38-44
Formulazioni ottimizzate a singolo legante per il dal 3 al 33 % (v/v) di CB a Y variabile e spessori circa 230 μm	45-50
Formulazioni ottimizzate a singolo legante per il dal 3 al 33 % (v/v) di CB a Y costante e spessori circa 230 μm	51-56
Formulazioni ottimizzate a singolo legante per il dal 3 al 33 % (v/v) di CB a Y costante e spessori circa 100 μm	57-62
Formulazione al 33 % (v/v) di amido di riso	21

Tabella 6.16 Formulazioni (in grammi) e caratteristiche delle sospensioni e dei nastri ottenuti in presenza di un agente porizzante.

	Colata 7	Colata 8	Colata 9	Colata 10	Colata 11	Colata 12	Colata 13
Obiettivo	43% CB considerato come polvere ceramica: mantenere cost i rapp. in volume tra i componenti in rif. Colata 5	43% CB considerato come polvere ceramica: mantenere cost i rapp. in peso tra i componenti in rif. Colata 5	43% CB considerato come additivo: aumentare leganti, plastif. e solvente di ~ 1.7 rif. Colata 5	43% CB Diminuire viscosità barbotina e rigidità nastro. Rif colata 9.	33% CB Aumentare leganti e plastificanti per diminuire la rigidità del nastro	43% CB Aumentare la quantità di plastificanti per diminuire la rigidità del nastro	43% CB Aumentare quantità di C.B. al 43.5% in vol rispetto al PZTN
Formulazione							
PZTN	100	100	100	100	100	100	100
Carbon Black	25	25.	25.	25.	16.2	25	25.0
Mek-EtOH	70.0	56.5	71.1	73.2	85	75	124.5
GTO	1.95	1.51	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
B98	13.05	10.11	15	15	18	15	23
S160	3.68	2.85	4.2	7	8.4	8.4	11.2
PEG400	1.58	1.22	1.8	3	3.6	3.6	4.8
x	0.33	0.38	0.32	0.29	0.26	0.28	0.21
y	2.54	2.54	2.55	1.53	1.53	1.28	1.47
h lame (mm)	2	2	2	2	2	2	2
Spessori (µm)	510	-	530	523-414	500-350	500-382	537-350
Caratteristiche	Nastro crepato piuttosto rigido. Forte arricciamento verso il basso.	Totalmente crepato. Molto rigido.	Nastro crepato piuttosto rigido.	Alcune cricche. Piuttosto rigido. Arricciamento verso il basso.	Buona elasticità e plasticità. Arricciato verso l'alto. OK	Buona elasticità e plasticità. Leggermente arricciato verso l'alto. OK	Platicità ed elasticità molto buone. Leggero sbordamento.

Tabella 6.16 Formulazioni (in grammi) e caratteristiche delle sospensioni e dei nastri ottenuti in presenza di un agente porizzante.

	Colata 19	Colata 21	Colata 24	Colata 28	Colata 29	Colata 30	Colata 31
Obiettivo	Aumentare la porosità utilizzando PZTN non calcinato 33%CB.	33% Amido riso Utilizzare amido di riso come porizzante. Formulaz. colata 5bis	Valutare porosità e ritiro PZTN non calcinato e no CB. Formulaz. 5bis	33% CB Reintroduzione B76. Diminuz. Spessore. Formulaz. Colata 11	9% CB Reintroduzione B76 (nuovo). Gradiente porosità.	20% CB Reintroduzione B76 (nuovo). Gradiente porosità.	26% CB Reintroduzione B76 (nuovo). Gradiente porosità.
Formulazione							
PZTN	100	100	100	100	100	100	100
Carbon Black	16.2	Amido riso 9.0	/	16.2	3.3	8.12	11.37
Mek-EtOH	85	47.2	40	90	48.53	64.55	75.23
GTO	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
B98	18	8.7	8.7	4.14	2.43	3.07	3.5
B76	/	/	/	13.86	8.14	10.28	11.71
S160	8.4	2.45	2.45	8.4	3.66	5.38	6.52
PEG400	3.6	1.05	1.05	3.6	1.57	2.30	2.79
x	0.26	0.40	0.50	0.26	0.42	0.35	0.31
y	1.53	2.54	2.54	1.55	2.09	1.80	1.69
h lame (mm)	2	2	2	1	1.5	1.5	1.5
Spessori (µm)	508-446	700-630	800-580	200-180	360-310	340-320	330-250
Caratteristiche	Rigida. No difetti superf., leggero arricciamento verso il basso.	Rigida, fortemente crepata (alta T lab), difetti a zampa di corvo, forte sep. di fase.	Fortemente crepata e fragile.	Fortemente arricciata verso l'alto. Ottima plasticità ed elasticità. OK	Arricciata verso l'alto, difetti a zampa di corvo. Ottima plasticità ed elasticità. OK	Fortemente arricciata verso l'alto, difetti a zampa di corvo. Ottima plasticità ed elasticità. OK	Fortemente arricciata verso l'alto. Ottima plasticità ed elasticità. OK

Tabella 6.16 Formulazioni (in grammi) e caratteristiche delle sospensioni e dei nastri ottenuti in presenza di un agente porizzante.

	Colata 33^A	Colata 34	Colata 38	Colata 39	Colata 40	Colata 41	Colata 42
Obiettivo	9% CB Nuovo lotto di CB, come la 29	3% CB Doppio legante	26% CB Singolo legante	20% CB Singolo legante	15% CB Singolo legante	33% CB Singolo legante, come la 11 ma < solvente	9% CB Singolo legante. Come la 33 °
Formulazione							
PZTN	100	100	100	100	100	100	100
Carbon Black	3.25	1.00	11.37	8.12	5.73	16.20	3.25
Mek-EtOH	48.53	41.14	63.75	53.3	49.37	71.54	48.53
GTO	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
B98	2.43	2.13	15.21	13.35	11.99	18.0	13.0 °
B76	8.14	7.15	/	/	/	/	/
S160	3.66	2.86	6.52	5.38	4.53	8.40	3.66
PEG400	1.57	1.23	2.79	2.3	1.94	3.60	1.57
x	0.42	0.47	0.31	0.35	0.38	0.26	0.39
y	2.09	2.35	1.67	1.77	1.89	1.53	2.54
h lame (mm)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Spessori (µm)	380-330	410-360	380-330	360-300	360-320	360-330	345-310
Caratteristiche	Presenti lungo la colata piccoli difetti a zampa di corvo.	Smagliature longitudinali lungo la colata. Ottima plasticità.	Venature di CB, Ottima plasticità ed elasticità.	Venature di CB, Ottima plasticità ed elasticità.	Venature di CB, Ottima plasticità ed elasticità.	Venature di CB, arricciata, si "appiccica" al mylar	Arricciata verso l'alto. Ottima plasticità ed elasticità. OK

Tabella 6.16 Formulazioni (in grammi) e caratteristiche delle sospensioni e dei nastri ottenuti in presenza di un agente porizzante.

	Colata 43	Colata 44	Colata 45	Colata 46	Colata 47	Colata 48	Colata 49
Obiettivo	3% CB Singolo legante, come la 34	26% CB Singolo legante, come la 38 senza estraz. solvente	33% CB Singolo legante, come la 41 + 2.43g di legante in più come la 42	9% CB Singolo legante, come la 42	15% CB Singolo legante, come la 40 + 2.43g di legante, aggiustando q.tà di solv.	20% CB Singolo legante, come la 39 + 2.43g di legante, aggiustando q.tà di solv.	26% CB Singolo legante, come la 38 + 2.43g di legante, aggiustando q.tà di solv.
Formulazione							
PZTN	100	100	100	100	100	100	100
Carbon Black	1.00	11.37	16.20	3.25	5.73	8.12	11.37
Mek-EtOH	41.14	63.75	71.54	48.53	53.42	58.14	64.55
GTO	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
B98	9.28	15.21	20.43	13.0	14.42	15.78	17.64
S160	2.86	6.52	8.40	3.66	4.53	5.38	6.52
PEG400	1.23	2.79	3.60	1.57	1.94	2.30	2.79
x	0.47	0.31	0.25	0.39	0.36	0.33	0.29
y	2.32	1.67	1.74	2.54	2.28	2.10	1.93
h lame (mm)	1.5	1.5	1	1	1	1	1
Spessori (µm)	380-320	365-300	230-225	240-220	230-220	235-220	235-220
Caratteristiche	Venature di CB, arriciata	Venature di CB, arriciata, Venature di CB, arriciata, si "appiccica" al mylar	No venature, Ottima plasticità ed elasticità, legg appiccicosa. OK	Ottima plasticità ed elasticità. OK	Ottima plasticità ed elasticità. OK	Ottima plasticità ed elasticità. OK	Ottima plasticità ed elasticità. OK

Tabella 6.16 Formulazioni (in grammi) e caratteristiche delle sospensioni e dei nastri ottenuti in presenza di un agente porizzante.

	Colata 50 (e 56)	Colata 51	Colata 52	Colata 53	Colata 54	Colata 55	Colata 57
Obiettivo	3% CB Singolo legante, come la 43 + 2.43g di legante, aggiustando q.tà di solv.	33% CB Come la 50 e Y=2.92	26% CB Come la 49 e Y=2.9	20% CB Come la 48 e Y=2.92	15% CB Come la 47 e Y=2.92	9% CB Come la 46 e Y=2.92	3% CB Come la 50, Y=2.92, spessore dimezzato
Formulazione							
PZTN	100	100	100	100	100	100	100
Carbon Black	1.00	16.20	11.37	8.12	5.73	3.25	1.00
Mek-EtOH	44.09	77	66.5	59.48	54.3	48.95	44.09
GTO	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
B98	11.70	20.43	17.64	15.78	14.42	13.0	11.70
S160	2.86	5.00	4.31	3.85	3.52	3.17	2.86
PEG400	1.23	2.15	1.85	1.66	1.52	1.38	1.23
x	0.44	0.28	0.31	0.34	0.37	0.40	0.44
y	2.92	2.92	2.92	2.92	2.92	2.92	2.92
h lame (mm)	1	1	1	1	1	1	0.5
Spessori (µm)	225-220	210-200	220-210	225-215	220-210	230-220	100-90
Caratteristiche	Ottima plasticità ed elasticità. OK	Ottima plasticità ed elasticità. OK	Ottima plasticità ed elasticità. OK	Ottima plasticità ed elasticità. OK	Ottima plasticità ed elasticità. OK	Ottima plasticità ed elasticità. OK	Ottima plasticità ed elasticità. OK

Tabella 6.16 Formulazioni (in grammi) e caratteristiche delle sospensioni e dei nastri ottenuti in presenza di un agente porizzante.

	Colata 58	Colata 59	Colata 60	Colata 61	Colata 62
Obiettivo	9% C.B Come la 55, Y=2.92, spessore dimezzato	15% C.B Come la 54, Y=2.92, spessore dimezzato	20% C.B Come la 53, Y=2.92, spessore dimezzato	26% C.B Come la 52, Y=2.92, spessore dimezzato	33% C.B Come la 51, Y=2.92, spessore dimezzato
Formulazione					
PZTN	100	100	100	100	100
Carbon Black	3.25	5.73	8.12	11.37	16.20
Mek-EtOH	48.95	54.3	59.48	66.5	77
GTO	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
B98	13.0	14.42	15.78	17.64	20.43
S160	3.17	3.52	3.85	4.31	5.00
PEG400	1.38	1.52	1.66	1.85	2.15
x	0.40	0.37	0.34	0.31	0.28
y	2.92	2.92	2.92	2.92	2.92
h lame (mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Spessori (µm)	100-90	100-90	100-90	100-100	100-100
Caratteristiche	Ottima plasticità ed elasticità. OK	Ottima plasticità ed elasticità. OK	Ottima plasticità ed elasticità. OK	Ottima plasticità ed elasticità. OK	Ottima plasticità ed elasticità. OK

6.2.2.3 Ottimizzazione delle sospensioni con Carbon Black

L'aggiunta di un agente porizzante influenza la formulazione di una sospensione per il colaggio; in questo paragrafo viene riportato uno studio approfondito volto a razionalizzare ed ottimizzare le sospensioni additivate di carbon black, partendo dalla sospensione ottimizzata senza l'aggiunta di un agente porizzante e con un singolo legante. Un processo di ottimizzazione analogo (non riportato) è stato poi effettuato per le sospensioni con due leganti (B76-B98). Con questi parametri sono stati prodotti 5 nastri con concentrazioni di CB pari al 3, 9, 20, 26 e 33 % (v/v) (Tabella 6.16, colate 28-33).

Relazione tra componente organica e carbon black

La formulazione di una sospensione è fortemente influenzata dall'aggiunta di un agente porizzante. In particolare la figura 6.18 mostra schematicamente il modello dell'aggiunta di polimero addizionale (disperdente, legante, plastificante) per compensare l'addizione di un agente porizzante. Come suggerito in un precedente lavoro riportato in letteratura [7], anche l'introduzione di CB in una sospensione ceramica deve essere controbilanciata da un incremento della componente organica per ottenere nastri integri e flessibili. La formulazione della sospensione ottimizzata senza agente porizzante (Tabella 6.13, colata 5bis) è stata quindi modificata variando il contenuto di solvente e di composti organici fino ad ottenere nastri integri e flessibili con un contenuto minimo e massimo prefissato rispettivamente 3 e 43 % (v/v) di CB rispetto la polvere. In figura 6.19 vengono riportate le foto di alcuni nastri prodotti durante il processo di ottimizzazione della sospensione col la massima concentrazione di CB.

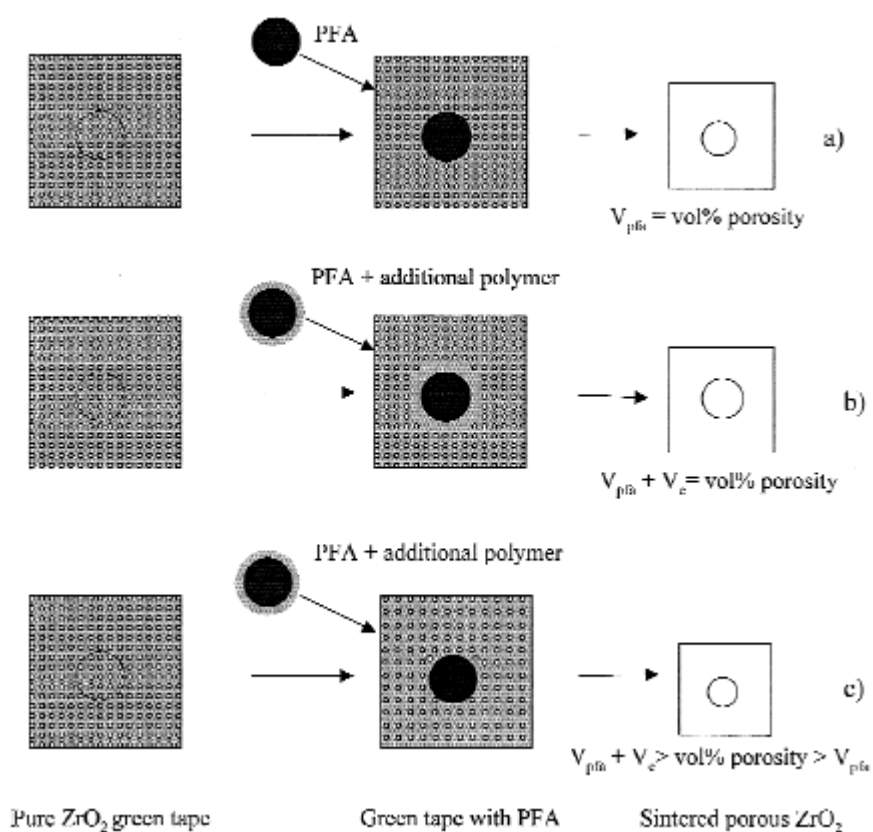


Figura 6.18 Modello rappresentativo dell'influenza dell'aggiunta di un agente porizzante (PFA) sulla microstruttura del nastro in verde. Si possono identificare 3 casi: (a) il PFA viene aggiunto senza aggiustamenti alla formulazione, (b) viene introdotto un polimero aggiuntivo che si distribuisce intorno alle particelle di PFA, (c) il polimero aggiuntivo è distribuito uniformemente nel nastro [8].

La concentrazione volumetrica di ciascun componente organico nelle due sospensioni ottimizzate col minimo e massimo contenuto di CB (colata 50 e 13) e quella della sospensione senza l'aggiunta di un agente porizzante, sono state messe in relazione al contenuto di CB (0, 3 e 43 %), ottenendo le relazioni lineari riportate in figura 6.20.

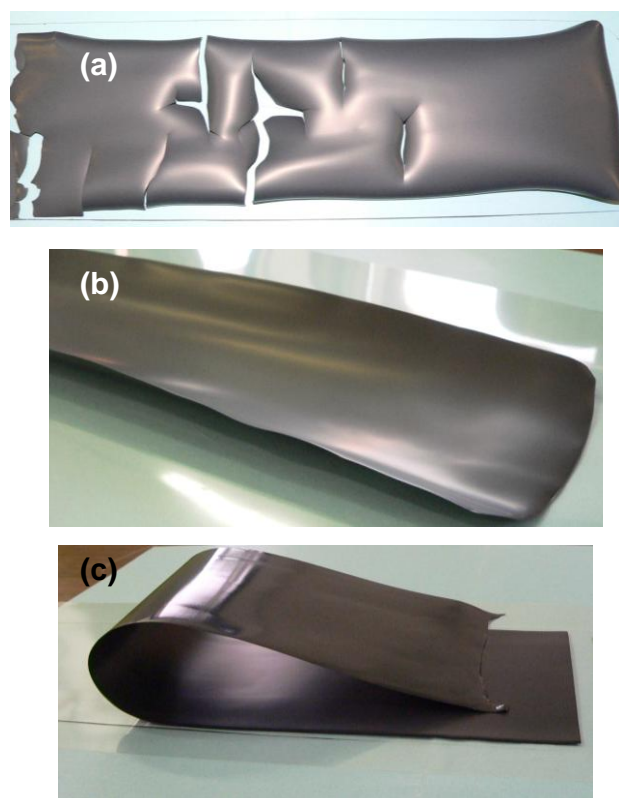


Figura 6.19 Ottimizzazione della sospensione per la produzione di nastri al 43% di CB (Tabella 6.16, colate 7-13): (a) e (b) studio dell'effetto delle quantità di legante e plastificanti; (c) nastro ottimizzato (colata 13).

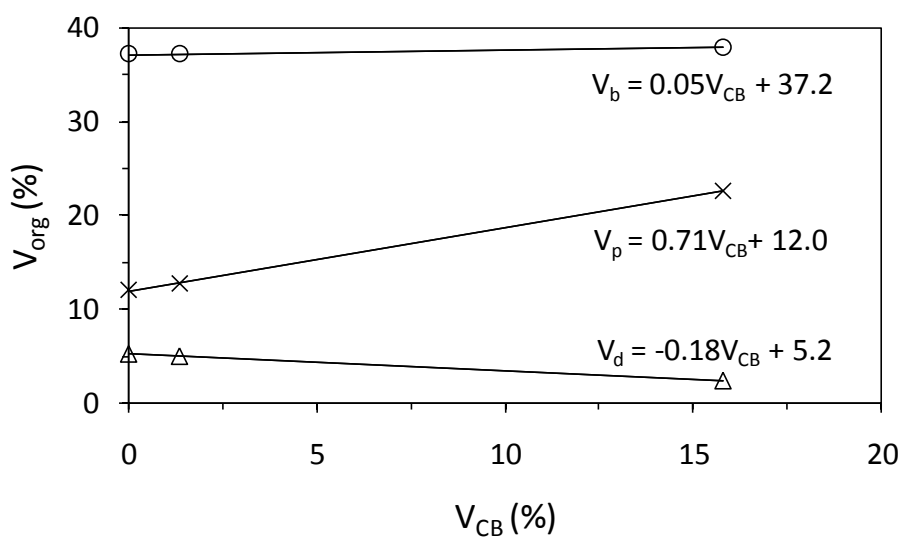


Figura 6.20 Relazioni lineari tra i volumi di deflocculante (V_d), legante (V_b) e plastificanti (V_p) rispetto al volume di CB (V_{CB}) nei nastri in verde.

Queste relazioni possono essere espresse come:

$$V_d = a_d \cdot V_{CB} + q_d = -0.18 V_{CB} + 5.2 \quad (6.3)$$

$$V_b = a_b \cdot V_{CB} + q_b = 0.05 V_{CB} + 37.2 \quad (6.4)$$

$$V_p = a_p \cdot V_{CB} + q_p = 0.71 V_{CB} + 12.0 \quad (6.5)$$

dove V_d , V_b , V_p sono rispettivamente i volumi di deflocculante, legante e plastificanti mentre V_{CB} è il volume di carbon black nei nastri in verde. Queste equazioni lineari (Fig. 6.20) hanno permesso di formulare 5 ulteriori sospensioni a differente concentrazione di CB (Tabella 6.17; colate 45-50), in grado di produrre nastri con appropriate caratteristiche di omogeneità, plasticità ed elasticità. La quantità di solvente addizionale, richiesto essenzialmente per disciogliere il PVB, è stata aumentata proporzionalmente all'incremento della concentrazione di legante.

Tabella 6.17 Composizione dei nastri a differente concentrazione di CB.

Nastro	PZTN (vol%)	Defloc. (vol%)	Binder (vol%)	Plast. (vol%)	CB (vol%)
0*	45.70	5.10	37.20	12.0	0.00
3*	43.72	4.95	37.23	12.75	1.35
9*	39.49	4.48	37.36	14.72	3.95
15*	35.71	4.05	37.47	16.47	6.30
20*	32.69	3.70	37.54	17.90	8.17
26*	29.32	3.33	37.64	19.45	10.26
33*	25.29	2.87	37.77	21.46	12.61
43*	21.29	2.40	37.91	22.62	15.78

*) concentrazione volumetrica di CB riferita alla polvere di PZTN

I valori dei coefficienti angolari delle rette corrispondenti alle equazioni 6.3, 6.4 e 6.5 evidenziano come l'introduzione del CB non influisca equamente sulla quantità di organico addizionale necessario ad ottimizzare le formulazioni delle sospensioni. Anche se, come previsto, la quantità di legante deve essere aumentata all'aggiunta del CB, è la concentrazione dei plastificanti a risentire

maggiormente dell'introduzione dell'agente porizzante. Poiché la funzione dei plastificanti è quella di impartire flessibilità, lavorabilità e distensibilità al legante [9], anche un piccolo incremento della concentrazione di legante nella sospensione richiede un adeguato aumento della quantità di plastificanti per ottenere nastri resistenti e flessibili.

Al contrario, sospensioni con alte concentrazioni di CB richiedono una minor quantità di deflocculante, introdotto per disperdere efficacemente la polvere ceramica. Prove di sedimentazione (Fig. 6.21) hanno evidenziato come il CB, per la sua chimica superficiale e la sua bassa densità, non necessita di un deflocculante per la sua dispersione. Per questa ragione, per una determinata quantità di frazione inorganica complessiva (PZTN + CB) è necessaria una minore quantità di deflocculante aumentando la quantità di CB; pertanto l'equazione corrispondente presenta di conseguenza una pendenza negativa.



Figura 6.21 Foto prove di sedimentazione del CB in MEK-EtOH dopo 50 ore: non si osserva alcuna presenza di sedimento.

La quantità di organico addizionale, necessaria ad ottimizzare una sospensione con un porizzante, è stata indicata da Corbin et al. [10] come “additional polymer ratio” (AP), dove il valore di AP può essere calcolato con la seguente equazione:

$$AP = \frac{[VP - VC \cdot (VP_0 / VC_0)]}{VT} \quad (6.6)$$

dove VP e VC sono rispettivamente il volume del polimero (deflocculante + legante + plastificanti) e quello della polvere ceramica in ciascuna formulazione con carbon clack, VP_0 e VC_0 il volume del polimero e della polvere ceramica nel nastro ottimizzato senza porizzante, mentre VT è il volume totale in verde.

Utilizzando le equazioni 6.3, 6.4 e 6.5, VP può essere espresso in funzione di V_{CB} :

$$VP = V_{CB} (a_d + a_b + a_p) + (q_d + q_b + q_p) \quad (6.7)$$

Mentre VC si può esprimere come:

$$VC = VT - (VP + V_{CB}) \quad (6.8)$$

Considerando che il rapporto VP_0 / VC_0 è pari a $54.3 / 45.7$ e $VT = 100$, l'equazione 6.6 dà origine per differenti concentrazioni di CB alla seguente equazione lineare tra AP e V_{CB} :

$$AP = 0.025 V_{CB} \quad (6.9)$$

Questi risultati non solo confermano la necessità di polimero addizionale quando il CB viene introdotto in una sospensione per il colaggio su nastro, ma hanno anche evidenziato una relazione lineare tra AP and V_{CB} (Fig. 6.22).

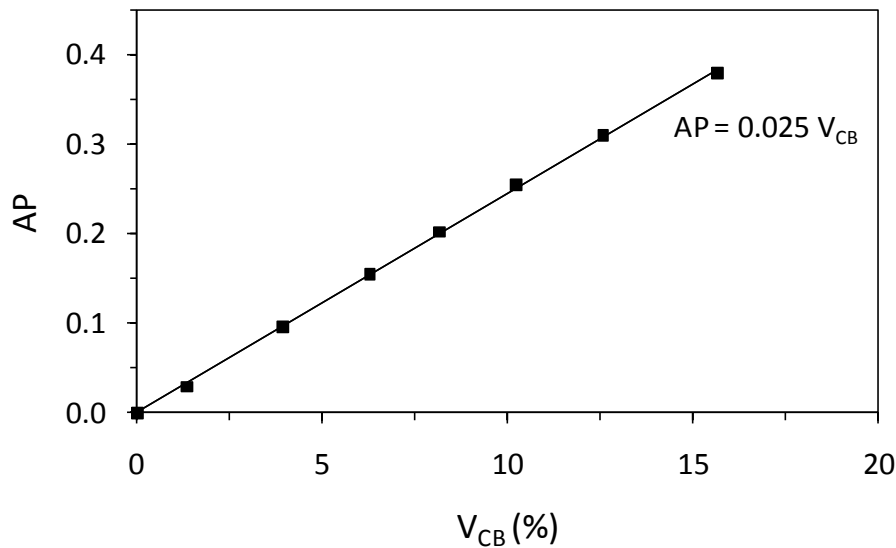


Figura 6.22 Quantità di polimero addizionale (AP) richiesto in seguito all'introduzione di quantità crescenti di CB.

Relazione tra componente organica e superficie specifica

Gli additivi organici utilizzati in una sospensione ceramica interagiscono fortemente con la superficie delle polveri [11]: pertanto, AP può essere correlato alla superficie specifica totale (SSA_t) della polvere inorganica presente in ciascun nastro in verde, includendo il valore di superficie specifica sia della polvere ceramica che del CB, come riportato nella seguente equazione:

$$SSA_t = \frac{Wt\%_{PZTN} \cdot SSA_{PZTN} + Wt\%_{CB} \cdot SSA_{CB}}{Wt\%_{PZTN} + Wt\%_{CB}} \quad (6.10)$$

dove $Wt\%_{PZTN}$ e $Wt\%_{CB}$ sono rispettivamente la percentuale in peso del PZTN e del CB nel nastro in verde, mentre SSA_{PZTN} e SSA_{CB} sono rispettivamente le superfici specifiche del PZTN ($3.0 \text{ m}^2/\text{g}$) e del CB ($10.0 \text{ m}^2/\text{g}$). Quando un agente porizzante inorganico con un'elevata SSA sostituisce la polvere ceramica, porta ad un incremento della SSA_t , la cui variazione percentuale (ΔSSA_t) può essere calcolata utilizzando l'equazione 6.11:

$$\Delta SSA_t = \frac{SSA_t - SSA_{PZTN}}{SSA_{PZTN}} \cdot 100 \quad (6.11)$$

La figura 6.23 mostra la relazione tra ΔSSA_t e AP; ad un aumento della superficie totale corrisponde un incremento quasi proporzionale dell'AP.

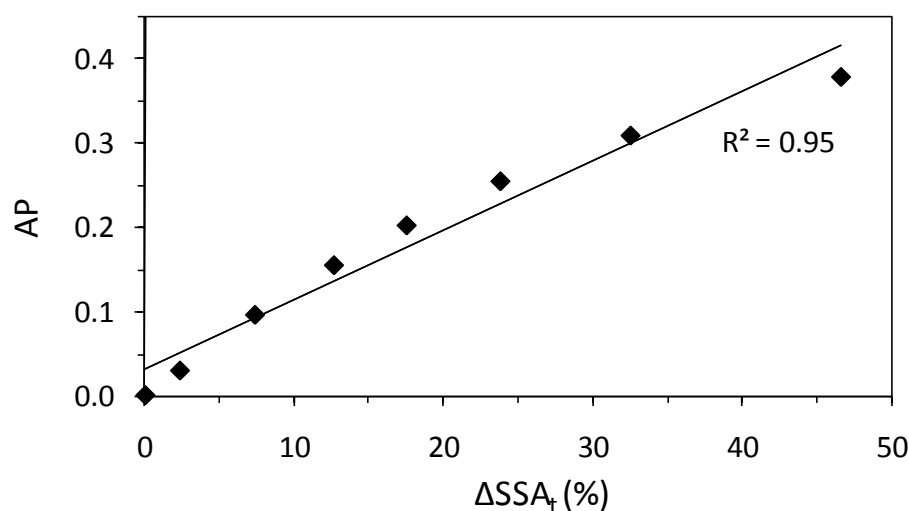


Figura 6.23 Polimero addizionale (AP) in funzione della variazione percentuale della superficie specifica totale.

Si può ipotizzare che la leggera deviazione dalla linearità sia causata da una non-proporzionalità tra ΔSSA_t ed uno o più additivi organici considerati nel calcolo dell'AP. Per meglio comprendere questo andamento, ΔSSA_t è stato messo in relazione con il ΔV_{org} , cioè la variazione percentuale del volume in verde di ciascun componente organico (deflocculante, legante, plastificanti) presente nelle formulazioni. In particolare ΔV_{org} per ciascun nastro in verde è stato calcolato secondo l'equazione 6.12:

$$\Delta V_{org} = \frac{V_{org} - V_{org\ 0\%CB}}{V_{org\ 0\%CE}} \cdot 100 \quad (6.12)$$

dove V_{org} e $V_{org\ 0\%CB}$ sono il volume del deflocculante, legante e plastificanti nei nastri in verde rispettivamente con e senza aggiunta di CB; la figura 6.24 mostra la correlazione fra ΔSSA_t e ΔV_{org} .

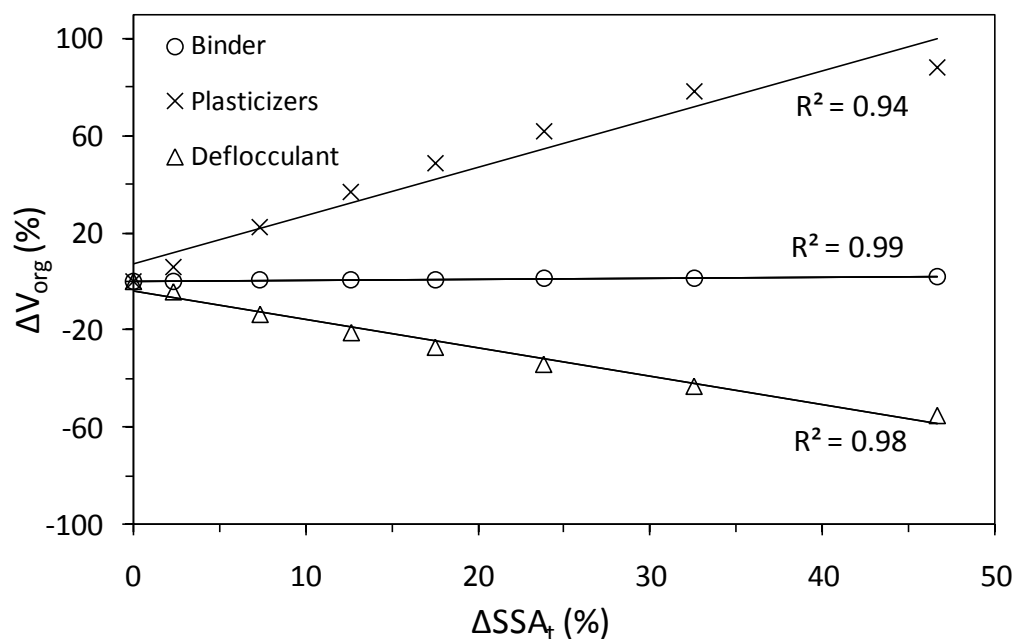


Figura 6.24 Variazione percentuale (ΔV_{org}) del volume dei differenti componenti organici (plastificanti, legante, deflocculante) in funzione del ΔSSA_t .

Mentre le variazioni di volume del legante e del deflocculante sono direttamente proporzionali a ΔSSA_t , la variazione del volume dei plastificanti non segue un andamento proporzionale. Questo comportamento può essere giustificato considerando che se da un lato il deflocculante ed il legante agiscono direttamente sulla superficie delle particelle, dall'altro l'azione dei plastificanti viene espletata sulle e/o attorno le catene polimeriche del legante, assicurandone il movimento all'interno della matrice del nastro. Poiché le catene di PVB sono abbastanza lunghe (PM medio 40-70000 uma), anche un piccolo aumento della quantità di legante richiede un incremento significativo del contenuto di plastificanti. La correlazione fra la variazione percentuale del plastificante e ΔSSA_t riflette bene l'andamento riscontrato per l'AP in funzione del ΔSSA_t (Fig. 6.23), evidenziando come l'andamento di AP in funzione di CB sia maggiormente

determinato dai plastificanti, a loro volta i più influenzati dall'aggiunta del CB.

Nel paragrafo relativo all'ottimizzazione del processo di laminazione, verrà evidenziata la necessità di riformulare le sospensioni, mantenendo costante il rapporto volumetrico (Y) tra legante e plastificanti per ciascun nastro in verde a contenuto variabile di CB. Per queste nuove formulazioni (Tabella 6.16, colate 51-62) le variazioni percentuali dei volumi in verde di legante e plastificanti, calcolati dall'equazione 6.12, risultano proporzionali a ΔSSA_t (Fig. 6.25).

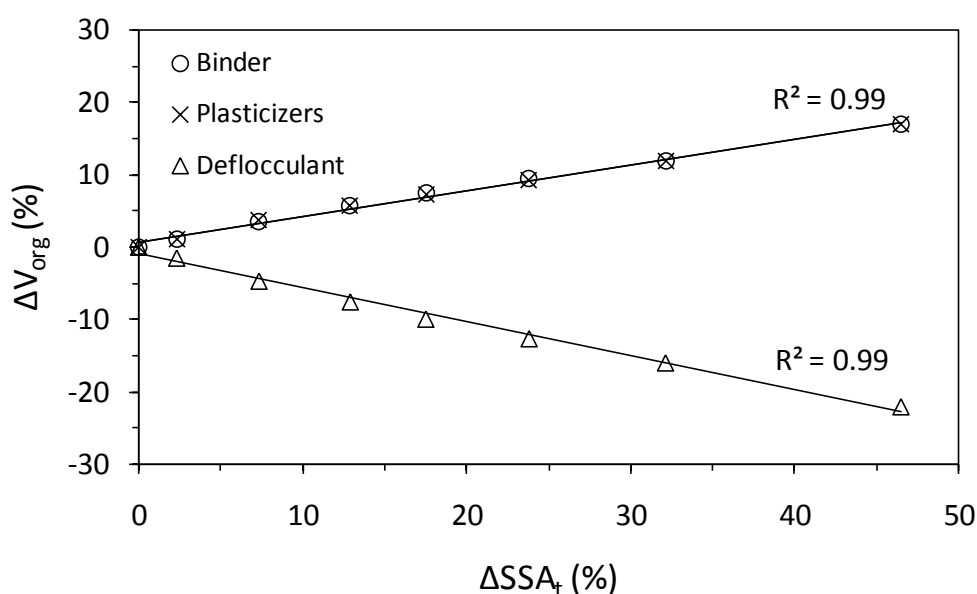


Figura 6.25 Variazione percentuale (ΔV_{org}) del volume degli organici (plastificanti, legante, deflocculante) in funzione del ΔSSA_t per le formulazioni a Y costante.

È stato verificato infatti che anche un contenuto inferiore di plastificanti garantisce l'ottenimento di nastri integri e flessibili. Un'eccessiva quantità di PEG e S160 nelle formulazioni (Tabella 6.16, colate 45-50) portava alla formazione di una fase oleosa sulla superficie dei nastri dopo uno stoccaggio di una settimana. Il coefficiente angolare della retta ottenuta riportando il valore di AP, calcolato utilizzando l'equazione 6.9 per ogni nuova sospensione, diminuisce da 0.025 a 0.018, in funzione dell'aggiunta di una minor quantità di plastificanti. Il grafico AP in funzione di ΔSSA_t (Fig. 6.26) mostra una proporzionalità di tipo lineare.

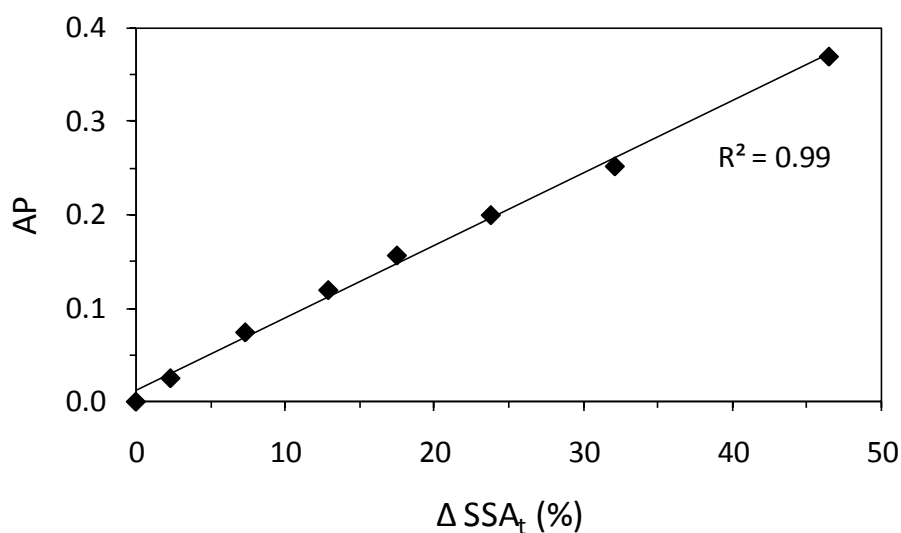


Figura 6.26 Polimero addizionale (AP) in funzione della variazione % della superficie specifica totale (ΔSSA_t) per le formulazioni a Y costante.

Conclusioni

Questa parte del lavoro può essere riassunta come segue:

- Lo studio e l'ottimizzazione del processo di colaggio su nastro in solvente organico ha permesso la realizzazione di nastri a quantità crescente di carbon black: 3, 9, 15, 20, 26, 33, 43 % v/v.
- E' stato dimostrato come aumentando la concentrazione di CB nelle sospensioni, il polimero addizionale debba essere incrementato proporzionalmente.
- Le quantità degli additivi organici, necessari alla preparazione della sospensione, sono influenzati in differente maniera dall'aggiunta del CB.
- La quantità addizionale di polimero può essere correlata all'aumento della superficie specifica totale delle polveri inorganiche (CB+PZTN), in seguito all'introduzione di un agente porizzante con un'elevata area superficiale.
- Sono state individuate correlazioni lineari tra la quantità di CB e rispettivamente le quantità di legante, plastificanti, e solvente necessarie per ottenere nastri integri e flessibili, permettendo così la pianificazione di

sospensioni con caratteristiche idonee al colaggio indipendentemente dalla percentuale di agente porizzante (nell'intervallo considerato).

6.2.3 Processo di laminazione

Come già illustrato nel capitolo 3, la laminazione è il processo necessario alla realizzazione di multilaminati. I nastri ottenuti mediante colaggio, una volta punzonati, ovvero tagliati secondo la geometria e dimensione desiderata, vengono impilati uno sull'altro. Applicando una certa pressione ad un'opportuna temperatura si ottiene l'adesione tra gli strati che porta alla produzione del multilaminato di interesse in verde.

Questo processo deve garantire un'ottima laminazione tra gli strati limitando il più possibile l'effetto "squeezing", la perdita cioè di materiale che può indurre delle deformazioni nel multilaminato. Dal processo di laminazione dipendono le caratteristiche del manufatto finale, pertanto è necessaria un'accurata ottimizzazione delle condizioni di termocompressione in termini di temperatura (T_L), pressione (P_L) e tempo. La temperatura deve assicurare il rammollimento dei nastri, deve cioè superare la temperatura di transizione vetrosa del legante per permettere così uno scorrimento viscoso degli strati quando sottoposti a pressione. Chiave del processo è quindi individuare la giusta combinazione tra temperatura e pressione che garantisca la perfetta adesione tra gli strati, limitando nel contempo la formazione di stress interni al campione [12].

Lo studio è stato dapprima rivolto all'ottimizzazione delle condizioni di laminazione partendo da strati con la stessa quantità di CB (multilaminati monocomposizionali denominati "bulk"), focalizzando poi l'attenzione sull'ottimizzazione del processo per ottenere multilaminati a gradiente di CB.

Tutte le prove di termocompressione effettuate su multilaminati bulk e a gradiente di porosità sono state riportate nelle Tabelle così individuabili:

- o Multilaminati bulk a singolo o doppio legante (Tabelle 6.18 a e b).
- o Multilaminati a gradiente e doppio legante (Tabelle 6.19 a - c).

o Multilaminati a gradiente e singolo legante (Tabelle 6.20 a - d).

Il carattere blu in corsivo mette in evidenza le prove per le quali non è stato ottenuto un multilaminato integro dopo il ciclo di debonding e sinterizzazione.

Le notazioni utilizzate sono state riassunte in Tabella 6.21:

Tabella 6.21 Notazioni utilizzate per descrivere il processo di laminazione.

Sigla	Descrizione
Camp.	Numero a cui fa riferimento il laminato
Strati	Numero di strati di cui è composto il laminato. La notazione: x/y/z indica un multilaminato costituito da 3 diversi nastri (separati dalla barra), dove x, y e z è il numero di strati impiegati di ciascuna colata.
Nastro	Numero della colata a cui si fa riferimento
% CB	% vol di Carbon Black rispetto il PZTN presente nella colata
% polv	Carico in polvere nel nastro in verde (% vol)
% org	Organico (disperdente, leganti e plastificanti) presenti nel nastro in verde (% vol)
Y	Rapporto $V_{\text{leganti}}/V_{\text{plastif.}}$ nel nastro
T	Temperatura di laminazione. Con “rinv 70°C, 30” si indica il processo di rinvenimento eseguito subito dopo laminazione, effettuato senza applicazione di pressione a 70°C per 30 minuti.
P	Pressione applicata durante la laminazione
t	Tempo di applicazione della pressione alla temperatura T di laminazione
wt₁	Peso del campione prima della laminazione
wt₂	Peso del campione dopo laminazione
Δwt	Perdita di peso del campione causa squeezing di materiale durante la laminazione
h1	Spessore del campione prima della laminazione
h2	Spessore del campione dopo laminazione
Δh	Differenza di spessore dopo laminazione
ρ	Densità in verde del multilaminato (g/cm^3) e densità relativa a quella teorica del singolo nastro in verde (%)
SQ	Entità dell'effetto squeezing: leggero (X), medio (XX), forte (XXX)

Tabella 6.18 a Multilaminati bulk: catalogazione parametri variati nel processo di termocompressione.

CARATTERISTICHE LAMINATO							TERMOCOMPRESSIONE			CARATTERISTICHE MULTILAMINATO									
Camp.	Strati	Nastro	%CB	%polv	%org	Y	T (°C)	P (Kg/cm ²)	t (min)	wt ₁ (g)	wt ₂ (g)	Δwt (%)	h ₁ (μm)	h ₂ (μm)	Δh (%)	ρ g/cm ³	ρ (%)	SQ	Note
1*	3	27	0	49.9	50.1	2.57	50	150	30	4.68	4.57	2.3	800	620	22.5	4.29	94.8	XX	OK
2*	3	27	0	49.9	50.1	2.57	50	100	30	4.64	4.58	1.2	790	630	20.3	4.19	92.4	XX	Leggera delam.
3*	4	28	33	26.3	60.5	1.55	50	150	30	3.88	3.61	6.9	820	755	7.9	2.85	91.6	XX	OK
4*	4	28	33	26.3	60.5	1.55	50	100	30	3.95	3.88	1.8	830	810	2.4	2.85	91.6	XX	Leggera delam.
1	3	50	3	43.7	54.9	2.92	46-48	250	30	3.33	3.32	0.1	665	655	1.5	4.04	97.8	no	OK
							46-48	300	30										
2	3	50	3	43.7	54.9	2.92	46-48	300	30	3.33	3.33	0	665	660	0.7	4.01	97.1	no	OK
							50-52	300	30										
3	3	50	3	43.7	54.9	2.92	50-52	300	30	3.32	3.29	0.8	660	655	0.8	4.00	96.8	no	OK
							58-60	300	30										
4	3	50	3	43.7	54.9	2.92	46-48	300	30	3.18	3.14	1.1	645	640	0.8	3.91	94.7	no	OK
							59-60	300	30										
5	3	55	9	40.3	55.7	2.92	50-52	300	30	3.08	3.06	0.6	650	640	1.5	3.80	96.5	no	OK
							54-56	300	30										
6	3	55	9	40.3	55.7	2.92	54-56	300	30	3.15	3.15	0	665	660	0.7	3.79	96.3	no	Delam a spot
7	3	55	9	40.3	55.7	2.92	58-60	300	30	3.15	3.15	0.1	670	665	0.8	3.82	97	no	OK

* Campioni a doppio legante e stampo rettangolare 34 x 50 mm

Tabella 6.18 b Multilaminati bulk: catalogazione parametri variati nel processo di termocompressione.

CARATTERISTICHE LAMINATO							TERMOCOMPRESSIONE			CARATTERISTICHE MULTILAMINATO									
Camp.	Strati	Nastro	%CB	%polv	%org	Y	T (°C)	P (Kg/cm ²)	t (min)	wt ₁ (g)	wt ₂ (g)	Δwt (%)	h ₁ (μm)	h ₂ (μm)	Δh (%)	ρ g/cm ³	ρ (%)	SQ	Note
8	5	55	9	40.3	55.7	2.92	58-60	300	30	5.34	5.33	0.2	1170	1130	3.4	3.94	96.3	no	OK
9	5	55	9	40.3	55.7	2.92	58-60	300	30	5.31	5.28	0.6	1155	1110	3.9	3.94	96.7	no	OK
10	5	54	15	37.1	56.4	2.92	58-60	300	30	4.81	4.8	0.2	1125	1065	5.3	3.75	96.2	X	OK
11	5	54	15	37.1	56.4	2.92	58-60	300	30	4.84	4.79	1.0	1135	1050	7.5	3.75	97.1	X	OK
12	5	53	20	34..3	57.0	2.92	58-60	300	30	4.72	4.7	0.4	1170	1100	6.0	3.60	95.3	no	OK
13	5	53	20	34..3	57.0	2.92	58-60	300	30	4.65	4.62	0.6	1145	1070	6.6	3.60	95.8	no	OK
14	5	52	26	31.4	57.7	2.92	58-60	300	30	4.3	4.29	0.2	1105	1065	3.6	3.43	94.1	no	OK
15	5	52	26	31.4	57.7	2.92	58-60	300	30	4.33	4.3	0.7	1110	1065	4.1	3.43	94.0	no	OK
16	5	51	33	27.7	58.5	2.92	58-60	300	30	3.86	3.85	0.3	1080	1025	5.1	3.22	93.5	no	OK
17	7	51	33	27.7	58.5	2.92	58-60	300	30	5.44	5.41	0.6	1515	1450	4.3	3.22	92.9	no	OK
18	6	58	9	40.3	55.7	2.92	58-60	300	30	2.74	2.7	1.5	625	570	8.8	3.94	96.1	no	OK
19	6	58	9	40.3	55.7	2.92	58-60	300	30	2.68	2.67	0.4	620	575	7.3	3.94	94.7	no	OK
20	6	59	15	37.1	56.4	2.92	58-60	300	30	2.62	2.6	0.8	615	580	5.7	3.75	96.1	no	OK
21	6	59	15	37.1	56.4	2.92	58-60	300	30	2.59	2.56	1.2	615	570	7.3	3.75	95.8	no	OK
22	6	60	20	34..3	57.0	2.92	58-60	300	30	2.34	2.33	0.4	620	550	11.3	3.60	94.5	no	OK
23	6	60	20	34..3	57.0	2.92	58-60	300	30	2.32	2.28	1.7	600	525	12.5	3.60	96.6	no	OK
24	6	61	26	31.4	57.7	2.92	58-60	300	30	2.4	2.39	0.4	635	600	5.5	3.43	93.7	no	OK
25	6	61	26	31.4	57.7	2.92	58-60	300	30	2.4	2.4	0.0	630	600	4.8	3.43	94.2	no	OK
26	6	62	33	27.7	58.5	2.92	58-60	300	30	2.1	2.08	1.0	625	555	11.2	3.22	93.2	no	OK
27	6	62	33	27.7	58.5	2.92	58-60	300	30	2.11	2.09	0.9	615	565	8.1	3.22	92.4	no	OK
28	4	5bis h=1.2	0	50.1	49.9	2.54	58-60	300	30	6.42	6.38	0.6	1270	1135	10.6	4.55	98.7	no	OK
29	6	26	0	50.1	49.9	2.54	58-60	300	30	2.16	2.14	0.9	525	400	23.8	4.55	94.9	no	OK

Tabella 6.19 a Multilaminati a gradiente, doppio legante: catalogazione dei parametri variati nel processo di termocompressione.

CARATTERISTICHE LAMINATO					TERMOCOMPRESSIONE			CARATTERISTICHE MULTILAMINATO								
Camp.	Strati	Nastro	%CB	%org	Y	T (°C)	P (Kg/cm ²)	t (min)	wt ₁ (g)	wt ₂ (g)	Δwt (%)	h ₁ (μm)	h ₂ (μm)	Δh (%)	SQ	Note
1	5	28	33	60.5	variabile	70	200	15	9.29	8.55	8.0	1710	1488	13.0	XXX	<i>Deform. causa asportaz materiale</i>
		31	26	58.5												
		30	20	56.8												
		29	9	53.5												
		27	0	50.1												
2	5	28	33	60.5	variabile	70	200	15	9.29	8.52	8.3	1730	1464	15.4	XXX	<i>Deform. causa asportaz materiale</i>
		31	26	58.5												
		30	20	56.8												
		29	9	53.5												
		27	0	50.1												
3	5	28	33	60.5	variabile	70	150	30	9.3	8.93	4.0	1795	1546	13.9	XX	OK
		31	26	58.5												
		30	20	56.8												
		29	9	53.5												
		27	0	50.1												
4	5	28	33	60.5	variabile	70	150	30	9.29	8.85	4.7	1740	1520	12.6	XX	OK
		31	26	58.5												
		30	20	56.8												
		29	9	53.5												
		27	0	50.1												
5	5	28	33	60.5	variabile	70	150	30	9.00	8.58	4.7	1660	1422	14.3	XX	OK
		31	26	58.5												
		30	20	56.8												
		33	9	53.5												
		32	0	50.1												

Tabella 6.19 b Multilaminati a gradiente, doppio legante: catalogazione dei parametri variati nel processo di termocompressione.

CARATTERISTICHE LAMINATO					TERMOCOMPRESSIONE			CARATTERISTICHE MULTILAMINATO								
Camp.	Strati	Nastro	%CB	%org	Y	T (°C)	P (Kg/cm ²)	t (min)	wt ₁ (g)	wt ₂ (g)	Δwt (%)	h ₁ (μm)	h ₂ (μm)	Δh (%)	SQ	Note
6	5	28	33	60.5	variabile	70	150	30	9.29	8.47	8.8	1710	1450	15.2	XX	OK
		31	26	58.5												
		30	20	56.8												
		33	9	53.5												
		32	0	50.1												
7	5	28	33	60.5	variabile	70	150	30	9.18	8.51	7.3	1690	1440	14.8	XX	OK
		31	26	58.5												
		30	20	56.8												
		33	9	53.5												
		32	0	50.1												
8	5	28	33	60.5	variabile	70	150	30	9.18	8.81	4.0	1700	1450	14.7	XX	OK
		31	26	58.5												
		30	20	56.8												
		33	9	53.5												
		32	0	50.1												
9	5	28	33	60.5	variabile	70	150	15	9.42	8.81	6.5	1680	1485	11.6	X	OK
		31	26	58.5												
		30	20	56.8												
		33	9	53.5												
		34	3	51.4												
10	5	28	33	60.5	variabile	70	150	15	9.31	9.01	3.2	1650	1500	9.1	X	OK
		31	26	58.5												
		30	20	56.8												
		33	9	53.5												
		34	3	51.4												

Tabella 6.19 c Multilaminati a gradiente, doppio legante: catalogazione dei parametri variati nel processo di termocompressione.

CARATTERISTICHE LAMINATO						TERMOCOMPRESSIONE			CARATTERISTICHE MULTILAMINATO							
Camp.	Strati	Nastro	%CB	%org	Y	T (°C)	P (Kg/cm ²)	t (min)	wt ₁ (g)	wt ₂ (g)	Δwt (%)	h ₁ (μm)	h ₂ (μm)	Δh (%)	SQ	Note
11	5	28	33	60.5	<i>variabile</i>	70 (rinv 70°C, 30')	150	15	9.21	8.74	5.1	1660	1470	11.4	X	OK
		31	26	58.5												
		30	20	56.8												
		33	9	53.5												
		34	3	51.4												
12	5	28	33	60.5	<i>variabile</i>	70 (rinv 70°C, 30')	150	15	9.35	8.99	3.9	1690	1500	11.2	X	OK
		31	26	58.5												
		30	20	56.8												
		33	9	53.5												
		34	3	51.4												

Tabella 6.20 a Multilaminati a gradiente, singolo legante: catalogazione dei parametri variati nel processo di termocompressione.

CARATTERISTICHE LAMINATO						TERMOCOMPRESSIONE			CARATTERISTICHE MULTILAMINATO							
Camp.	Strati	Nastro	%CB	%org	Y	T (°C)	P (Kg/cm ²)	t (min)	wt ₁ (g)	wt ₂ (g)	Δwt (%)	h ₁ (μm)	h ₂ (μm)	Δh (%)	SQ	Note
1*	3	13 11 5bis	43 33 0	62.3 60.3 49.9	variabile	70	200	30	8.2	7.73	5.7	1483	1390	6.3	XX	OK
2*	3	45 49 48	43 33 0	62.3 60.3 49.9	variabile	70	200	30	8.17	7.78	4.8	1475	1389	5.8	XX	OK
3*	3	45 49 48	43 33 0	62.3 60.3 49.9	variabile	70	200	30	7.94	7.56	4.8	1456	1399	3.9	XX	OK
1	6	41 44 39 40 42 43	33 26 20 15 9 3	60.3 58.3 56.6 55.2 56.6 51.2	variabile	70	150	15	9.65	9.47	1.9	2180	2150	1.4	XX	OK
2	6	41 44 39 40 42 43	33 26 20 15 9 3	60.3 58.3 56.6 55.2 56.6 51.2	variabile	70	150	15	9.78	9.53	2.6	2195	2130	3.0	XX	OK

* Stampo rettangolare 34 x 50 mm

Tabella 6.20 b Multilaminati a gradiente, singolo legante: catalogazione dei parametri variati nel processo di termocompressione.

CARATTERISTICHE LAMINATO						TERMOCOMPRESSIONE			CARATTERISTICHE MULTILAMINATO							
Camp.	Strati	Nastro	%CB	%org	Y	T (°C)	P (Kg/cm ²)	t (min)	wt ₁ (g)	wt ₂ (g)	Δwt (%)	h ₁ (μm)	h ₂ (μm)	Δh (%)	SQ	Note
3	3	45 49 48	33 26 20	62.1 60.4 59.1	variabile	50	250	15		2.58			670		X	Legg. Delam.
4	3	45	33	62.1	variabile	50	200	15		2.64			695		X	OK
		49	26	60.4		50	250	15								
5	3	45	33	62.1	variabile	45	150	15		2.59			680		X	OK
		49	26	60.4		45	250	15								
		48	20	59.1		50	250	15								
6	6 3/2/1	47 (1) 46 (2) 50 (3)	15 9 3	58 56.6 54.9	variabile	70	150	15		6.49			1350		XX	OK
7	6 3/2/1	45 (1) 49 (2) 48 (3)	33 26 20	62.1 60.4 59.1	variabile	70	150	15		5.37			1360		XX	OK
8	6	45 49 48 47 46 50	33 26 20 15 9 3	62.1 60.4 59.1 58 56.6 54.9	variabile	70	150	15		5.78			1350		XX	OK
9	6	45 49 48 47 46 50	33 26 20 15 9 3	62.1 60.4 59.1 58 56.6 54.9	variabile	60	150	30	6.75	6.71	0.6	1385	1325	4.3	XX	OK
10	6 3/2/1	54 (1) 55 (2) 56 (3)	15 9 3	56.4 55.7 54.9	2.92	60	300	30	6.44	6.41	0.5	1385	1300	6.1	X	OK

Tabella 6.20 c Multilaminati a gradiente, singolo legante: catalogazione dei parametri variati nel processo di termocompressione.

CARATTERISTICHE LAMINATO						TERMOCOMPRESSIONE			CARATTERISTICHE MULTILAMINATO							
Camp.	Strati	Nastro	%CB	%org	Y	T (°C)	P (Kg/cm ²)	t (min)	wt ₁ (g)	wt ₂ (g)	Δwt (%)	h ₁ (μm)	h ₂ (μm)	Δh (%)	SQ	Note
11	6 3/2/1	51 (1) 52 (2) 53 (3)	33 26 20	58.5 57.6 57.0	2.92	60	300	30	5.23	5.20	0.6	1335	1250	6.4	X	OK
12	6	51 52 53 54 55 56	33 26 20 15 9 3	58.5 57.6 57.0 56.4 55.7 54.9	2.92	60	300	30	5.57	5.55	0.9	1325	1250	5.7	X	OK
13	6	51 52 53 54 55 56	33 26 20 15 9 3	58.5 57.6 57.0 56.4 55.7 54.9	2.92	60	150	30	5.64	5.63	0.2	1315	1250	4.9	X	OK
14	3	51 52 53	33 26 20	58.5 57.6 57.0	2.92	60	150	30	2.58	2.54	1	665	630	5.3	X	OK
15	3	51 52 53	33 26 20	58.5 57.6 57.0	2.92	60 (rinv 70°)	150	30	2.59	2.54	2	670	650	3.0	X	OK
6	6 2/2/2	51 (2) 52 (2) 53 (2)	33 26 20	58.5 57.6 57.0	2.92	60	300	30	5.10	5.07	0.6	1320	1270	3.8	X	OK
17	6 2/2/2	51 (2) 52 (2) 53 (2)	33 26 20	58.5 57.6 57.0	2.92	60 (rinv 70°)	300	30	5.10	5.07	0.6	1310	1270	3.0	X	OK
18	3	54 55 56	15 9 3	56.4 55.7 54.9	2.92	60	150	30	3.17	3.17	0	700	665	5.0	X	OK

Tabella 6.20 d Multilaminati a gradiente, singolo legante: catalogazione dei parametri variati nel processo di termocompressione.

CARATTERISTICHE LAMINATO						TERMOCOMPRESSIONE			CARATTERISTICHE MULTILAMINATO							
Camp.	Strati	Nastro	%CB	%org	Y	T (°C)	P (Kg/cm ²)	t (min)	wt ₁ (g)	wt ₂ (g)	Δwt (%)	h ₁ (μm)	h ₂ (μm)	Δh (%)	SQ	Note
19	3	54 55 56	15 9 3	56.4 55.7 54.9	2.92	60 (rinv 70°)	150	30	3.14	3.14	0	690	665	3.6	X	OK
20	6 2/2/2	54 (2) 55 (2) 56 (2)	15 9 3	56.4 55.7 54.9	2.92	60	300	30	6.30	6.27	0.5	1370	1320	3.6	X	OK
21	6 2/2/2	54 (2) 55 (2) 56 (2)	15 9 3	56.4 55.7 54.9	2.92	60 (rinv 70°)	300	30	6.32	6.28	0.6	1380	1315	4.7	X	OK
22	6	62 61 60 59 58 57	33 26 20 15 9 3	58.5 57.6 57.0 56.4 55.7 54.9	2.92	60	150	30	2.51	2.51	0	620	575	7.3	X	OK
23	6	62 61 60 59 58 57	33 26 20 15 9 3	58.5 57.6 57.0 56.4 55.7 54.9	2.92	60	150	30	2.57	2.57	0	635	635	7.1	X	OK

6.2.3.1 Multilaminati bulk

Il processo di laminazione è stato dapprima effettuato andando ad accoppiare gli strati secondo le possibili orientazioni. Un nastro infatti è costituito da una faccia superiore (la superficie cioè esposta all'aria durante l'essiccamento) ed una inferiore (la superficie in contatto col substrato polimerico). La superficie superiore del nastro è costituita da particelle ceramiche che non essendo completamente ricoperte della matrice polimerica danno origine ad una superficie ruvida/opaca (Fig. 6.27). La superficie inferiore, a contatto col nastro polimerico, presenta invece una superficie perfettamente piana in quanto la frazione organica, causa sia l'affinità per il supporto polimerico che l'azione di gravità, livella perfettamente la superficie ricoprendo tutti gli spazi liberi tra una particella e l'altra.

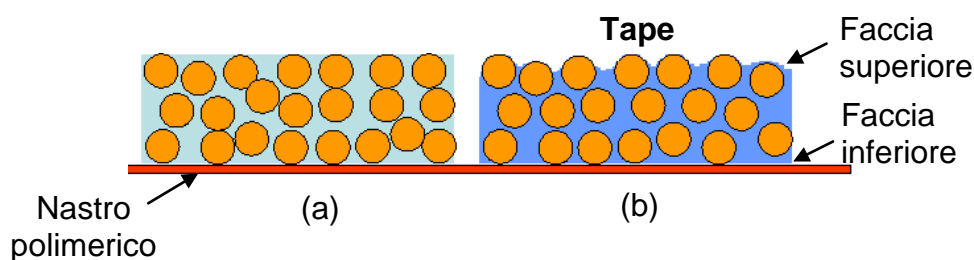


Figura 6.27 Sospensione prima (a) e dopo (b) essiccamento. Il nastro mostra una faccia superiore “ruvida” causa l’irregolarità della superficie, e una faccia inferiore “lucida” grazie alla presenza di organico che pareggia la superficie.

Durante l’impilaggio dei vari strati, l’accoppiamento tra ciascuno di essi può avvenire come combinazione di una faccia superiore con una inferiore, superiore-superiore oppure inferiore-inferiore. Prove preliminari di termocompressione hanno mostrato come la configurazione superiore-inferiore porta all’ottenimento di multilaminati più uniformi rispetto gli altri accoppiamenti. Questo può essere attribuito presenza di un certo quantitativo di legante della superficie inferiore del nastro che va a riempire le rugosità presenti sulla superficie superiore dello strato.

L'ottimizzazione dei parametri di termocompressione è stata effettuata sui multilaminati col minor contenuto di carbon black (campioni dall'1 al 7 della Tabella 6.18a), in quanto questi campioni contengono la minor quantità di organico (leganti e plastificanti). Pur essendo infatti la temperatura di transizione vetrosa indipendente dalla quantità di organico presente nel nastro, è ragionevole ipotizzare che maggiore è la quantità di fase polimerica presente, maggiore sarà la frazione rammollita di nastro responsabile di una buona laminazione. Mantenendo quindi la pressione costante e variando la temperatura di termocompressione sono state individuate le condizioni ottimali per ottenere una buona laminazione con trascurabile effetto "squeezing":

T = 60°C, 30 minuti;

P = 300 Kg/cm² (29.4 MPa), 30 minuti.

Una temperatura inferiore ai 60°C sembra non essere sufficiente a rammollire completamente il manufatto e quindi non consente, pur per aumenti considerevoli di pressione, una corretta adesione tra gli strati. È quindi necessario aumentare di qualche grado la temperatura a cui a termine la transizione vetrosa ($T_g = 53^\circ\text{C}$, determinata via DSC) per assicurare una adeguata laminazione.

Con queste condizioni di laminazione sono stati prodotti con successo i 6 multilaminati bulk per ciascuna delle 6 composizioni a diversa quantità di CB (3, 9, 15, 2, 26, 33 % v/v).

Prove preliminari di termocompressione sono state effettuate anche per strati a doppio legante (B98-B76) (campioni da 1* a 4*, Tabella 6.18a). In queste prove è stata fissata una temperatura di laminazione pari a 50°C, temperatura al di sopra della temperatura di rammollimento misurata: 37-38°C per i campioni al 0% in CB (campioni 1* e 2*) e 23-24°C per i campioni al 33% in CB (campioni 3* e 4*). Pur considerando una bassa temperatura di laminazione e variando il parametro pressione, si verifica un considerevole effetto "squeezing".

È stato infine osservato come il processo di laminazione causi una riduzione media in spessore del multilaminato (Δh) del 6 ± 1 % rispetto lo spessore totale di ciascun nastro componente il campione stesso, provocando un

aumento della densità in verde. Il processo di laminazione, aumenta di fatto l'efficienza d'impaccamento nel multilaminato in verde [13]. L'applicazione di una pressione all'interno dello stampo infatti, promuove la riduzione dello spessore necessaria all'adesione tra gli strati, mantenendo inalterate le altre dimensioni.

Sia per i singoli nastri che per i multilaminati, è stata calcolata la densità in verde come rapporto tra il peso e il volume misurato. La densità in verde teorica è stata invece calcolata considerando la quantità degli organici e delle polveri in ciascun nastro, assumendo l'assenza di volumi vuoti e la completa evaporazione del solvente. La densità in verde relativa (espressa come percentuale rispetto quella teorica) per ciascun nastro è pari al $90\pm 3\%$. e raggiunge il $95\pm 3\%$ quando vengono prodotti imultilaminati. Questi valori stanno ad indicare che il processo di laminazione diminuisce la porosità residua, aumentando quindi la densità in verde. La diminuzione di porosità causata dal processo di laminazione deve pertanto essere considerata nell'ottica di produrre un materiale a gradiente funzionale con determinate caratteristiche, in quanto si ottengono valori di porosità finale inferiori rispetto quelli dei singoli strati.

6.2.3.2 Multilaminati a gradiente

I multilaminati a gradiente sono stati ottenuti impilando gli strati in verde con contenuto crescente di CB, dopo punzonatura in dischi di 30 mm di diametro. Di seguito sono discussi i risultati ottenuti per multilaminati a gradiente a singolo o doppio legante.

Multilaminati a gradiente a doppio legante

Sono state effettuate alcune prove preliminari (Tabella 6.19) per multilaminati a gradiente costituiti da 5 strati a contenuto crescente di CB e a doppio legante. Fissata la temperatura a 70°C (quella cioè utilizzata per i multilaminati bulk) sono stati variati il tempo e la pressione di processo per diminuire l'effetto di "squeezing". Il miglior compromesso identificato è stato:

$T = 70^{\circ}\text{C}$, 30 minuti;

$P = 150 \text{ Kg/cm}^2$ (9.8 MPa), 15 minuti.

Multilaminati a gradiente a singolo legante

Le condizioni di laminazione sono state attentamente ottimizzate per la produzione di multilaminati a gradiente costituiti da nastri a singolo legante (Tabella 6.20). Per ottimizzare la temperatura di laminazione, sono stati considerati 6 strati provenienti dalle colate 45 - 50 (Tabella 6.16), e laminati a temperature comprese tra i 40 e i 70°C , mantenendo costanti gli altri parametri (pressione 15 MPa, tempo 30 minuti). Purtroppo tutti i campioni hanno mostrato difetti come “squeezing” e/o non perfetta adesione tra gli strati, come mostrano la foto e la micrografia ottica in figura 6.28.

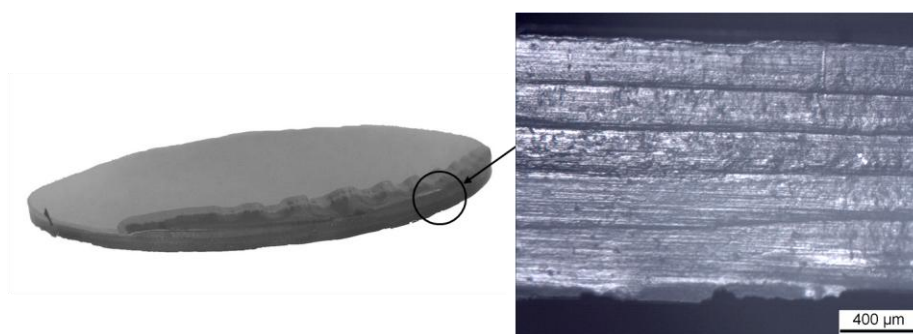


Figura 6.28 Foto e micrografia ottica del multilaminato a gradiente con strati a Y variabile ($T_L = 60^{\circ}\text{C}$, $P_L = 15 \text{ MPa}$).

Questo comportamento è stato attribuito al diverso contenuto di plastificanti nei nastri che influenza drammaticamente la temperatura di transizione vetrosa (T_g) del legante. Il processo di laminazione infatti dipende fortemente dalle proprietà dei nastri, specialmente dalla T_g del polimero-legante. Quando la temperatura di laminazione è sufficientemente al di sopra della T_g del legante ($T_L - T_g \geq 50^{\circ}\text{C}$) il processo dipende per la maggior parte da pressione e tempo di laminazione [12]. D'altra parte, se la differenza tra la T_g del legante e la

T_L è inferiore a 20°C ($T_g - T_L \leq 20^\circ\text{C}$) è la temperatura ad influenzare maggiormente il processo [14].

Nelle formulazioni dei nastri considerati i plastificanti sono stati aggiunti per impartire una maggiore flessibilità al legante. Come descritto nel Capitolo 3, i plastificanti possono modificare le catene del legante e quindi la loro T_g in due modi: i) accorciandone la lunghezza, ii) dissolvendole parzialmente. Tramite questi due meccanismi, la T_g del legante (e quindi del corrispondente nastro) diminuisce all'aumentare della quantità dei plastificanti, riducendo cioè il rapporto volumetrico legante/plastificanti (Y).

Per valutare effettivamente l'influenza della T_g sulla temperatura di laminazione, è necessario conoscere la T_g di ciascun singolo nastro formante il multistrato. La T_g del legante (polivinil butirrale) è pari a 78°C . Il nastro con la minor quantità di carbon black (3 % v/v) mostra un valore di T_g piuttosto diverso da quello del legante puro. All'aumentare del contenuto di CB è stata utilizzata una maggiore quantità di plastificanti che ha inevitabilmente abbassato la T_g del legante. Come riportato in figura 6.29, nastri a diverso valore di Y mostrano valori di T_g piuttosto diversi.

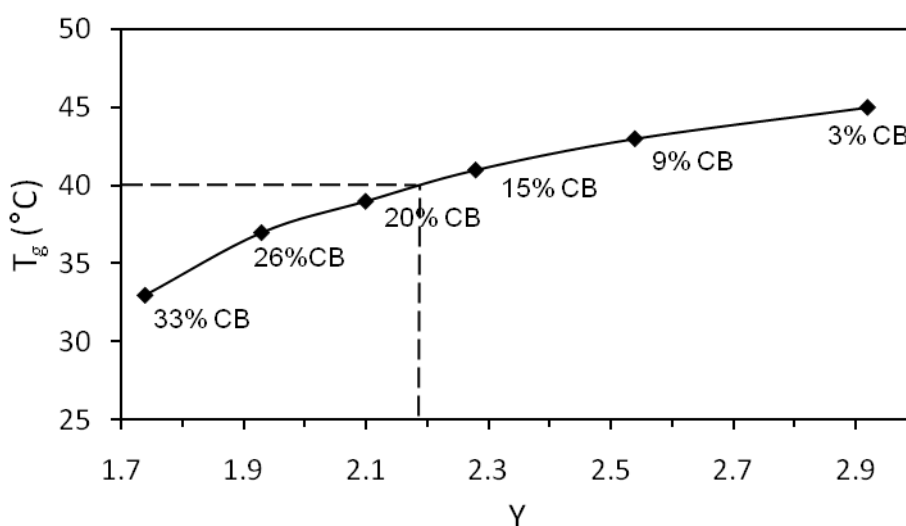


Figura 6.29 Temperatura di transizione vetrosa (T_g) in nastri a differente contenuto di CB e Y variabile.

Di conseguenza gli strati formanti il multilaminato aventi una T_g variabile da 33 a 45°C, non possono essere laminati con successo. Per esempio, una temperatura di laminazione di 40°C (linea tratteggiata, Fig. 6.29) è abbastanza alta da rammollire e laminare gli strati con un valore di Y inferiore a 2.18, ma insufficiente per laminare strati a valori di Y più elevati. Operando invece a 60°C, si verifica una buona adesione tra gli strati col più alto valore di Y , ma per quelli a valore inferiore avviene un forte effetto “squeezing” e deformazione del multilaminato. Per queste ragioni, sono state formulate nuove sospensioni per ciascuna concentrazione di CB mantenendo costante il rapporto Y (Tabella 6.16, colate 51-62.). Queste nuove formulazioni hanno previsto la stessa quantità di legante delle precedenti ma la diminuzione del contenuto di plastificanti, fissando a 2.92 il valore di Y . Valori di $Y > 2.92$ infatti hanno portato a nastri rigidi e non sempre integri, per valori inferiori a 2.92 viene invece a formarsi una fase oleosa in superficie dopo circa 7 giorni dal colaggio. Questo effetto di invecchiamento è causato da un eccesso di plastificante che viene dapprima intrappolato all’interno delle matrici del legante, per poi essere rilasciato durante il rilassamento nel tempo del network polimerico. In Tabella 6.20 sono riportate le quantità di legante e plastificanti e il loro rapporto volumetrico per ciascuno delle due serie di colate rispettivamente a Y variabile (a) e costante (b).

Tabella 6.20 Contenuto di legante e plastificanti, valori di Y e AP per le due serie di nastri a Y : (a) variabile; (b) costante.

a)

CB	<i>Nastri serie I: Y variabile</i>					Y
	Binder		Plasticizers			
	(vol%)	(wt%)	(wt%)	(vol%)		
3	7.2	12.71	2.52	4.35	2.92	
9	7.6	12.80	3.06	5.05	2.54	
15	8.0	12.88	3.57	5.66	2.28	
20	8.3	12.94	4.02	6.17	2.10	
26	8.7	13.01	4.56	6.72	1.93	
33	9.2	13.38	5.42	7.69	1.74	

b)

CB	<i>Nastri serie 2: Y costante</i>				
	Binder		Plasticizers		Y
	(vol%)	(wt%)	(wt%)	(vol%)	
3	7.2	12.71	2.5	4.35	2.92
9	7.6	12.82	2.7	4.39	2.92
15	8.0	12.90	2.8	4.41	2.92
20	8.3	12.97	2.9	4.44	2.92
26	8.7	13.05	3.0	4.46	2.92
33	9.2	13.14	3.2	4.51	2.92

È stato ripetuto il processo di laminazione utilizzando la nuova serie di nastri a Y costante, per T_L comprese tra 40 e 70°C ad una pressione di 15 MPa per 30 minuti. La temperatura ottimale di laminazione per ottenere multistrati senza difetti è risultata essere 60°C (Fig. 6.30).

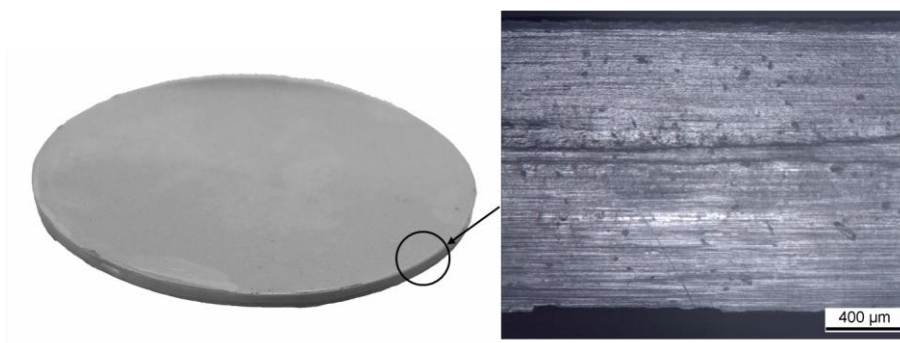


Figura 6.30 Foto e micrografia ottica del multilaminato a gradiente con strati a Y costante ($T_L = 60^\circ\text{C}$, $P_L = 15\text{ MPa}$).

Lo studio di questo processo ha messo in luce come l'ottimizzazione delle condizioni di laminazione siano fortemente connesse al rapporto legante / plastificanti (Y) degli strati da laminare. Perché avvenga un'ottimale laminazione è infatti necessario che tutti gli strati considerati abbiano la stessa T_g in modo da garantire un rammollimento omogeneo di tutta la struttura ed una perfetta adesione tra gli strati senza difetti di "squeezing".

6.2.4 Trattamento termico di debonding

Quando la formatura del ceramico richiede che il campione contenga un'elevata quantità di materiale organico nello stato in verde (come accade nel colaggio su nastro), si rende necessaria la fase di debonding, cioè il trattamento termico in cui avviene l'eliminazione dei componenti organici. Perché la volatilizzazione di tali materiali sia completa e proceda senza danneggiare il campione nel suo complesso, occorre determinare con attenzione temperature e velocità di riscaldamento. A questo scopo sono state effettuate analisi termogravimetriche (TG) e calorimetria a scansione differenziale (DSC) sia su nastri a singolo, doppio legante, che a contenuto diverso di CB.

6.2.4.1 Analisi termiche di nastri a singolo o doppio legante

In questa parte del lavoro viene discussa l'influenza del tipo di legante (singolo B98 o una miscela di B76-B98), parametro Y e CB sul comportamento termico dei nastri di PZTN. L'analisi termogravimetrica riportata nella scheda tecnica dei Butvar commerciali evidenzia come la decomposizione del legante avvenga tra i 150 e 550°C. Studi termogravimetrici su nastri contenenti B98 e B76 [6, 15] indicano come l'eliminazione del PVB avvenga tramite reazioni di decomposizione e ossidazione che solitamente si manifestano attraverso 2 picchi esotermici ai quali corrispondono altrettante perdite di peso.

Nelle figure 6.31 e 6.32 sono confrontate rispettivamente le analisi TG e DSC dei nastri a singolo legante (linea tratteggiata) e a doppio legante con o senza carbon black. Si può notare come la totale decomposizione del B98 ha termine intorno ai 500 °C mentre per le colate dove è stato introdotto il B76 la decomposizione risulta completa intorno ai 440°C. Inoltre, dalle curve TG sembra che la decomposizione del singolo legante avvenga in più di due stadi pur distinguendosi un solo forte picco esotermico nella DTA.

È importante inoltre notare come l'aggiunta del carbon black vada ad influenzare la posizione dei picchi esotermici delle rispettive colate a singolo e doppio legante (spostamento di poche decine di gradi verso T più basse del picco

a più alta temperatura, vedi anche Tabella 6.21). Tale fenomeno può essere attribuito alla diversa percentuale di plastificanti introdotte nelle barbotine con il CB: l'aggiunta di più plastificanti alle composizioni contenenti il porizzante, che si riflette sulla diminuzione del rapporto Y, va ad abbassare la temperatura di decomposizione/ossidazione del legante secondo i medesimi meccanismi con cui ne abbassa la T_g . La decomposizione del carbone si riflette da un lato sull'ottenimento di un picco esotermico molto allargato che va presumibilmente a coprire quello di decomposizione del legante, dall'altro lato porta ovviamente ad una maggiore perdita di peso (Fig. 6.31).

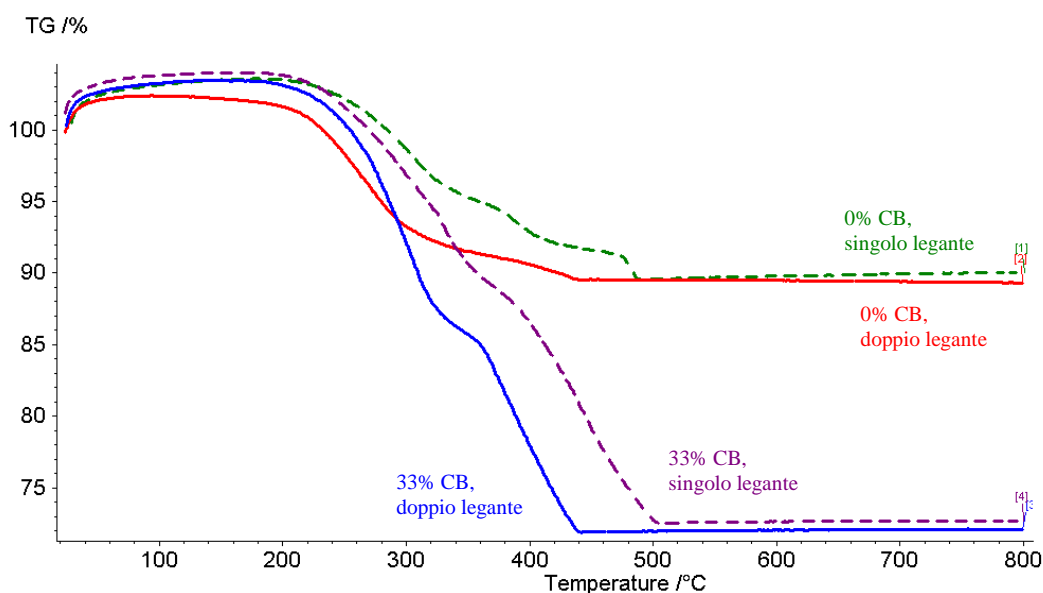


Figura 6.31 Curve TG delle colate a singolo legante (linee tratteggiate), con o senza CB, e di quelle a doppio legante, con o senza CB.

Molto importante è infine osservare come il CB venga definitivamente eliminato dal nastro a temperature inferiori a 550 °C, mentre l'analisi termica sul CB puro (Fig. 6.15) mostra come l'ossidazione non inizi prima dei 600 °C, evidenziando come nel nastro l'eliminazione del CB sia favorita dalla combustione del legante, ricevendo un forte contributo esotermico alla sua ossidazione.

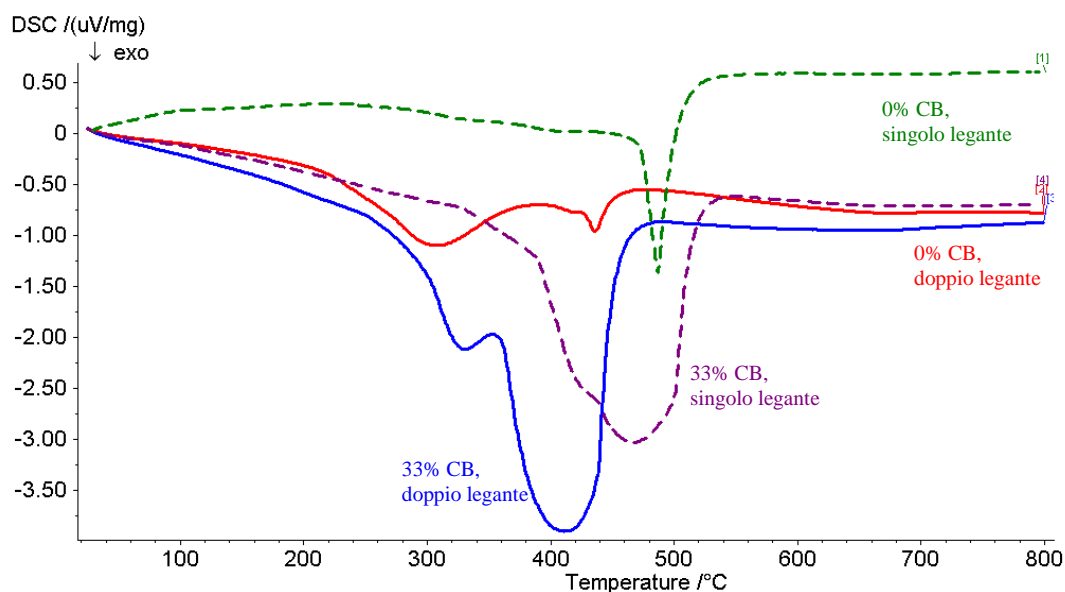


Figura 6.32 Curve DTA tra le colate a singolo legante (linee tratteggiate) ,con e senza CB, e delle colate a doppio legante, con e senza CB.

Tabella 6.21 Temperature massime delle trasformazioni esotermiche e valori del rapporto Y per ciascuna colata; tra parentesi è riportato l'intervallo di temperatura per il quale si realizza la perdita di peso.

	Eventi termici DTA (°C)		
	Y	1° picco	2° picco
<i>0% CB, doppio legante</i>	2.57	310 (range 225-370)	436
<i>33% CB, doppio legante</i>	1.55	330 (range 255-350)	410 (range 360-440)
		<i>Unico picco</i>	
<i>0% CB, singolo legante</i>	2.25	486 (range 240-486)	
<i>33% CB, singolo legante</i>	1.53	470 (range 240-515)	

6.2.4.2 Analisi termiche dei nastri a contenuto crescente di CB

In questo paragrafo sono analizzati i comportamenti termici di ciascuno strato a Y costante componente il multilaminato a gradiente di CB. Le analisi TG

(Fig. 6.33 a) mostrano come la decomposizione dei composti organici (deflocculante, legante e plastificanti) e del CB avvenga per temperature comprese tra i 200 e i 550°C. La decomposizione di questi additivi avviene in diversi stadi. Il deflocculante evapora completamente già a 80°C [6], e non è determinabile causa la bassa quantità. La decomposizione/ossidazione del legante e dei plastificanti ha luogo, come visto nel precedente paragrafo, per temperature comprese tra 200 e 470°C con due picchi esotermici. Le curve DSC inoltre mostrano un forte picco esotermico a circa 500°C, attribuibile alla combustione del CB (Fig. 6.33 b). All'aumentare della concentrazione del CB, questo picco diventa più largo e si sposta leggermente verso temperature più elevate. Questo è probabilmente dovuto alla diversa quantità di organici presenti in ciascun nastro. Come già detto, la decomposizione del CB viene favorita dal calore sviluppato nell'ossidazione dei composti organici che ne abbassa la temperatura rispetto quella tabulata [16]. Maggiore è il rapporto tra organici e CB minore sarà la temperatura di combustione del CB.

Le curve TG mostrano una perdita in peso totale del nastro corrispondente al contenuto teorico di componente organica utilizzata nelle formulazioni: pertanto, il legante, i plastificanti, il deflocculante ed il CB sono completamente combusti a 600 °C, senza lasciare alcun residuo. È stato perciò adottato un ciclo lento e a stadi fino a 600°C che tenesse in considerazione sia la combustione degli organici che del CB, evitando al contempo la formazione di cricche nel manufatto.

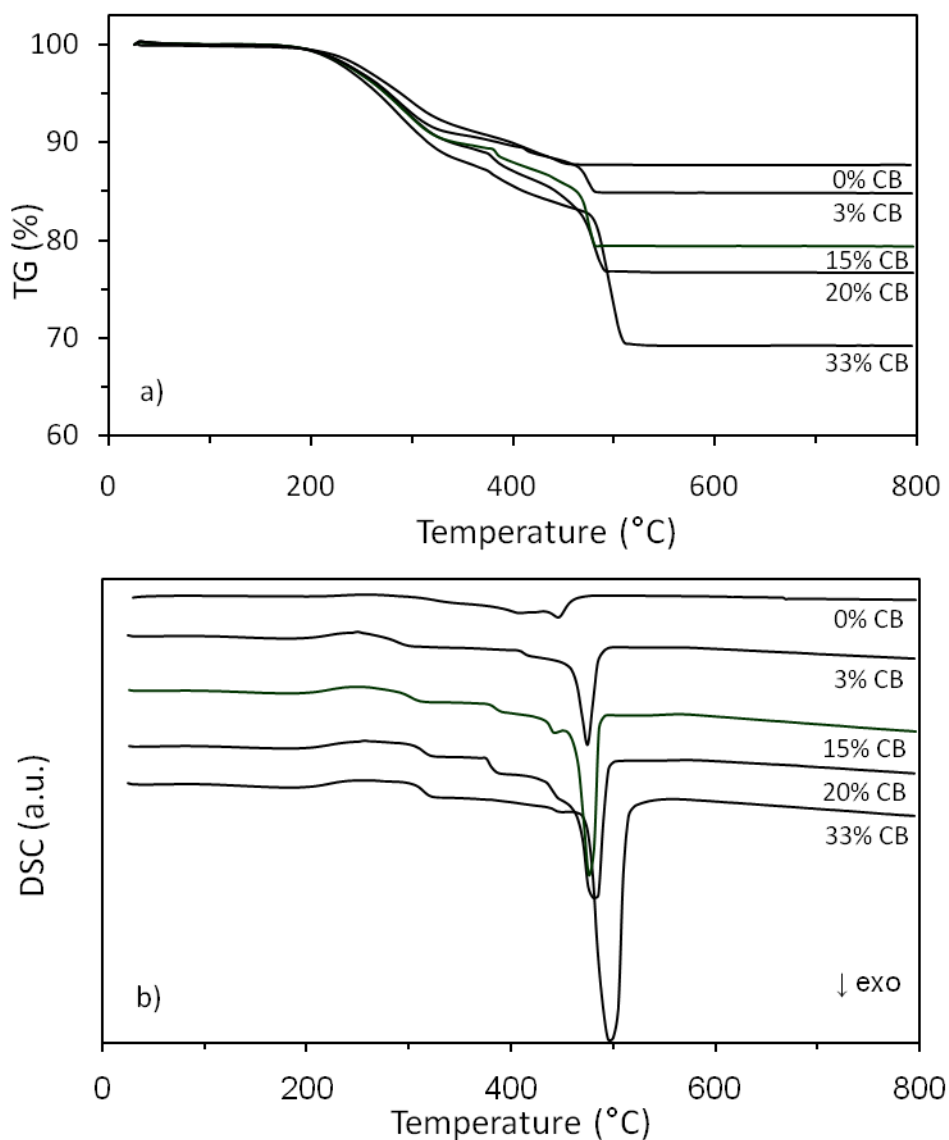


Figura 6.33 Analisi TG (a) e DSC (b) condotte su nastri a Y costante e diverso contenuto di CB.

6.2.4.3 Debonding dei multilaminati bulk

In base ai risultati ottenuti nelle analisi termiche, il trattamento di debonding per i multilaminati bulk è stato effettuato applicando il seguente ciclo termico:

50°C/h→150°C;

4°C/h →230°C; (*300°C)

Permanenza 3h;

4°C/h → 400°C; (*500°C, Permanenza 3h)

10°C/h→ 600°C;

50°C/h → 200°C.

* *variazione del ciclo termico per le colate a doppio legante (campioni 1*, 2*, 3*, 4*)*

Con questo trattamento termico sono stati ottenuti multilaminati bulk integri e pressoché planari solo per spessori in verde al di sotto di 800±50 µm. Andando infatti ad aumentare lo spessore in verde del multilaminato (Tabella 6.18, campioni 8-17) i campioni, si presentavano fratturati e delaminati già dopo il ciclo di debonding (Fig. 6.34).



Figura 6.34 Multilaminato bulk (spessore 1100 µm) dopo debonding a 600°C.

Il successo dello stadio di debonding è correlabile ad uno spessore critico. Sono infatti state effettuate prove utilizzando serie di nastri a 2 differenti spessori (230 e 100 µm, Tabella 6.15) e impilando rispettivamente 5 o 6 strati (Tabella 6.18b) per valutare l'influenza dello spessore e del numero dei singoli strati sul debonding. Sono risultati integri solo i campioni formati da nastro di 100 µm (cioè i più sottili) indipendentemente dal numero di strati utilizzati. Come verrà

discusso anche nel paragrafo relativo all'effetto dello spessore sull'ottenimento di multilaminati a gradiente, l'esistenza di uno spessore critico al di sotto del quale i campioni risultano integri, potrebbe essere legata alla presenza di stress residui all'interfaccia tra i vari strati. È stato infine osservato come i campioni dopo debonding mostrassero un ritiro lineare fra il 3 ed il 7%, in funzione della quantità di CB utilizzata (Fig. 6.35). Questo ritiro è stato tenuto in considerazione nella produzione di multilaminati a gradiente.

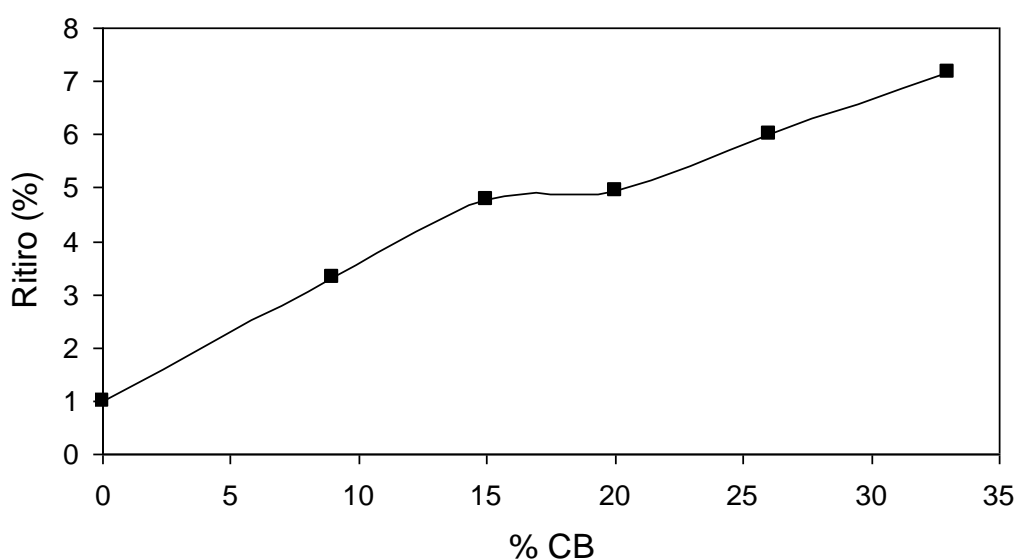


Figura 6.35 Ritiro nei multilaminati bulk in funzione della quantità di CB, dopo un trattamento di debonding a 600°C.

6.2.4.4 Debonding dei multilaminati a gradiente

La fase di debonding è risultato uno stadio critico per la produzione di multilaminati a gradiente integri e planari. Il trattamento termico è stato diviso in diversi stadi, per ognuno dei quali i campioni parzialmente debondati sono stati sfornati ed osservati. In questo modo è stato possibile seguire ogni stadio del processo identificandone lo stadio critico. Per avere inoltre un maggior numero di campioni a disposizione, i multilaminati in verde sono stati diametralmente ottenendo due semidischi.

Setup del ciclo termico

Una prima serie di multilaminati (Tabella 6.20), sottoposti agli stadi di debonding descritti in Tabella 6.22, mostra già a 340°C evidenti difetti (Fig. 6.36) come cricche, delaminazione, difetti tipo “zampa di corvo” e forte incurvamenti, con un ritiro pari al 4-6 %.

Tabella 6.22 Studio del ciclo termico di debonding a stadi.

1° stadio	50°C/h→80°C; Permanenza 1h; 50°C/h→150°C	Integri
2° stadio	4°C/h →230°C; Permanenza 3h;	Integri
3° stadio	3°C/h → 280°C; Permanenza 3h	Integri
4° stadio	3°C/h → 340°C; Permanenza 1h	Fratturati (presenza ancora di CB + ritiro)
5° stadio	3°C/h → 480°C; Permanenza 2h	Fratturati
6° stadio	3°C/h → 600°C; Permanenza 3h; 50°C/h → 150°C	Fratturati



Figura 6.36 Tipici difetti dei multilaminati a gradiente dopo un debonding a 340°C.

Dopo trattamento termico di debonding a 600°C, questi difetti riscontrati già a 340°C si accentano (Fig. 6.37), mentre il ritiro aumenta fino al 7-8%.



Figura 6.37 Tipici difetti dei multilaminati a gradiente dopo un debonding a 600°C.

Per interpretare questi risultati, sono stati considerati gli effetti dei seguenti parametri:

- rinvenimento;
- ritiro;
- faccia del campione a contatto col supporto;
- combinazione strati;
- spessore.

Effetto del rinvenimento

Ai campioni a diversa percentuale di CB e numero di strati (Tabella 6.20, campioni 15, 17, 19, 21), subito dopo termocompressione, è stato applicato un processo, detto di rinvenimento, per ridurre le tensioni interne introdotte dalla deformazione legata alla laminazione. Le fratture che avvengono durante il ciclo termico di debonding infatti possono essere causate dalle tensioni indotte durante la termocompressione. Il rinvenimento è stato effettuato riscaldando i campioni 10°C al di sopra della temperatura di termocompressione (70°C) per 15 minuti. Il processo di rinvenimento, è stato introdotto prima del ciclo di debonding; questo stadio aggiuntivo è però risultato essere ininfluenza sull'ottenimento di campioni integri. Considerando infatti i campioni dal 14 al 21, gli unici campioni rimasti integri dopo trattamento termico di debonding e sinterizzazione sono i multilaminati 14, 15, 18 e 19, ai quali è stato indifferentemente applicato o meno

il processo di rinvenimento. Non sono quindi eventuali stress di laminazione a causare le rotture rilevate.

Effetto del ritiro

L'entità del ritiro misurato dopo un parziale debonding a 340°C è circa del 4-6%, raggiungendo il 6-7% dopo il trattamento a 600°C. Questo ritiro è probabilmente attribuibile alla presenza del carbon black, in accordo con il ritiro quasi trascurabile osservato per il multilaminato con lo 0 % di CB. Se da una parte l'entità del ritiro, che aumenta con la quantità di CB (Fig. 6.35), può essere alla base della fratturazione dei campioni a gradiente, dall'altro non giustifica la rottura dei multilaminati bulk, costituiti cioè da una serie di strati tutti dello stesso tipo e quindi non suscettibili di stress causati da diversi ritiri. Per questa ragione si ritiene che l'effetto del ritiro in debonding non sia la causa principale della fratturazione dei multilaminati a gradiente.

Effetto del supporto

È stato valutato l'effetto della posizione del campione sul supporto in zirconia durante il ciclo di debonding, in relazione all'esposizione all'aria della faccia a minore o maggiore contenuto di CB. Lo strato infatti a maggiore contenuto di CB, esibendo un maggior ritiro rispetto agli altri già nella fase di debonding, tenderà a far arricciare l'intera struttura. Un modo per limitare questa deformazione potrebbe essere quella di ostacolare l'arricciamento ponendo la faccia a maggior contenuto di CB a contatto col supporto. D'altra parte però l'esposizione all'aria del lato a maggior contenuto di CB dovrebbe facilitare l'eliminazione della maggiore quantità di fase organica in esso contenuto, moderando l'insorgere di cricche. Tuttavia la figura 6.38 mostra come il campione risulti fratturato indipendentemente da come venga posizionato sul supporto.

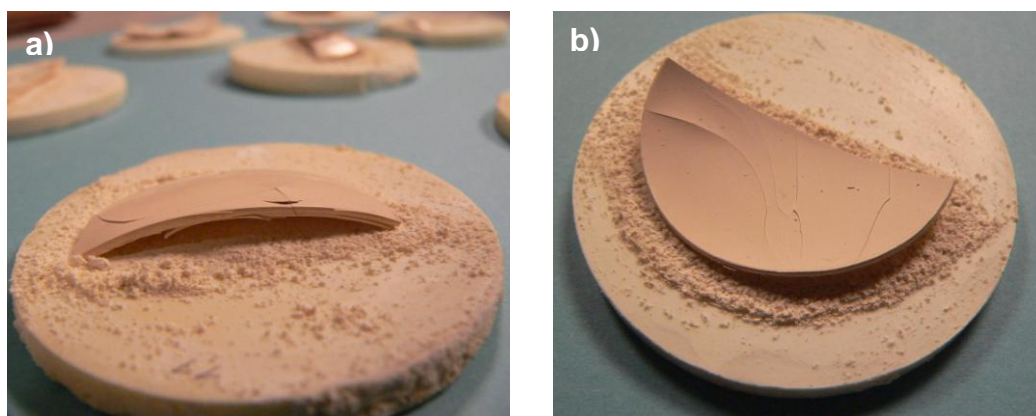


Figura 6.38 Faccia a maggiore (a) e minore (b) quantità di CB a contatto col supporto.

Effetto combinazione strati

È stato valutato se il rapporto in spessore tra i vari strati fosse un fattore importante alla riuscita del trattamento termico. A questo scopo sono state studiate diverse combinazioni a 6 strati ($2/2/2$ e $1/2/3$), variando lo spessore di ciascuno strato. La notazione $x/y/z$ indica un multilaminato a gradiente costituito da 3 diverse composizioni (separati dalla barra), dove x , y e z è il numero di strati impiegati di ciascun nastro. Queste prove hanno permesso di escludere una dipendenza del rapporto in spessore tra i vari strati con le cricche e le fratture generate durante il debonding..

Effetto spessore

Come per i multilaminati bulk, è lo spessore il fattore determinante la buona riuscita del ciclo di debonding e sinterizzazione. Sono state effettuate diverse combinazioni per determinare quale fosse il parametro tra spessore totale del multilaminato, numero e spessore degli strati che maggiormente influisse sulla buona riuscita dei manufatti (Tabella 6.23).

Tabella 6.23 Influenza dello spessore e numero degli strati sulla buona riuscita del multilaminato dopo lo stadio di debonding.

N° strati	Spessore singolo strato (μm)	Spessore totale* (μm)	Campione dopo debonding
3	200 \pm 10	600 \pm 30	OK
3	300 \pm 10	900 \pm 30	Fratturato
4	200 \pm 10	800 \pm 10	OK
4	300 \pm 20	1200 \pm 20	Fratturato
5	200 \pm 20	1000 \pm 40	Fratturato
6	70 \pm 10	400 \pm 20	OK
6	100 \pm 10	600 \pm 30	OK
6	200 \pm 20	1200 \pm 40	Fratturato
6	350 \pm 20	2100 \pm 30	Fratturato
4	200 \pm 20	1400 \pm 40	Fratturato

*Spessore del multilaminato dopo termocompressione.

È stato individuato $800 \pm 20 \mu\text{m}$ come spessore critico al di sotto del quale i campioni risultano integri dopo il trattamento termico di debonding. Questo effetto potrebbe essere attribuibile ad un incremento degli stress residui all'interfaccia tra gli strati [17]. Specifiche analisi piezospettroscopiche potrebbero essere condotte per meglio comprendere questo fenomeno.

6.2.5 Sinterizzazione

In questa fase del processo, si sono studiati:

- l'andamento del ritiro, della porosità e della microstruttura in funzione della temperatura di sinterizzazione;
- l'effetto del tipo di agente porizzante utilizzato sulla microstruttura e la porosità;
- l'andamento del ritiro, della porosità e della microstruttura in funzione della quantità di agente porizzante utilizzato, per sinterizzazioni a 1150 °C e tempi di permanenza di 1 h;
- la produzione e caratterizzazione di multilaminati bulk e a gradiente di porosità.

6.2.5.1 Ottimizzazione della temperatura di sinterizzazione

La conoscenza dell'entità di ritiro per i singoli strati che costituiscono il multilaminato è fondamentale quando si vogliono accoppiare strati che, in funzione della diversa composizione, possono ritirare in maniera molto differente e quindi indurre fratture o deformazioni nel materiale durante i trattamenti termici. L'entità del ritiro è strettamente connessa alla percentuale di CB presente: maggiore è questa quantità e maggiore è il ritiro. Questo andamento può essere attribuito sia alla maggiore quantità di componente organica richiesta nelle formulazioni con l'agente porizzante che alla coalescenza dei pori formati dal CB durante il debonding, con conseguente contrazione del volume e diminuzione di porosità ad elevate temperature.

È stata valutata dapprima la possibilità di utilizzare un nastro a 0% di CB come strato a minor contenuto di porosità, tuttavia il valore di porosità raggiunto, a parità di temperatura, è molto simile a quella ottenuta dal nastro a minor contenuto di CB (3%). Una differenza non trascurabile tra i due nastri è però era il valore del ritiro dopo sinterizzazione: la scelta dello strato al 3 % di CB, piuttosto che di quello allo 0 %, è giustificato dal fatto che l'aggiunta di una

modesta quantità di CB aumenta l'entità del ritiro di circa un 4 %, fornendo un valore prossimo a quello del secondo strato con il 9 % di CB. Uno studio preliminare di sinterizzazione, ha inoltre dimostrato come per temperature superiori a 1050°C, il livello di porosità raggiunto dal nastro col massimo contenuto di CB (43%) fosse analogo a quello ottenuto con il nastro al 33 %. Questo comportamento è attribuibile a fenomeni di coalescenza dei pori che, oltre a diminuire il valore di porosità, aumentano sfavorevolmente l'entità del ritiro. Per queste ragioni sono state fissate rispettivamente al 3 e 33 % le concentrazioni di CB negli strati esterni del multilaminato.

È stata studiata la densificazione a diverse temperature per permanenza di 1 ora, dei due strati componenti le facce esterne del multilaminato, quelli cioè col minimo (3 %) e massimo (33 %) contenuto di CB. La figura 6.39 riporta l'andamento del ritiro in funzione della temperatura di sinterizzazione e della quantità di CB utilizzata, mettendo in evidenza come l'introduzione dell'agente porizzante incrementi notevolmente l'entità del ritiro. È importante inoltre notare come passando da una temperatura di sinterizzazione di 1150 a 1200 °C l'aumento del ritiro sia trascurabile per il nastro al 3% di CB, viceversa continui ad aumentare per quello al 33% causa una coalescenza dei pori. Da questi dati risulta quindi una differenza di ritiro tra i due strati che va dal 6 a oltre l'11 % aumentando la temperatura da 1150 a 1200°C.

La figura 6.40 mostra invece porosità aperta e dimensione media dei pori, misurate mediante porosimetria al mercurio, per i nastri al 3 e 33% di CB, evidenziando come la porosità sia praticamente nulla per temperature superiori a 1200°C.

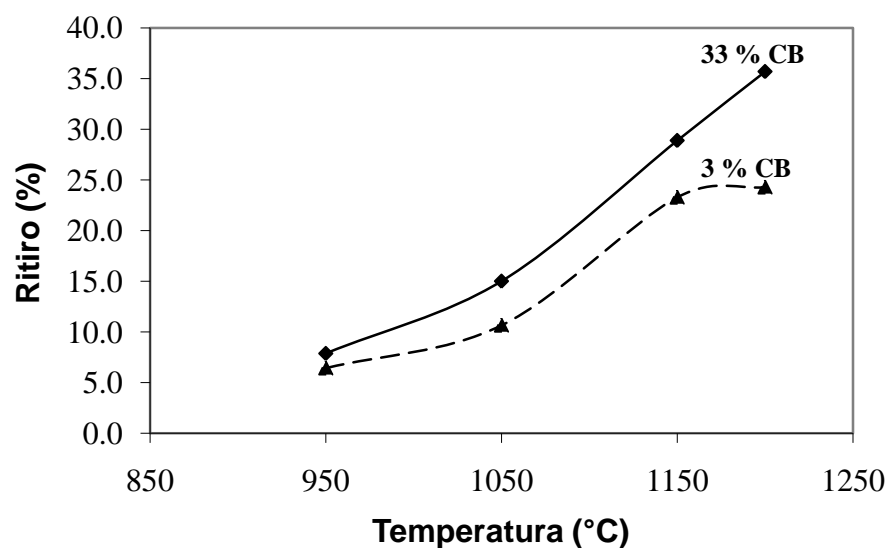


Figura 6.39 Andamento del ritiro in funzione della temperatura i per nastri col contenuto minimo (3 %) e massimo (33 %) di CB.

In figura 6.41 sono riportate le superfici di frattura degli stessi laminati sinterizzati a differenti temperature: si può osservare come la densificazione non avvenga in alcun caso al di sotto di 1150 °C, rimanendo la matrice ceramica costituita ancora da particelle molto fini e rotondeggianti. La distribuzione di queste particelle è più omogenea nel campione al 3% di carbon black: con l'introduzione del 33% di CB diventa evidente la porosità indotta dal CB. Le micrografie SEM dei campioni sinterizzati a 1150 °C mostrano come la microstruttura dei sinterizzati sia alquanto fine ed omogenea: nel campione contenente il 33% di CB la fase porosa è distribuita in maniera molto uniforme all'interno del corpo ceramico, con dimensioni al di sotto del μm e paragonabili a quelle delle particelle. Il campione al 3 % di CB presenta un buon grado di densificazione, messo in evidenza una porosità piuttosto bassa.

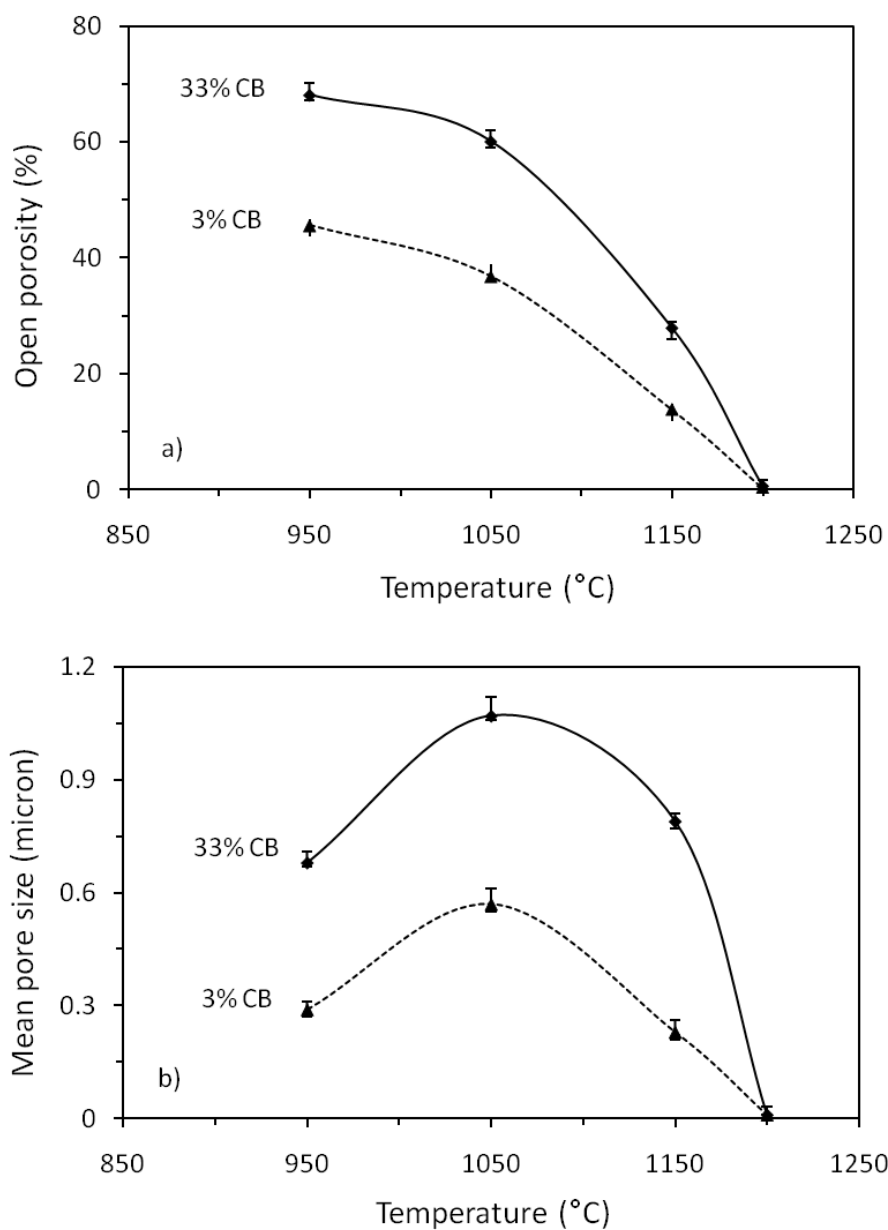


Figura 6.40 Andamenti in funzione della temperatura di sinterizzazione per i nastri con il minimo (3 %) o massimo (33 %) contenuto di CB della: a) porosità aperta; b) dimensione media dei pori.

Il processo di sinterizzazione deve garantire da una parte la completa densificazione dello strato a minor contenuto di CB, mantenendo dall'altra un buon livello di porosità per gli altri strati. Per questo motivo, il trattamento di

sinterizzazione a 1150 °C per 1 h è stato assunto come il migliore compromesso in termini di porosità e stabilità meccanica del materiale.

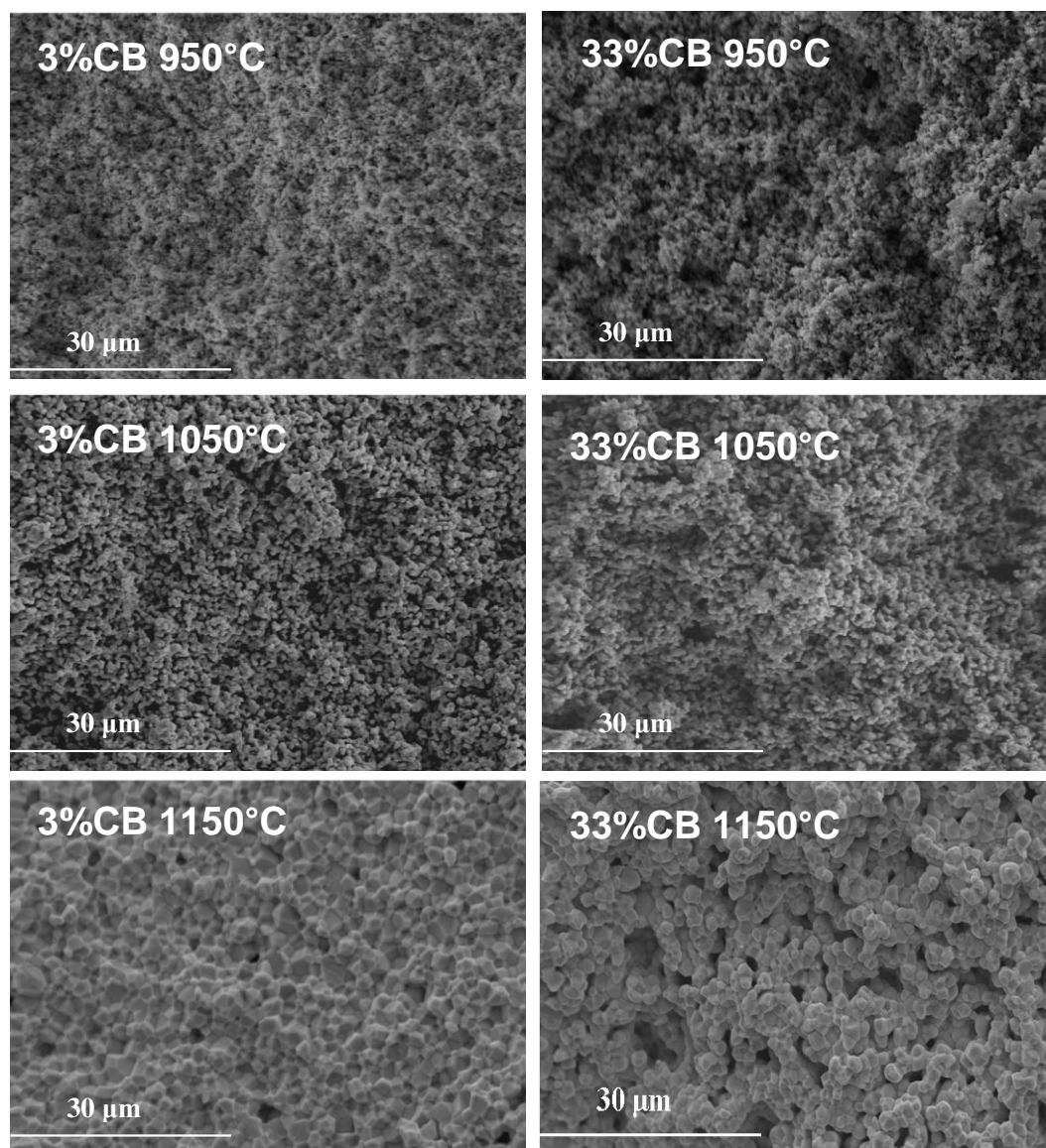


Figura 6.41 Micrografie SEM delle fratture dei laminati sinterizzati a diverse temperature al variare del contenuto di Carbon Black.

Le analisi porosimetriche e la caratterizzazione della microstruttura al SEM dei laminati sinterizzati, hanno permesso di valutare il livello di porosità raggiunto (fino al 28 %) e la morfologia e le dimensione dei pori ottenute (inferiore al μm), in pieno accordo con gli obiettivi prefissati per le applicazioni di interesse.

6.2.5.2 Effetto agente porizzante

La figura 6.42 illustra l'effetto dell'agente porizzante sulla microstruttura del laminato, dopo sinterizzazione a 1150 °C per 1 h. Le micrografie SEM mostrano come a seconda della quantità e tipo di agente porizzante utilizzato, si possa modulare la microstruttura del materiale poroso risultante. Dimensioni dei pori intorno al μm si ottengono utilizzando il CB come agente porizzante, mentre la dimensione aumenta a circa 5-6 μm se si utilizza l'amido di riso.

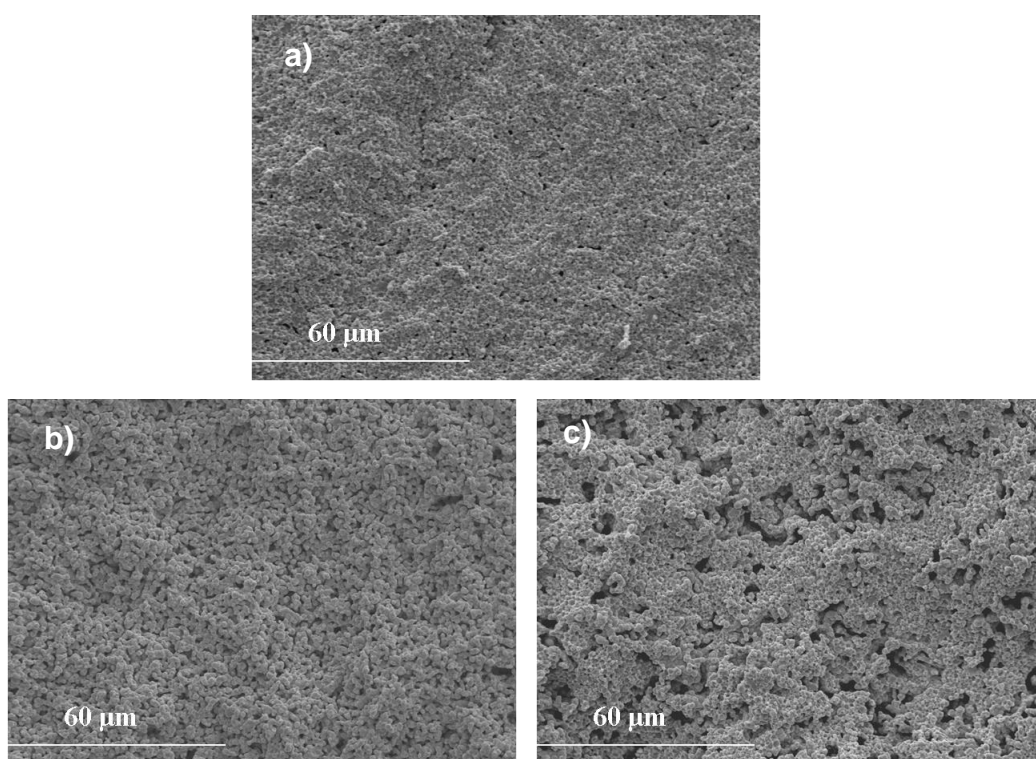


Figura 6.42 Influenza della quantità e natura di agente porizzante sulla microstruttura del sistema finale sinterizzato: a) 0 % di agente porizzante, b) 33 % di CB, c) 33 % di amido di riso.

In Tabella 6.24 sono riportati i valori di porosità calcolati geometricamente per campioni sinterizzati a 1150 °C per 1h; buoni valori di porosità sono stati ottenuti sia utilizzando CB che amido di riso. Il CB, richiedendo l'aggiunta di una maggiore quantità di polimero addizionale, produce una maggiore porosità e pori con dimensioni inferiori.

Tabella 6.24 Porosità geometrica dopo sinterizzazione a 1150 °C per 1h al variare del tipo di porizzante utilizzato.

	0% porizzante	33% Carbon Black	33% Amido di riso
Porosità geometrica (%)	10	40	32

6.2.5.3 Sinterizzazione multilaminati bulk

Il processo di laminazione causa una riduzione nello spessore, che si riflette in valori di porosità finale nei multilaminati inferiori a quelli dei corrispondenti singoli nastri; per questa ragione sono stati misurati per ciascuno dei multilaminati bulk la porosità totale ed il valore del ritiro dopo sinterizzazione a 1150°C per 1 ora. Il grafico in figura 6.43 mostra la porosità totale di ciascun multilaminato bulk calcolata col metodo di Archimede, mentre la figura 6.40 presenta la porosità aperta dei singoli strati al 3 e 33% di CB. La porosità totale viene definita come la somma della porosità aperta e chiusa: i valori di porosità perciò mostrati in figura 6.43 dovrebbero essere maggiori di quelli mostrati in figura 6.40. La porosità aperta misurata per i singoli laminati sia al 3 che al 33% di CB risulta tuttavia maggiore rispetto i valori determinati per i corrispettivi multilaminati bulk confermando la riduzione della porosità causata dal processo di laminazione. L'entità del ritiro (Fig. 6.43) varia dal 23% per i multilaminati bulk col contenuto minore di CB, al 32% per i multilaminati al 33% di CB. Questa differenza di ritiro così elevata tra i due strati opposti di un multilaminato a gradiente potrebbe causare forti distorsioni e addirittura la rottura del manufatto finale. La differenza di ritiro tra gli strati è stata quindi tenuta in considerazione durante la sinterizzazione del multilaminato a gradiente.

In figura 6.44 vengono riportate le micrografie SEM di sezioni lucide dei multilaminati bulk sinterizzati a 1150°C per 1 ora a diverso contenuto di CB. La porosità, costituita da pori di dimensioni micrometriche, risulta direttamente

correlabile alla quantità di porizzante introdotto ed uniformemente distribuita nel campione.

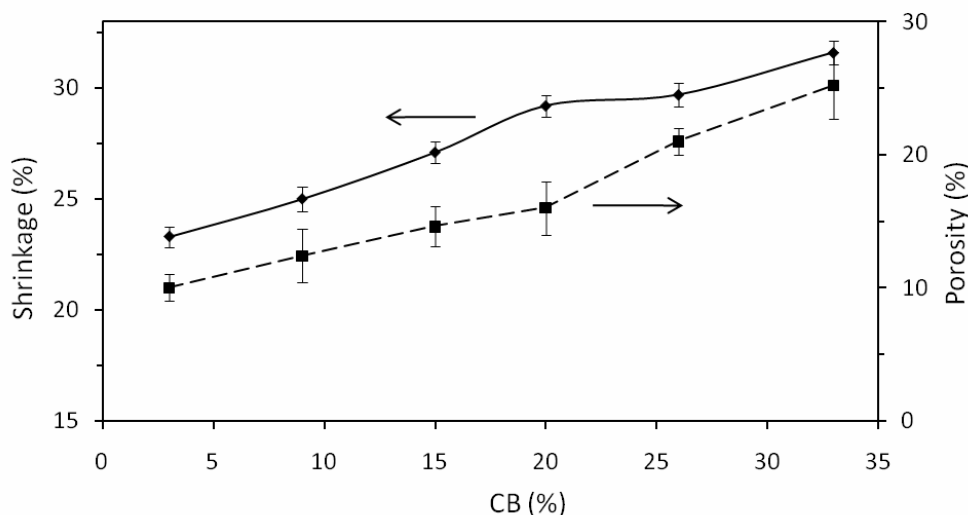


Figura 6.43 Andamento del ritiro e della porosità totale per i multilaminati bulk dal 3 al 33% sinterizzati a 1150°C permanenza 1 ora.

Effetto del constrain sintering nei multilaminati bulk

Come verrà dimostrato nel prossimo paragrafo, l'imprescindibile necessità di ottenere multilaminati a gradiente perfettamente planari, ha reso indispensabile l'applicazione di una pressione in direzione dello spessore del campione durante i trattamenti termici (constrained sintering). La costrizione del campione in X-Y, da un lato previene deformazioni o arricciamento del manufatto, dall'altro diminuisce l'entità del ritiro lineare favorendo quello in spessore. Questa azione ha come effetto quello di favorire la sinterizzazione (diminuzione cioè dell'energia libera superficiale delle particelle) solo in direzione della spessore sfavorendo quella in X-Y. Siccome il diametro dei campioni è circa 100 volte lo spessore un minor grado di densificazione radiale risulterà in un maggior livello di porosità.

Per valutare l'effetto del constrained sintering sulla porosità, è stata applicata durante i trattamenti termici una pressione di 0.4 kPa sui vari

multilaminati bulk a diversa concentrazione di CB. Il grafico in figura 6.45 riporta l'effetto del constrained sintering sulla porosità totale dei multilaminati bulk: per concentrazioni di CB superiori al 15 % la porosità totale dei campioni è quasi il doppio di quella misurata sui corrispondenti campioni non costretti.

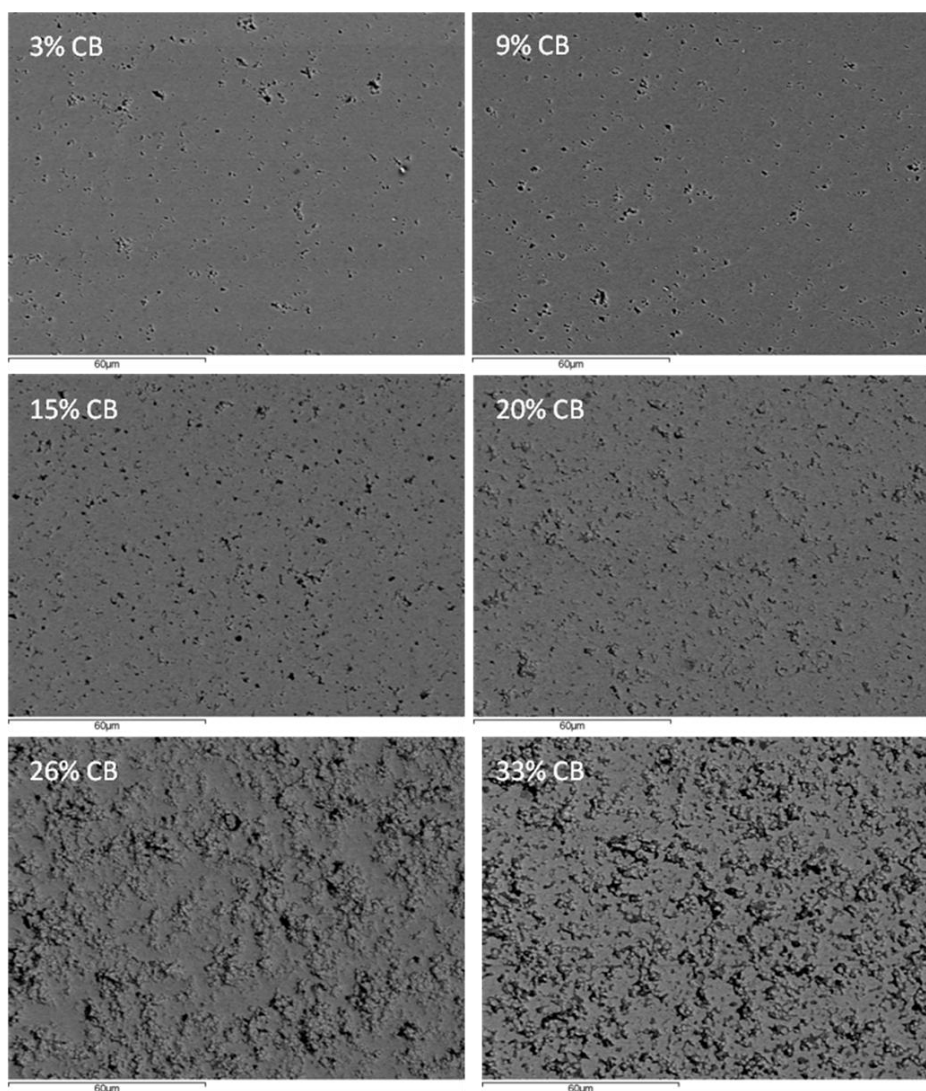


Figura 6.44 Micrografie SEM di sezioni lucide dei multilaminati bulk a vario contenuto di CB sinterizzati a 1150°, 1h.

Questo effetto è più marcato ad elevate concentrazioni di agente porizzante probabilmente in funzione dell'azione di costrizione che, oltre ad ostacolare la sinterizzazione, impedisce la coalescenza dei pori, tanto più favorita quanta più elevata è la porosità fine presente. Questi risultati evidenziano come il processo di constrained sintering aumenti la porosità finale in un ceramico; questo incremento

deve essere tenuto in considerazione durante la produzione di multilaminati a porosità controllata. Pertanto, l'applicazione o meno di una pressione durante il trattamento termico può essere una variabile chiave per la modulazione della quantità totale di porosità.

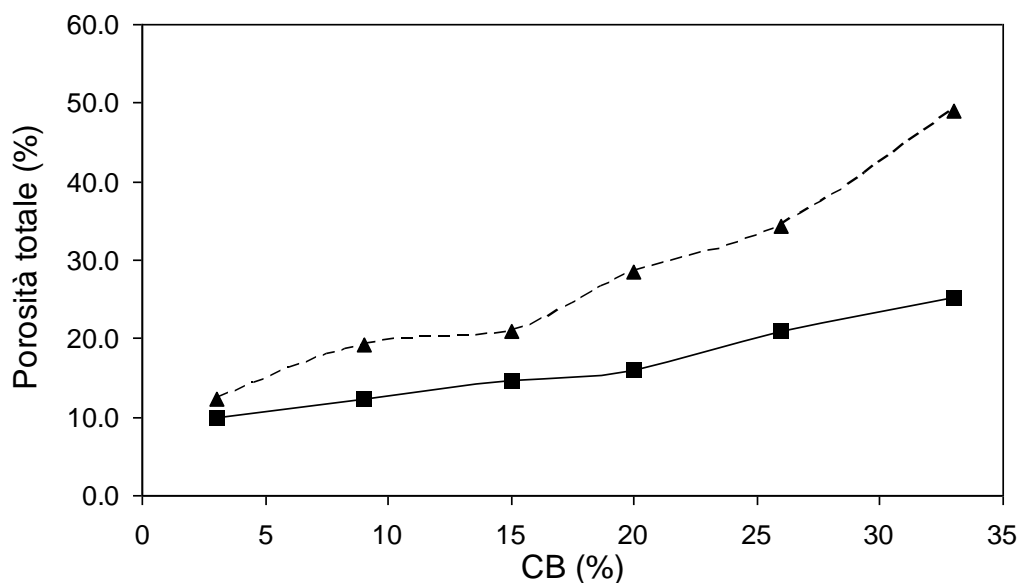


Figura 6.45 Effetto del constrained sintering (linea tratteggiata) sulla porosità totale dei multilaminati bulk a diverso contenuto di CB, sinterizzati a 1150°C 1h.

6.2.5.4 Sinterizzazione multilaminati a gradiente di porosità

La maggiore criticità riscontrata durante la fase di sinterizzazione di multilaminati a gradiente di porosità è stata, come già accennato, la forte differenza di ritiro tra i due strati opposti del multilaminato che, se non mediata da strati a composizione intermedia di CB, può portare alla rottura dei campioni. In figura 6.46 sono riportate le immagini di multilaminati ottenuti accoppiando rispettivamente (a) 3 strati al 3, 15, 33 % di CB e (b) 4 strati al 3, 15, 20, 33 % di CB. I campioni risultano altamente criccati, fratturati e delaminati causa la forte differenza di ritiro tra gli strati.

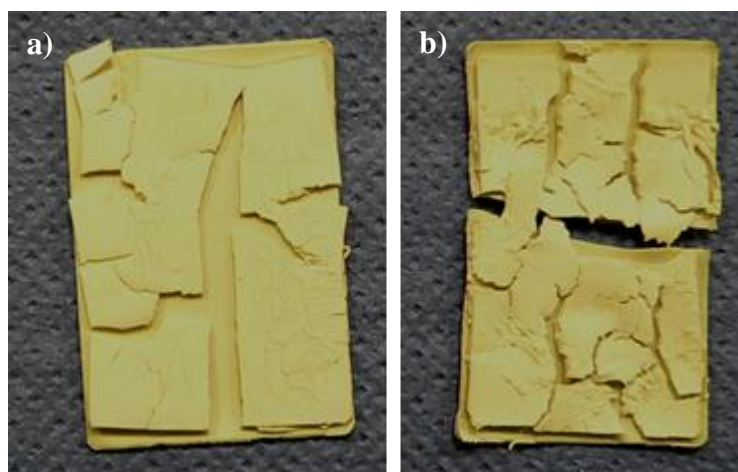


Figura 6.46 Multilaminati a (a) 3 strati (3, 15, 33 % di CB) o (b) 4 strati (3, 15, 20, 33 % di CB), sinterizzati a 1150°C per 1h.

Si è reso pertanto necessario incrementare gradualmente il contenuto di CB, aumentando il numero di strati formanti il multilaminato. Sono stati così utilizzati strati al 3, 9, 15, 20, 26, 33 % di CB. Per capire se l'incremento nel contenuto di CB fosse sufficientemente graduale da non provocare fratture, sono stati realizzati dapprima multilaminati a 3 strati (cioè al 3-9-15 % e al 20-26-33 % di CB, riportati rispettivamente in figura 6.47 b ed a) poi a 6 strati (Fig. 6.48 a). Le immagini riportate mostrano come i campioni dopo sinterizzazione non presentino fratture o delaminazioni, dimostrando quindi come l'aumento di CB da uno strato all'altro sia sufficientemente graduale da mantenere i multilaminati integri.

Pur considerando sei strati a contenuto graduale di CB, la troppo alta differenza di ritiro tra i 2 strati opposti con la minima e massima quantità di porizzante formanti il multilaminato, provocano inevitabilmente forti distorsioni e arricciamento del materiale (Fig. 6.48 a). L'applicazione di una pressione su laminati durante i trattamenti termici di debonding e sinterizzazione o durante il "cosintering" è un approccio ampiamente diffuso e brevettato per ottenere manufatti perfettamente planari [18, 19, 20, 21, 22, 23]. Il così detto "constrained sintering" consiste nel "costringere" il ritiro del manufatto lungo l'asse z (spessore) inibendo il ritiro lungo gli assi x e y, prevenendo arricciamenti ai bordi.

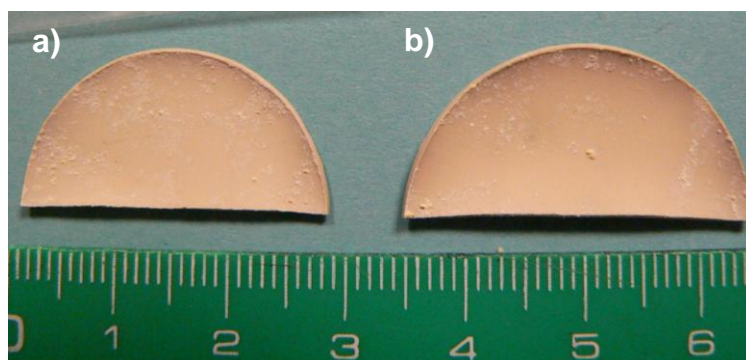


Figura 6.47 Multilaminati a gradiente . (a) al 20, 26 e 33% CB (a) e (b) al 3, 9 e 15% CB (b).

I multilaminati sono stati posti tra due supporti di zirconia perfettamente lisci applicando una pressione di 0.4 o 0.7 kPa [18] durante lo stadio di debonding e sinterizzazione. Una pressione di 0.7 kPa ha causato cricche e fratture nel campione (Fig. 6.48 c); l'applicazione invece di una pressione pari a 0.4 kPa ha ridotto il ritiro dopo debonding a 600°C al 2.5% e ha permesso di ottenere dopo sinterizzazione un multilaminato a gradiente di porosità perfettamente planare (Fig. 6.48 b).

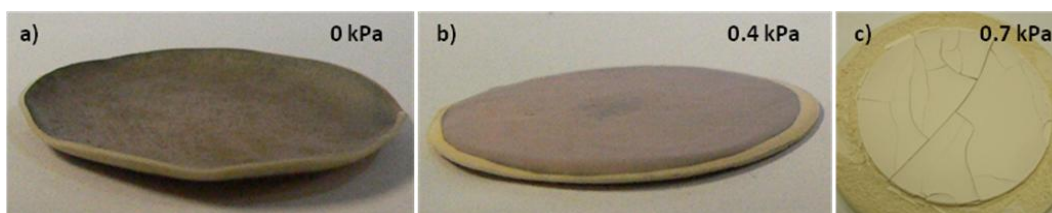


Figura 6.48 Effetto della pressione applicata durante il trattamento termico su multilaminati a gradiente di porosità: (a), 0.4 kPa (b), 0.7 kPa (c). I campioni a) e b) mostrano l'elettrodo di Au sulla superficie.

Da un'indagine microstrutturale al SEM risulta come il multilaminato a gradiente di porosità, di 400 μm in spessore, non mostri alcuna evidenza dei 6 strati originari dei quali è composto (Fig. 6.49). La porosità calcolata dall'analisi di immagine delle micrografie SEM varia dal 10 al 30%, mentre la dimensione media dei pori confrontabile a quella dei grani è di 2.5 μm .

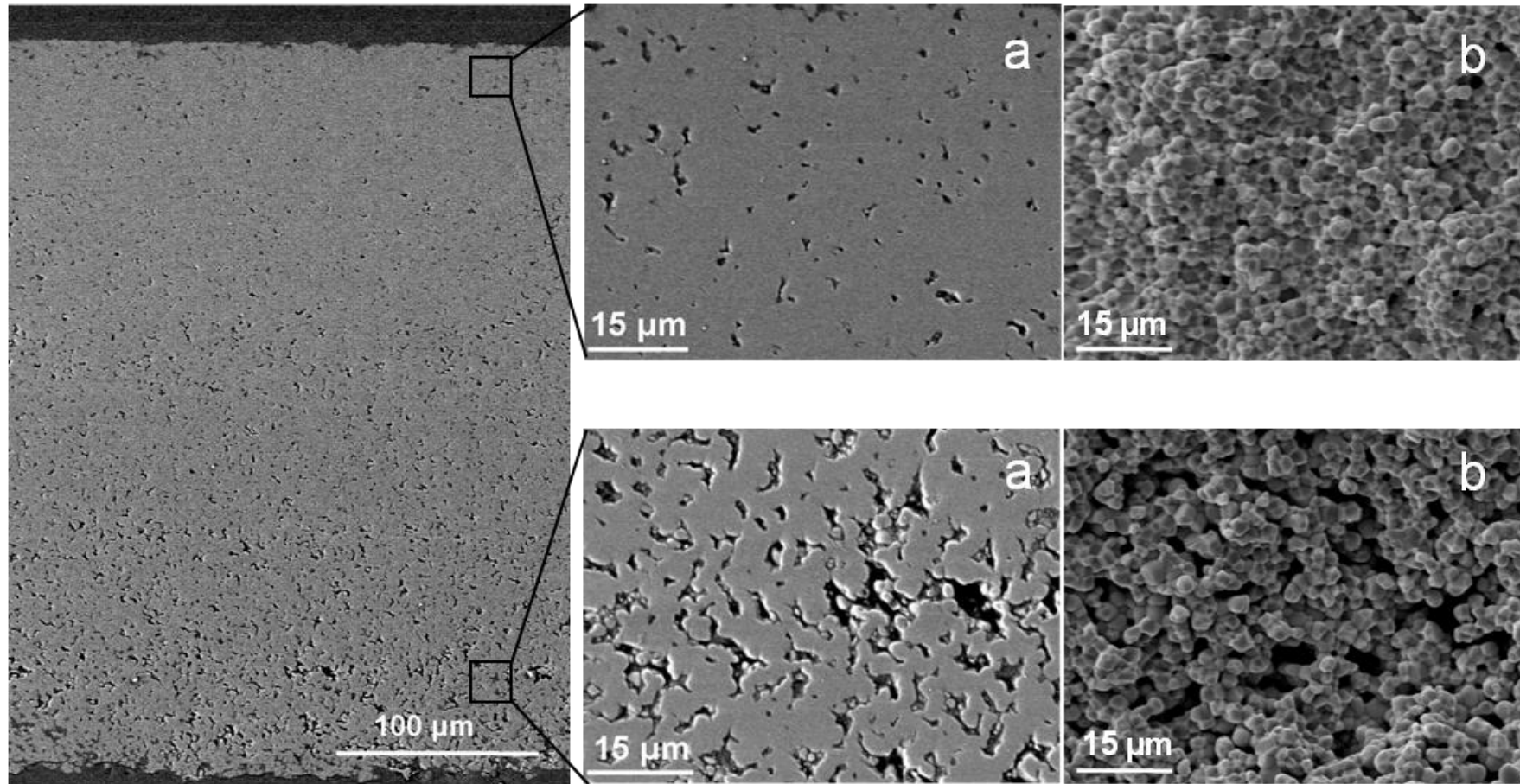


Figura 6.49 Micrografia SEM del multilaminato a 6 strati a gradiente di porosità: a) superficie lucida, b) superficie di frattura.

6.2.6 Caratterizzazioni elettriche

Sono state determinate le proprietà piezoelettriche sia dei multilaminati bulk a porosità variabile (Fig. 6.50.a e b) che del campione a gradiente di porosità (Tabella 6.25).

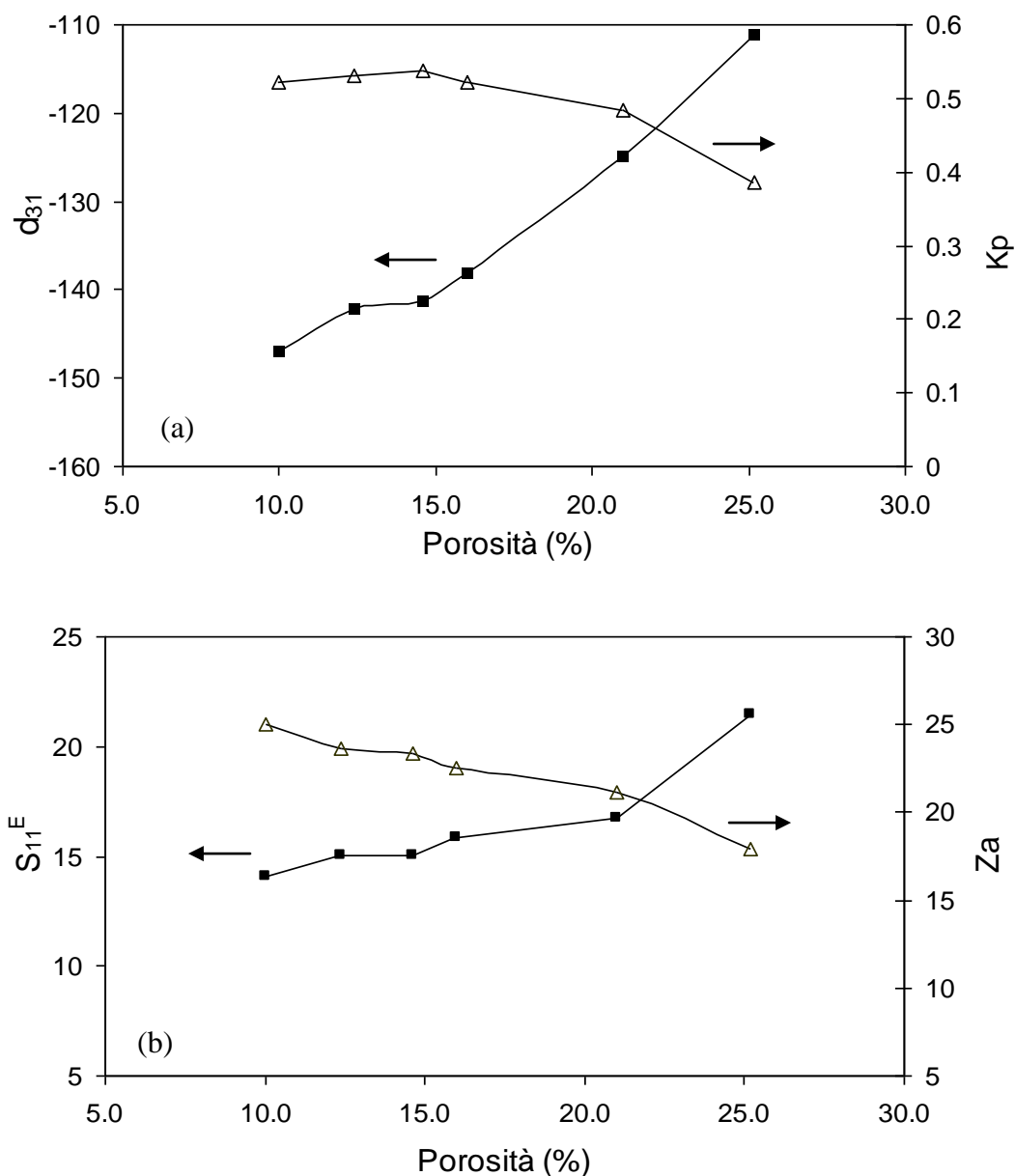


Figura 6.50 Caratterizzazione elettrica dei multilaminati bulk in funzione della porosità: a) costante piezoelettrica (d_{31}) e coefficiente d'accoppiamento elettromeccanico (k_p); b) impedenza acustica (Z_a) e cedevolezza elastica (S_{11}^E).

Come previsto, le proprietà elettriche diminuiscono quasi proporzionalmente all'aumentare della porosità. In particolare si osservano una progressiva diminuzione dei valori di impedenza acustica (Z_a) da 22 a $17 \cdot 10^6 \text{Kg}/(\text{m}^2\text{s})$, valori ottimali per trasduttori in applicazioni come sonde ecografiche. Elevati valori di Z_a sono infatti auspicabili per avere buona penetrazione e sensibilità del segnale acustico; Z_a compresi tra 15 e 18 permettono invece di diminuire l'effetto "eco" dell'onda acustica e migliorare il contrasto dell'immagine ecografica [24].

Tabella 6.25 Caratterizzazione elettrica del multilaminato a gradiente di porosità.

CB (%)	Porosità media (%)	Z_a [$10^6 \text{Kg}/(\text{m}^2\text{s})$]	S_{11}^E [$10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$]	d_{31} ($10^{-12} \text{m}/\text{V}$)	k_p
Dal 3 al 33	22.6	15.4	26.05	-106.44	0.385

Il multilaminato a gradiente risulta avere quindi proprietà piezoelettriche idonee per applicazioni come trasduttore. Per questo motivo, il campione a gradiente di porosità è stato inviato all'Università di Tour in Francia per essere utilizzato come trasduttore per sonde ecografiche. I test su questo materiale sono attualmente in corso.

6.2.6.1 Applicazione del multilaminato a gradiente come attuatore

La particolare struttura del multilaminato a gradiente di porosità ha suggerito l'applicazione di questi materiali come attuatori di tipo bending. Come discusso nel capitolo 3, un gradiente di porosità lungo lo spessore causa uno spostamento di tipo bending sotto l'azione di un campo elettrico. L'applicazione di una tensione lungo la direzione dello spessore permette infatti di sfruttare la diminuzione delle proprietà elastiche e piezoelettriche all'aumentare della porosità, con conseguente maggior allungamento dello strato piezoelettrico più denso rispetto quello più poroso.

In figura 6.51 viene mostrata la misura dello spostamento in funzione del campo elettrico applicato per il multilaminato a gradiente di porosità ottenuto mediante colaggio su nastro. Il manufatto risponde proporzionalmente alla tensione applicata, misurando spostamenti da qualche centinaia di nanometri a qualche decina di micron. Questi risultati confermano pienamente il potenziale impiego di questo tipo di manufatto come attuatore.

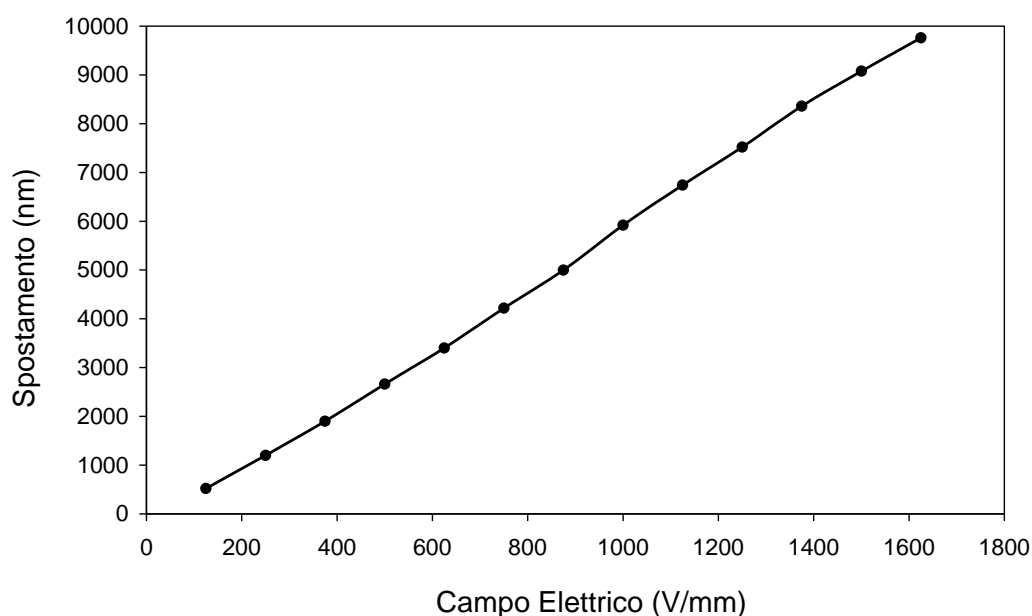


Figura 6.51 Misura di spostamento in funzione del campo elettrico applicato per il multilaminato a gradiente di porosità.

6.2.7 Evoluzione del processo di colaggio su nastro: sostituzione del solvente organico con acqua

Per il colaggio su nastro vengono utilizzati una vasta gamma di solventi organici come alcoli, chetoni, o idrocarburi utili preparare alla preparazione di sospensioni ad alto contenuto in solido con proprietà reologiche riproducibili.

Negli ultimi 10 anni, la ricerca ha visto un incremento di attenzione per gli aspetti di impatto ambientale, sicurezza ed abbattimento dei costi, focalizzandosi sulla sostituzione dei solventi organici con sistemi a base acquosa, non infiammabili, più sicuri ed a minore costo. I solventi organici hanno il vantaggio di possedere bassi punti di ebollizione, bassi valori di tensione superficiale e prevengono l'idratazione superficiale delle polveri, ma richiedono particolari attenzioni rispetto alla tossicità ed infiammabilità così come impianti dedicati per il loro recupero ed il controllo dei vapori emessi.

L'elevato potere solvente, il maggiore controllo sulla velocità di essiccamento e sulla reologia delle barbotine rendono però i solventi organici particolarmente adatti alla realizzazione di nastri in verde resistenti ed uniformi e sono quindi difficilmente sostituibili. Una sospensione acquosa invece è molto più sensibile alle fluttuazioni delle condizioni di essiccamento, alla composizione della sospensione o agli spessori del nastro. Di conseguenza, la realizzazione di nastri integri ed uniformi richiede una più profonda ottimizzazione di tutte le variabili di processo e della formulazione della sospensione.

6.2.7.1 Preparazione di sospensioni acquose di PZT: stato dell'arte

Il PZT raramente viene disperso in soluzione acquosa a causa della possibile dissoluzione del piombo in condizioni acide con conseguente variazione della stechiometria della polvere. Inoltre le sospensioni acquose di PZT variamente drogato risentono fortemente delle fluttuazioni composizionali, derivanti anche dal semplice utilizzo di lotti diversi di polvere, in relazione al complesso chimismo indotto dalla possibile formazione di PbO libero sulla

superficie delle particelle. Per queste ragioni si è sempre preferito in passato disperdere le polveri piezoelettriche a base di Pb in solventi organici non polari [3].

Tuttavia, normative ambientali sempre più restrittive limitano l'utilizzo di solventi organici, rendendo necessario focalizzare la ricerca verso processi a base acquosa e basso impatto ambientale anche per materiali come il PZT, che tengano però in considerazione i sopraccitati problemi.

In Tabella 6.26 è riassunto lo stato dell'arte sull'ottimizzazione di sospensioni acquose di sistemi a base di PZT: ad oggi nella letteratura sono presenti poco più di una decina di pubblicazioni su questo argomento. Nella Tabella sono stati indicati gli additivi organici (deflocculante, plastificanti, leganti e surfattanti) e la modalità di preparazione richiesti per la realizzazione delle barbotine a base acquosa. Dallo studio della letteratura emerge come i poliacrilati siano i deflocculanti più utilizzati, così come il PVA è il legante maggiormente scelto. Inoltre, sembra indispensabile l'aggiunta di un surfattante per migliorare la bagnabilità della sospensione e tempi di miscelazione della sospensione inferiori alle 24 h, per limitare i fenomeni di lisciviazione dei cationi metallici dalla polvere e non danneggiare la struttura del legante.

Tabella 6.26 Stato dell'arte sulla preparazione di sospensioni acquose a base di PZT.

Anno_ Autori	Composizione sospensione					Realizzazione sospensione	Note
	Polvere	Deflocculante	Legante	Plastificanti	Surfattante		
2000_ J.H. Feng, F. Dogan [25]	Polveri commerciali PLZT (Praxair) Dimensione media: 0.49 μm , area superficiale: 7.4m ² /g	Poliacrilato d'ammonio (Duramax 3021) Mw = 2500 1.2 mg/m ² polv	Poli vinil alcol (PVA) a differenti pesi molecolari e a diverso grado di idrolisi (87-89% o 98-99%).	Glicerolo (il DEG funziona peggio)	Surfynol SE-F	<ol style="list-style-type: none"> 1. acqua+disp. + 35% vol PZTL: miscelazione ai rulli per 8h 2. Predissoluzione PVA in acqua a 95°C, 2h 3. Aggiunta del legante e dei restanti additivi: rulli per 16h 4. Filtrazione + deareazione sotto vuoto. Colaggio su mylar 	Identificazione quantità deflocculante attraverso misure di viscosità e potenziale zeta a diverso contenuto vol% di PZTL. Nastri in verde planari si ottengono solo a partire da PVA a basso grado di idrolisi (87-89%). La più alta cristallinità del legante infatti porta a verdi più resistenti ed a più alta densità, ma induce molto più stress interni durante l'essiccamento del nastro provocandone la deformazione. Più alte densità in verde e maggiore resistenza a trazione dei nastri si raggiungono a partire da PVA ad alto livello di idrolisi. Il peso molecolare non influisce sulla densità in verde e poco sulla resistenza a trazione. Il miglior plastificante tra quelli testati (glicerolo, DEG, PEG400, PPG400) per il sistema PVA-polvere risulta essere il glicerolo
2001_ J.M.Cho, F. Dogan [26]	Polveri commerciale PLZT (Praxair) Dimensione media: 0.51 μm , area superficiale: 7.83m ² /g	Poliacrilato d'ammonio (Darvan C) Mw=10000-15000	/	/	/	<p>Per misure di potenziale zeta:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Miscelazione acqua+disp. Per 1 min. 2. aggiunta PLZT 1% vol e dispersione per ultrasuoni per 3 min ed agitata per 15 min per rimuovere le bolle 	Testati diversi ordini di aggiunta del deflocculante aggiustando o meno il pH. La dissociazione completa del deflocculante si ha per pH>8; in tali condizioni il polimero presenta cariche negative lungo la catena facendo sì da "allungarle" causa le forze di repulsione. Determinazione IEP della polvere. Questo varia tra 8 e 9.5 a seconda del lotto di polvere utilizzato (complessità chimica della superficie del PZTL e presenza nella polvere di free-PbO): la forza ionica del sistema può essere alterata dalla parziale solubilizzazione di PbO. Massima stabilizzazione per il 2%wt di disp. Più alti valori di potenziale zeta si ottengono quando si aggiunge prima il deflocculante poi si aumenta il pH Confermato anche da prove di sedimentazione. La minor viscosità per sospensioni al 50% vol si raggiunge a pH=11.5.

Tabella 6.26 Stato dell'arte sulla preparazione di sospensioni acquose a base di PZT.

Anno_ Autori	Composizione sospensione					Realizzazione sospensione	Note
	Polvere	Deflocculante	Legante	Plastificanti	Surfattante		
2001_ J.E. Smay, J.A. Lewis [27]	<p>Polveri commerciale PZT (Morgan Matroc)</p> <p>Dimensione media: 0.62 μm, area superficiale: 1.86 m²/g</p>	<p>Poliacrilato d'ammonio (Darvan 821A)</p> <p>0.5 mg/m²polv</p>	<p>Emulsione acrilica (Duramax B1001)</p>	/	<p>Idrossipropil metilcellulosa (Methocel) Mw = 3500, diolo acetilenico (Surfynol 504)</p>	<p>1. La polvere PZT viene aggiunta alla soluzione acquosa a pH pre-aggiustato a 9 con NH₄OH 1M e contenente il disp., il tutto sotto agitazione meccanica.</p> <p>2. la sospensione viene miscelata tramite ultrasuoni per 150 sec e miscelata x agitazione mecc. Per altre 12h.</p> <p>3. Aggiunta dell'emulsione sotto agitazine e aggiunta della cellulosa o del surfinol</p> <p>4. Aggiustamento del pH a 9 con NH₄OH 1M</p>	<p>Formulazioni per il nastro casting: frazione volumetrica in solido totale ($\phi_{solid} = \phi_{PZT} + \phi_{latex}$) da 0.45 a 0.53 ed un rapporto vol ϕ_{PZT}: $\phi_{latex} = 2:1$. Aggiunta di 3.5mg/ml di cellulosa per bassa ϕ_{solid} (0.40-0.45), 5 mg/ml di surfattante per alta ϕ_{solid} (0.53)</p> <p>Caratterizzazione reologica (misure di viscosità apparente) di sospensioni a frazione in solido di PZT crescente e in funzione della quantità di cellulosa.</p> <p>Misure di tensioni superficiali.</p>
2004_ L.Mortara, A. Navarro, R.W. Whatmore, J.R. Alcock [28]							<p>1. SLIP PREPARATION Quantity ~80 g of ceramic powder Time 29 hours</p> <p>2. TAPE CASTING Quantity ~64 g of ceramic powder Time 26 hours</p>

Tabella 6.26 Stato dell'arte sulla preparazione di sospensioni acquose a base di PZT.

Anno_ Autori	Composizione sospensione					Realizzazione sospensione	Note
	Polvere	Deflocculante	Legante	Plast.	Surf.		
2004_ A. Navarro, J.R. Alcock, R.W. Whatmore [29]	PZT di composizione Pb [$\{(Mg_{1/3}$ Nb $_{2/3}$) $_{0,075}$ (Zr $_{0,925}$ Ti $_{0,075}$) $_{0,925}$ } $_{0,99}$ U $_{0,01}$]O $_3$, ottenuta per miscelazione meccanica degli ossidi. Dimensione media: 1 μ m, area superficiale: 1.209 m 2 /g	Policarbossilato d'ammonio (Duramax 3021) Mw = 2500	PVA 87- 89% Mw 110000	PPG 400	Surfinol SE-F	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ball milling PZT + acqua + disp. per 8h. 2. Aggiunta del surfinol e ball milling per 1 h. 3. Il PVA viene pre-disciolto in acqua a 95°C per lameno 2 h e aggiunto insieme al PPG. Ball milling per 18h.. 4. polypropylene carrier film 	<p>Misure di potenziale zeta di barbotine all'1%vol di PZT in funzione del pH con e senza deflocculante (aggiunto all'1% wt rispetto il PZT): punto isoelettrico a pH 6.5. Migliore stabilizzazione a pH>10. Misure viscosimetriche di sospensioni al 20 e 30%vol di PZT in funzione dell'aggiunta del deflocculante: la minima viscosità viene raggiunta all'aggiunta dell'1% wt di deflocculante.</p> <p>Misure reologiche sulla sospensione per il colaggio: la sospensione ha un comportamento tipo pseudoplastico che solitamente sta ad indicare un sistema debolmente flocculato. Tuttavia tale comportamento reologico è desiderabile per una sospensione per il nastro casting in quanto a bassi shear è sufficientemente viscosa da prevenire durante l'essiccamento flocculazione e sedimentazione delle particelle; ad alti shear la viscosità della sospensione è sufficientemente bassa per essere colata. La sospensione inoltre non è tissotropica.</p> <p>Effettuate prove meccaniche di resistenza a tensione su nastro in verde.</p>
2004_ A. Navarro, R.W. Whatmore, J.R. Alcock [30]	PZT + amido di mais come porizzante (~15 μ m)	/	/	/	/	Incorporazione dell'amido di riso alla sospensione acquosa di PZT.	Produzione per nastro casting di un PZT in cui lo strato poroso si trova a sandwich tra due strati densi. Incorporazione nella sospensione da 0 al 15%wt di amido ottenendo porosità finali del layer centrale dal 2.4 al 16%.

Tabella 6.26 Stato dell'arte sulla preparazione di sospensioni acquose a base di PZT.

Anno_Autori	Composizione sospensione					Realizzazione sospensione	Note
	Polvere	Deflocculante	Legante	Plastificanti	Surfattante		
2004_Y.P-Zeng, A.Zimmermann, L.Zhou, F.Aldinger [31]	PLSZT $Pb_{0.97}La_{0.02}Zr_{0.66}Sn_{0.23}Ti_{0.11}O_3$ Ottenua per miscelazione meccanica degli ossidi. Dimensione media: 0.52 μm , area superficiale: 11.62 m^2/g	Copolimero a blocchi polimetacrilato – polietilenoossido P(MAA-b-EO)	PVA	Glicerolo, PEG	Agitan 280	Acqua+polvere+disperdente: miscelazione in turbola per 24h . Aggiunta legante e plastificante e turbola per 24 h. infine deaerazione sotto vuoto.	Potenziale zeta sia sugli ossidi di partenza che sul PLZST. Per quest'ultimo compaiono 3 IEP: A bassi pH la superficie delle particelle è approssimativamente libera dal Pb (che viene lisciviato in funzione del pH più degli altri cationi) e perciò composta principalmente dagli altri cationi. Per tal motivo compare il primo IEP a pH 3.9 vicino a quello del Ti, Zr, e Sn ossido. Aumentando il pH l'eccesso di ioni Pb vengono adsorbiti sulla superficie: a tale superficie più ricca in Pb è associato un IEP a pH 7.7, molto vicino al IEP del PbO puro. Effetto del tempo del ball-milling sul pH della sospensione: il pH aumenta da 9.7 a 10 fino a stabilizzarsi quando viene raggiunto l'equilibrio lisciviazione-riadsorbimento del Pb.
2006_W.T.Hsu, B.Y.Yu, W.C.Weï [3]	PZT (fase tetragonale, dimensione media 1 μm) e PbO commerciale 99.9%	Poliacrilato d'ammonio (Venderbelt, USA), Mw = 13-15000; Poliacrilammide etanoato d'ammonio Mw = 30-80000	/	/	/		<u>PbO</u> : Il PbO si può disciogliere sia a pH acidi che fortemente basici: occorrono almeno 10h per raggiungere l'equilibrio di tale dissoluzione. Per pH<10 avvengono reazioni per cui si formano sia $PbO-H^+$ sulla superficie delle particelle, che Pb^{2+} in soluzione (vedi equazioni). Queste reazioni rendono la sospensione più alcalina dovuto all'adsorbimento di ioni H^+ e alla dissoluzione di Pb^{2+} . <u>PZT</u> : Il Pb non viene lisciviato il solventi organici come toluene, eptano, MEK. Si discioglie a pH acidi o basici (>10) seguendo un trend simile alle sospensioni di PbO. Ma la concentrazioni di Pb libero nelle sospensioni di PZT è circa 50 volte inferiore rispetto le sospensioni di PbO. La struttura perovskitica fissa gli ioni Pb tra i vari ottaedri di TiO_6 riducendone notevolmente la dissoluzione. Durante la dispersione della polvere l'aumento di pH in condizioni acide è dovuto alla dissoluz. di Pb e all'assorbimento di ioni H^+ , la diminuz. di pH in condizioni basiche è dovuto alla formazione di $Pb(OH)_2$ e $Pb(OH)_3^-$.

Tabella 6.26 Stato dell'arte sulla preparazione di sospensioni acquose a base di PZT.

Anno_Autori	Composizione sospensione					Realizzazione sospensione	Note
	Polvere	Deflocculante	Legante	Plastif.	Surfattante		
2007_ N. Traiphol [2]	Polveri commerciale PZT (APC International), area superficiale: 1.248 m ² /g	Poliacrilato d'ammonio (Dispex A40) 0.2-1.2wt% rispetto la polvere di PZT	/	/	/	Sospensioni acquose al 60% in solido preparate per ball milling per 20, 30, 40, 50h.	Miscelazione per ball milling per avere aggregati di polvere < 1 μm e rallentare così la sedimentazione. L'effetto del tempo di ball milling sulla dimensione media e distribuzione granulometrica della polvere è stata seguita mediante analisi DLS. Riduzione della dimensione delle particelle a 0.9 μm e distribuzione unimodale per 30 ore di ball milling. Per tempi superiori a 40h, aumento dimensione particelle e distribuzione bimodale. La sospensione dall'analisi reologica ha un comportamento pseudoplastico ideale per il nastro casting. La quantità ottimale di deflocculante (0.6% wt sulla polvere) è stata determinata da curve di sedimentazione.
2007_ L. Palmqvist, K. Lindqvist, C. Shaw [32]	Polveri commerciale PZT Dimensione media: 1.5 μm, area superficiale: 1.35 m ² /g. Amido di patata (40% vol)	Acido poliacrilico (PC75)	Emulsione (Mowlith LDM7651S Calanese emulsions)	/	/	1. Ball milling per 12h acqua + disp. + PZT. 2. Aggiunta dell'emulsione seguita da "equilibratura" per 3 ore.	L'uso di un'emulsione come legante in una sospensione per nastro casting garantisce una bassa viscosità permettendo così l'aggiunta di amido come porizzante. Curve di viscosità di sospensioni al 60% vol di PZT: 0.12% wt è la concentrazione ottimale di disp. per avere la minor viscosità. Sospensioni pseudoplastiche si ottengono anche dopo l'aggiunta dell'emulsione e del 40% vol di amido. Curve di potenziale zeta con e senza deflocculante: IEP decresce da pH 7.9 a 4.4 con l'aggiunta del disperdente. Massima stabilizzazione per pH = 9-10. Porosità totale ottenuta del 25%.
2007_ C.P. Shaw, R.W. Whatmore [33]	(Pb[$\{(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.025}(Zr_{0.8}{}_{25}Ti_{0.175})_{0.975}\}_{0.9927}U_{0.0063}]O_3$), per miscelazione ossidi. Dimensione media: 0.5 μm. Porizzante: amido di mais (~15 μm)	Dispex A40. La q.tà di defl. viene mantenuta cost all'aggiunta di quantità crescenti di amido.	Emulsione (Mowlith LDM7651S Calanese emulsions)	/	Surfinol SE-F	1. Miscelazione polvere + legante+ disp.+acqua combinando agitazione meccanica e ultrasuoni. 2. Ball milling per 4h. 3. Aggiunta amido e surfat. Miscelaz. per 1h. Mylar.	Produzione per nastro casting di FGM, PZT a gradiente funzionale intercalando uno o due strati porosi tra due strati densi. Ottenuti nastro in verde al 5, 10, 20 e 30% vol di amido e porosità finali dal 4 al 13%. Misure di permittività relativa e coefficiente piroelettrico.

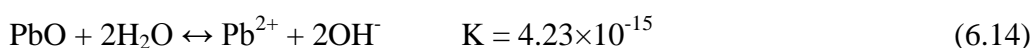
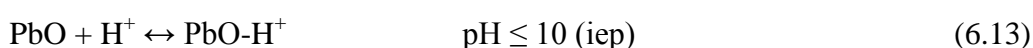
Tabella 6.26 Stato dell'arte sulla preparazione di sospensioni acquose a base di PZT.

Anno_ Autori	Composizione sospensione					Real. Sosp.	Note
	Polvere	Deflocculante	Legante	Plastif.	Surf.		
2008_Y.P-Zeng, A.Zimmermann, F.Aldinger, D.Jiang [34]	PLSZT $Pb_{0.97}La_{0.02}Zr_{0.66}Sn_{0.23}Ti_{0.11}O_3$ Ottenua per miscelazione meccanica degli ossidi. Dimensione media: 0.51 μm , area superficiale: 11.62 m^2/g	Copolimero a blocchi polimetaacrilato – polietilenoossido P(MAA-b-EO)	PVA	PEG	/	/	Misure di pH di sospensioni al 20% wt di PLZST con e senza deflocculante in funzione del tempo di ball-milling. Senza disperdente il pH aumenta (da 10.4 a 11.3) fino a raggiungere un valore costante nel tempo indice del raggiunto equilibrio tra lisciviazione-riadsorbimento degli ioni. L'aggiunta del deflocculante (1% wt) fa decrescere il pH fino a 7.1 (essendo un acido debole). Andamento concentrazione dei cationi metallici in funzione del pH di sospensioni al 5% vol di PLZST dopo 24 h di ball milling. La concentrazione degli ioni Ti, Zr, Sn nella sospensione è trascurabile e non dipendente da variazioni di pH. La concentrazione di La e soprattutto Pb è molto più alta e dipendente dal pH. La composizione superficiale di tali polveri è infatti molto complessa causa evaporazione e successiva ricondensazione del PbO durante la calcinazione e che quindi arricchisce la superficie di PbO. In questo stadio il PbO potrebbe inoltre reagire con la CO ₂ dell'aria e formare PbCO ₃ sulla superficie delle particelle. Misure di potenziale zeta per le sospensioni di PLZST. Il IEP varia in funzione della sequenza di titolazione (1. miscelazione della polvere in acqua (pH=7) e rispettiva titolazione con acido o base fino a pH 2 o 11 rispettivamente; 2. pre-aggiustamento del pH della sospensione e titolazione da pH 2 a 11 e da 11 a 2). Partire infatti da una sospensione a pH acido o basico cambia la concentrazione ionica della sospensione e varia le proprietà della superficie della polvere causando una variazione del potenziale zeta e del IEP. Misure di potenziale zeta con l'aggiunta di diverse quantità di deflocculante: il IEP si abbassa a 2.5 causa l'adsorbimento del polimero che cambia le proprietà superficiali della polvere. Stabilizzazione sterica ed elettrostatica (il potenziale zeta decresce leggermente con l'aggiunta del polimero). Il PVA e il plastificante PEG sono additivi organici debolmente polari che vanno a diminuire il potenziale zeta della polvere.

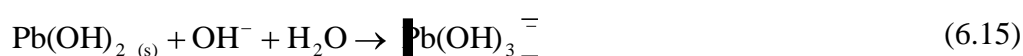
6.2.7.2 Studio sistema acqua-PZTN

Nello studio di queste sospensioni è stato inizialmente considerato il comportamento del semplice ossido PbO, il più affine chimicamente alla soluzione solida di PZTN. L'analisi di letteratura ha messo in luce come il PbO venga disciolto sia a pH acidi che fortemente basici occorrendo almeno 10 h per raggiungere l'equilibrio [3]. Gli ossidi solitamente subiscono una minor lisciviazione vicino al punto isoelettrico (iep), cioè il valore di pH al quale il potenziale zeta delle particelle si annulla. Le particelle colloidali in queste condizioni si trovano presumibilmente in uno stato agglomerato, essendo pari a zero la loro carica superficiale con, di conseguenza, una minore superficie soggetta alla lisciviazione. Lontano dal punto isoelettrico, la carica elettrostatica presente sulla superficie delle particelle esercita una forza repulsiva impedendone l'aggregazione; in queste condizioni si realizza una maggiore superficie per la dissoluzione rispetto all'agglomerato, permettendo di raggiungere l'equilibrio di dissoluzione in un tempo minore.

Per $\text{pH} < 10$ (cioè lontano dal punto isoelettrico) le reazioni portano alla formazione sia di specie PbO-H^+ sulla superficie delle particelle, che di cationi Pb^{2+} in soluzione:



Queste reazioni rendono la sospensione più alcalina, per l'adsorbimento degli ioni H^+ e la formazione di cationi Pb^{2+} con liberazione di ioni OH^- . Per $\text{pH} > 10$, le reazioni coinvolte sono più complesse, in quanto le specie disciolte sono fortemente sensibili alla concentrazione di ioni OH^- , come mostrato dall'equazione (6.15):



Per quanto riguarda il PZT invece, è stato dimostrato come il Pb non venga lisciviato da solventi organici come toluene, eptano, metil-etil-chetone [3]; d'altra parte, in acqua la lisciviazione avviene a pH acidi o basici (> 10) seguendo un andamento simile alle sospensioni di PbO. Le concentrazioni di Pb^{2+} libero nelle sospensioni di PZT tuttavia sono circa 100 volte inferiori rispetto alle sospensioni di PbO, riducendosi a pochi ppm. Tale comportamento è attribuibile alla struttura perovskitica del PZT che fissando gli ioni Pb^{2+} tra i vari ottaedri di TiO_6 ne riduce notevolmente la dissoluzione.

Per queste ragioni risulta importante un'indagine preliminare del sistema PZTN-acqua. Il sistema è stato studiato attraverso:

- misure di potenziale zeta in funzione del pH;
- misure di pH in funzione del tempo di ball milling;
- determinazione mediante spettroscopia ICP delle concentrazioni di cationi lisciviati durante lo stadio di ball milling della sospensione.

In figura 6.52 è riportata la variazione del potenziale zeta in funzione del pH per una sospensione all'1% (v/v) di PZTN (in presenza di KCl 0.01M) misurata per via elettroacustica mediante titolazione acido-base. Partendo dal pH della polvere (pari a 9.66), è stato progressivamente aggiunto NaOH 1M per basificare la sospensione e valutare se una variazione di pH fosse in grado di stabilizzare elettrostaticamente la sospensione. In questa fase il potenziale zeta passa da +34.7 a -6.7 mV, le particelle cioè sono dapprima cariche positivamente (potenziale positivo), con un inversione di carica oltre il punto isoelettrico. Il massimo valore in assoluto di potenziale raggiunto (34 mV) è insufficiente a stabilizzare il sistema: è stato infatti calcolato che una sospensione si può ritenere stabile dal punto di vista elettrostatico se il suo potenziale zeta supera in valore assoluto i 40 mV [35]. Il pH corrispondente al punto isoelettrico del sistema è circa 11.2, in linea con i valori riportati in letteratura.

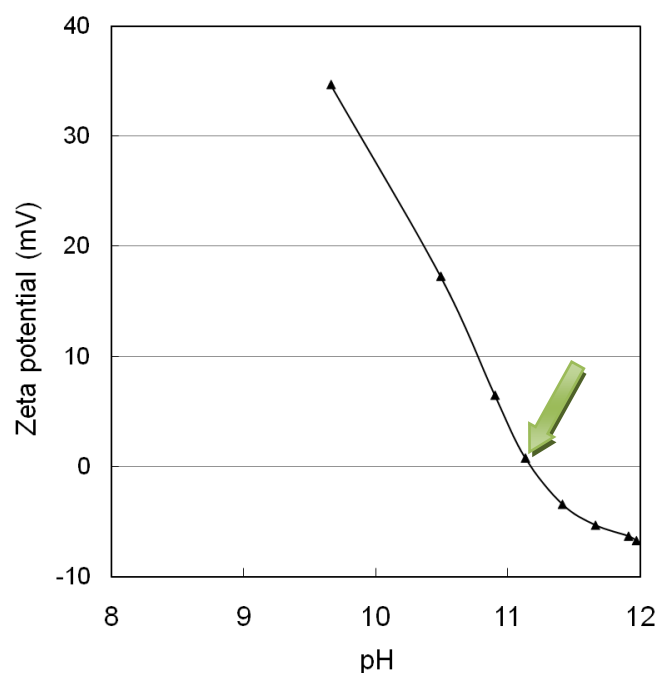


Figura 6.52 Andamento del potenziale zeta in funzione del pH per una sospensione all'1% (v/v) di PZTN (KCl 0.01M) ottenuta basificando progressivamente la sospensione: La freccia indica il punto isoelettrico.

Le misure di pH e analisi ICP delle sospensioni in funzione del tempo di ball milling (Fig. 6.53) ha permesso di evincere che:

- Avviene una variazione di pH trascurabile nelle prime 24 ore di macinazione\dispersione della polvere di PZTN in acqua. Il pH passa poi da 8.5 a 9.8 aumentando il tempo di ball milling da 24 a 96 ore.
- Come atteso, i cationi metallici quali Ti, Zr, Nb, non vengono lisciviati in acqua per i tempi di ball milling analizzati. La lisciviazione del Pb è trascurabile per tempi di ball milling inferiori a 24 ore. Per tempi prolungati di macinazione si ha comunque una contenuta perdita di piombo pari a 4 ppm, valore confrontabile con i dati di letteratura [3].

Per queste ragioni il processo di colaggio è stato ottimizzato in modo tale da non prolungare il processo di ball milling oltre le 24 ore per non incorrere a

fluttuazioni composizionali della polvere che ne inficerebbero le proprietà elettriche.

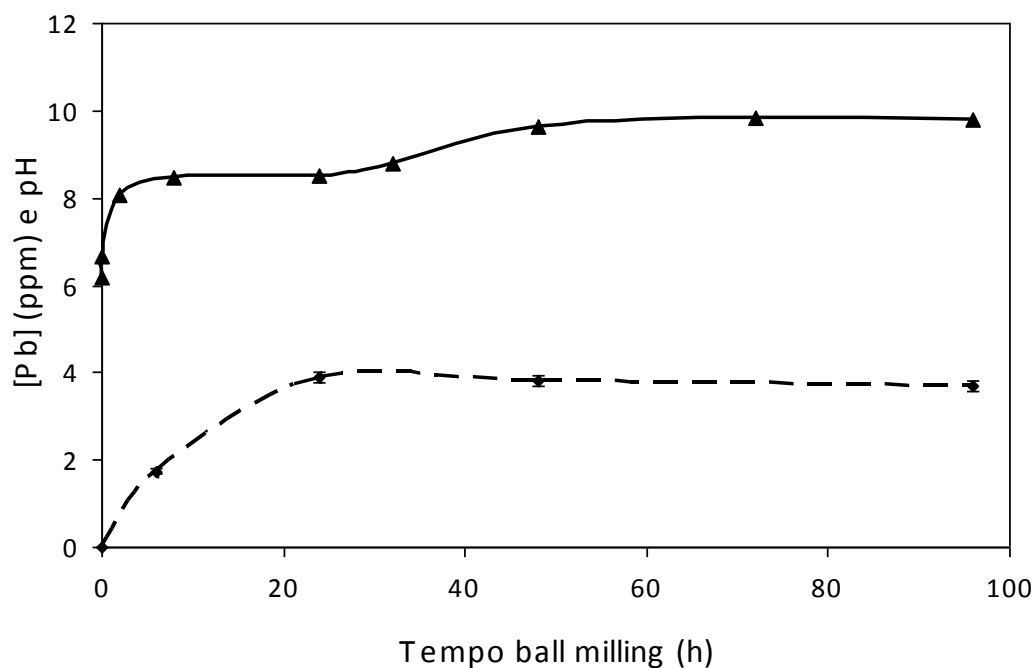


Figura 6.53 Effetto del tempo di ball milling sul pH della sospensione e sulla lisciviazione di Pb (linea tratteggiata).

6.2.7.3 Scelta dei materiali componenti la sospensione acquosa

L'ottenimento di una sospensione stabile, ben dispersa, con appropriate e riproducibili caratteristiche reologiche è un punto chiave per la produzione di componenti ceramici ad alta qualità attraverso processi colloidali. A questo fine risulta determinante la scelta dei componenti formanti la sospensione.

Solvente

In questo lavoro oltre all' acqua sono state utilizzate come solvente miscele acqua distillata/1,2-etandiolo (etilen glicole, EG) in vari rapporti volumetrici. I glicoli rispetto all'acqua possiedono un più alto punto di ebollizione

ed una più bassa tensione superficiale; pertanto la loro aggiunta come co-solventi porta da una parte ad un maggiore controllo del processo di essiccamento del nastro, dall'altra può agire da pseudo-surfattante, facilitando il processo di deareazione della sospensione prima del colaggio.

Deflocculante

In accordo con la teoria DLVO, che fu proposta da Verwey and Overbeek [36], la stabilità di una sospensione acquosa può essere controllata aggiustando la carica superficiale delle particelle ceramiche, generando quindi una mutua repulsione o attrazione tra le stesse. La stabilità della sospensione perciò può essere controllata variandone pH e forza ionica. Tuttavia come visto nel precedente paragrafo, la formazione in acqua del doppio strato elettrico che avvolge le particelle di PZTN e ne determina l'azione di repulsione elettrostatica non è sufficiente da sola a schermare le forze attrattive di van der Waals, responsabili dei fenomeni di aggregazione delle polveri.

Considerato che le particelle sono cariche positivamente (potenziale zeta pari a 34 mV, Fig. 6.52) per stabilizzare il sistema si è scelto di utilizzare come deflocculante un polielettrolita anionico, componente adatto a questo tipo di superfici. L'introduzione di questo polielettrolita provoca un aumento della repulsione elettrostatica e forma uno strato sulla superficie delle particelle che si oppone stericamente al loro avvicinamento. Come già discusso, tra i vari elettroliti disponibili quelli più largamente utilizzati in letteratura sono i poliacrilati.

Sono state effettuate prove di sedimentazione per valutare l'efficacia di due diversi deflocculanti: poliacrilato di sodio (PAS) e poliacrilato di ammonio (PAA) le cui unità ripetitive sono riportate rispettivamente in figura 6.54 a) e b). Sono state inoltre provate due diverse concentrazioni (0.4 e 0.8 % p/p rispetto alla polvere) per individuare quale fosse il più efficace. Infine, attraverso la caratterizzazione elettroacustica, è stata determinata la concentrazione ottimale del migliore deflocculante risultato dalle prove di sedimentazione.



Figura 6.54 Unità ripetitive del poliacrilato di sodio (a) e del poliacrilato di ammonio (b).

Prove di sedimentazione

In figura 6.55 sono riportate le curve di sedimentazione al variare del tipo di deflocculante e della sua concentrazione; queste curve sono state registrate misurando in funzione del tempo l'altezza del sedimento rispetto all'altezza della sospensione al tempo zero. I risultati ottenuti nelle prove di sedimentazione indicano come il poliacrilato in generale agisca come buon deflocculante nei confronti del PZTN in acqua, con un effetto massimo quando si utilizza il PAA alla concentrazione più elevata.

Si è scelto quindi il PAA (Duramax) per effettuare curve di titolazione mediante potenziale zeta.

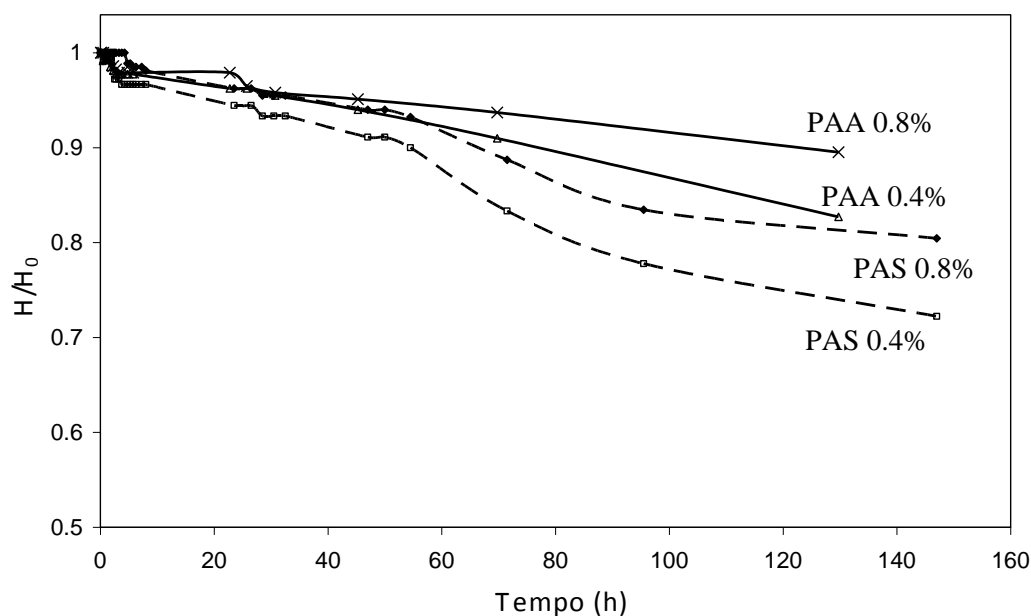


Figura 6.55 Curve di sedimentazione al variare del disperdente utilizzato e della sua concentrazione. H e H_0 sono rispettivamente l'altezza del sedimento e della sospensione al tempo zero (0 h).

Caratterizzazione elettroacustica

Per determinare la concentrazione ottimale di deflocculante è stata seguita la variazione del potenziale zeta della sospensione PZTN-acqua indotta dall'aggiunta di aliquote successive di una soluzione di PAA al 5% (p/p) (titolazione con deflocculante). L'aggiunta del PAA alla sospensione provoca un'inversione del segno del potenziale zeta, che poi continua a crescere con la concentrazione di PAA tendendo ad un valore asintotico (Fig. 6.56). Le titolazioni con deflocculante vengono generalmente seguite considerando i mg di deflocculante per unità di area superficiale di polvere. Questo rapporto, indicato con β , viene così espresso:

$$\beta = \frac{m_d}{SSA \cdot m_p} \quad (6.16)$$

dove m_d e m_p sono rispettivamente le masse (g) di deflocculante e polvere, SSA la superficie specifica della polvere (m^2/g). La massima stabilizzazione elettrostatica si raggiunge con la minima quantità di deflocculante per $\beta = 1$.

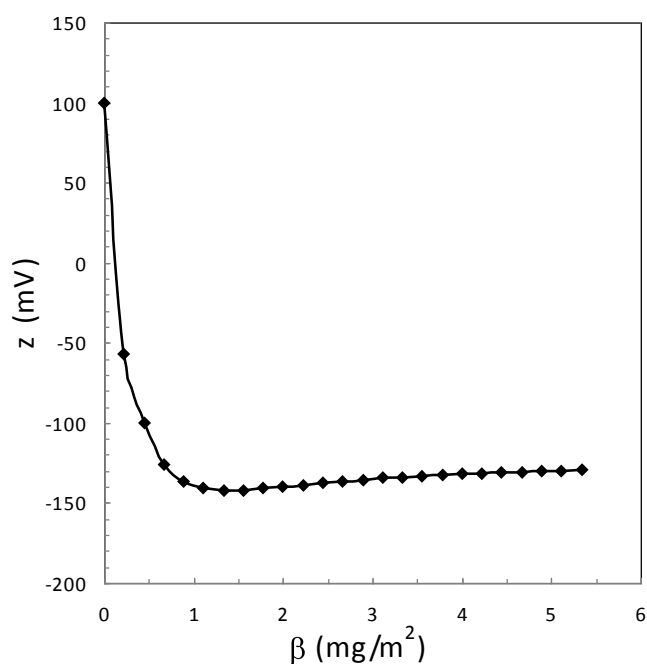


Figura 6.56 Curva del potenziale zeta del PZTN in funzione di β .

Nel presente caso questa condizione corrisponde ad un valore di deflocculante pari allo 0.3% (p/p) rispetto la polvere.

La dissociazione completa del deflocculante si realizza per $\text{pH} > 8$; solo in queste condizioni il polimero presenta catene polimeriche libere e allungate con cariche negative in grado di esplicare efficacemente la loro azione [27]. La sospensione di PZTN-acqua avendo un pH spontaneo maggiore di 9 si trova già in condizioni di basicità ottimali per il disperdente e non necessita quindi di una nessuna correzione di pH.

Legante

Dall'analisi di letteratura, è emerso come il legante più largamente utilizzato per la preparazione di sospensioni acquose per il colaggio su nastro di PZT sia il Polivinil Alcool (PVA), le cui caratteristiche chimico-fisico sono già state illustrate nel capitolo 3. I dati di letteratura [26], suggeriscono come nastri in verde planari si ottengano solo a partire da PVA a basso grado di idrolisi (87-89%). Tra catene a basso livello di idrolisi infatti i gruppi acetato residuali agiscono come spaziatori, limitando la cristallinità finale del polimero. Un'alta cristallinità del legante porta a verdi più resistenti ed a più alta densità, ma induce molte più tensioni interne durante l'essiccamento del nastro provocandone la deformazione. Il peso molecolare non influisce sulla densità in verde ed in misura modesta sulla resistenza a trazione.

Plastificante

Dai dati di letteratura (Tabella 6.26) emerge come solitamente il rapporto tra il volume di legante (PVA) e quello di plastificante sia uguale ad 1. I plastificanti più utilizzati per il sistema acqua-polvere-PVA sono il glicerolo, il polietilenglicole (PEG 400) e il polipropilenglicole (PPG 400).

Surfattante

Il surfattante ha il compito di abbassare la tensione superficiale del solvente in modo da:

- facilitare l'eliminazione delle bolle durante il processo di deaerazione della sospensione;
- modulare la bagnabilità della sospensione nei confronti del nastro polimerico sul quale verrà colata.

Sono stati testati i seguenti tipi di surfattanti:

- Contraspum (Zschimmer & Schwarz): miscela a base di emulsificanti, paraffine, derivati di acidi grassi e composti siliconici.
- Surfynol 104E 50 % p/p in etilen glicole (d = 0.999).
- Surfynol CT111 0.5 % p/p in acqua (T ebollizione 101°C, d = 0.93).
- Surfynol SE-F 75 % p/p in acqua (T ebollizione 132°C, d = 0.97).

Il surfattante più utilizzato in letteratura è il Surfynol (Air Products), un prodotto commerciale a base di 2,4,7,9-Tetrametil-5-decil-4,7-diolo la cui specifica composizione esatta è coperta da segreto industriale. È un surfattante non-ionico, costituito da una parte idrofila e una idrofobica (Fig. 6.57), largamente utilizzato come antischiumogeno e/o agente bagnante in sospensioni acquose.

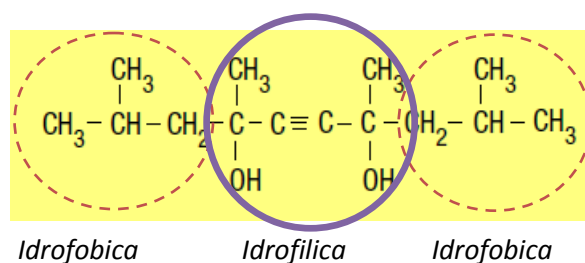


Figura 6.57 Formula chimica del principio attivo del Surfynol commerciale.

Concentrazioni comprese tra 0.1 e 1% (p/p) sono sufficienti per espletare le citate funzioni. La sua principale caratteristica è quella di diminuire la tensione superficiale dell'acqua e di aumentarne il potere bagnante anche su superfici a basse tensioni superficiali come plastiche, legno, ecc.

L'efficacia di questi composti è stata provata su soluzioni acquose diluite di PVA (componente maggiormente responsabile della formazione di microbolle all'interno della sospensione), anche in presenza di co-surfattanti come esanolo. La loro azione è stata valutata in maniera visiva, senza una valutazione nell'arco del tempo. Queste prove preliminari hanno evidenziato come:

- l'aggiunta del Contraspum elimina immediatamente le bolle presenti, ma destabilizza la soluzione di PVA, creando delle floccule bianche;
- il surfynol CT111 e SE-F sembrano avere una miglior efficacia rispetto il 104E. L'aggiunta di quest'ultimo inoltre provoca la formazione di piccole macchie oleose in superficie;
- l'aggiunta dell'esanolo come co-surfattante sembra non migliorare l'efficacia dei singoli surfattanti.

6.2.7.4 Formulazione sospensioni di PZTN senza porizzante

E' stata dapprima messa a punto la formulazione e il processo di preparazione per la sospensione in acqua della sola polvere di PZTN. Per le prime prove è stata presa come riferimento la formulazione e il processo riportato da Navarro et al. [30] per la preparazione di sospensioni di PZT variamente drogato. È stata poi verificata l'influenza sull'integrità finale del nastro in verde della quantità di PVA, dei rapporti volumetrici della miscela acqua/EG, del tipo di plastificante (glicerina, PEG o PPG), del tipo e quantità di surfattante (surfynol CT111, 104E e SE-F), del tipo di nastro polimerico (siliconato o non) sul quale effettuare il colaggio, dello spessore finale del nastro, procedura di preparazione della sospensione. Lo schema seguito per la progettazione delle varie

formulazioni è riportato in figura 6.58.a, b e c, mentre le composizioni (% v/v) delle varie sospensioni sono riportate in Tabella 6.27.

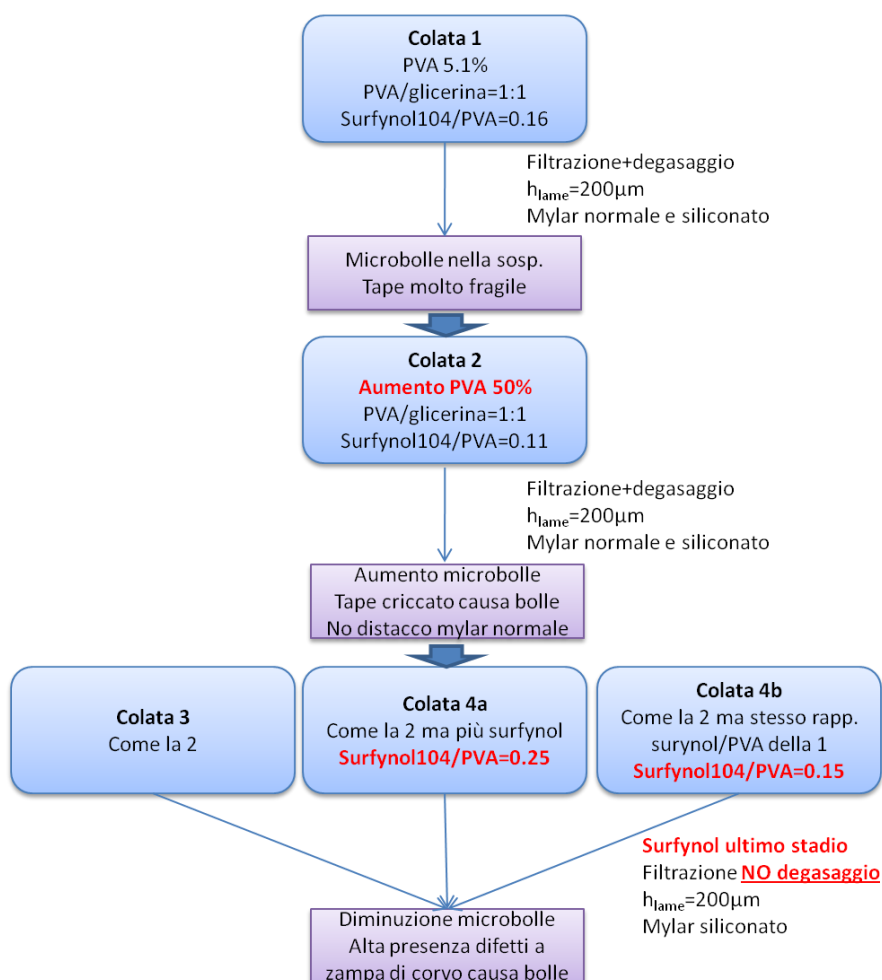


Figura 6.58.a Progettazione delle sospensioni acquose di PZTN.

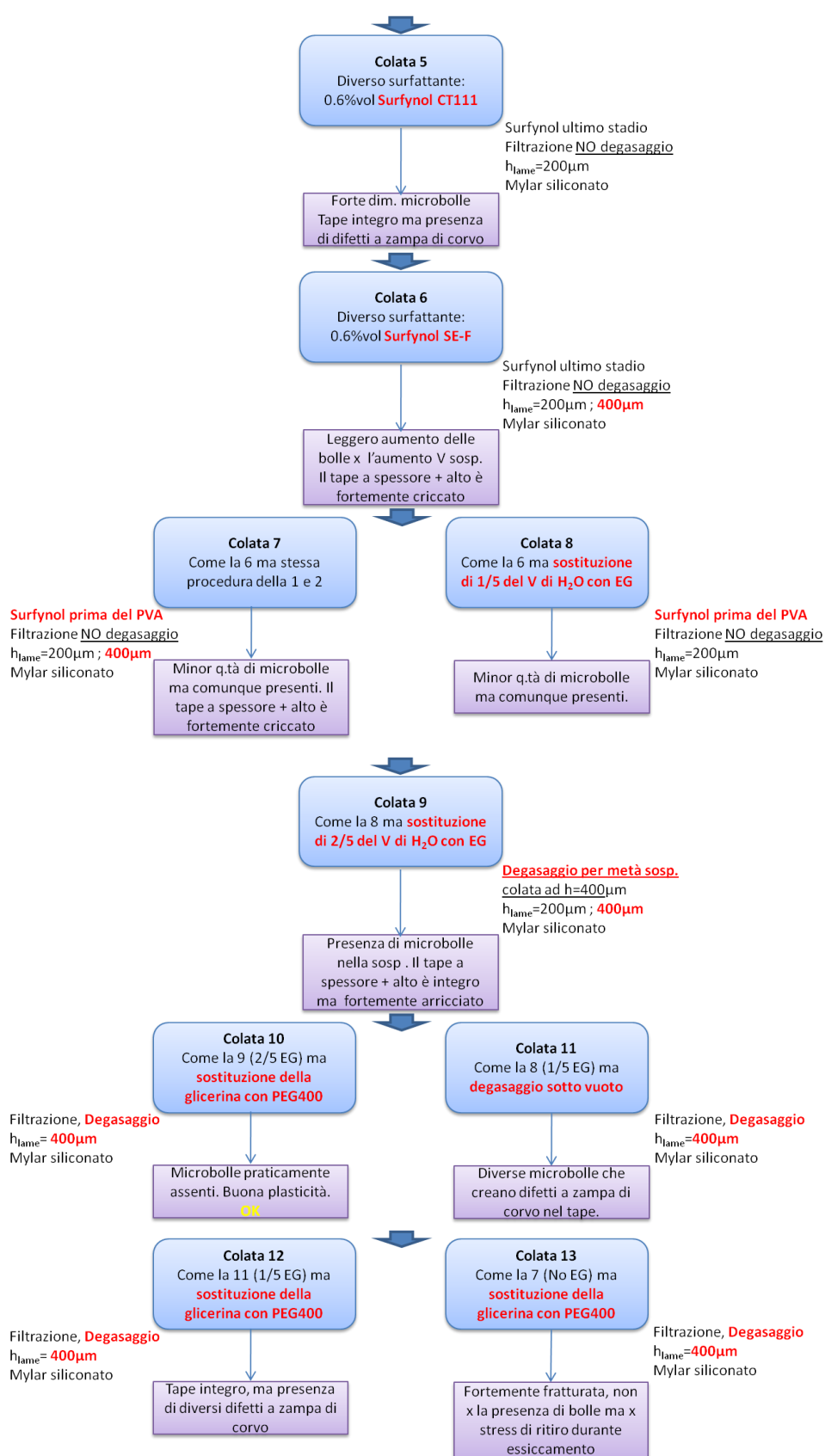


Figura 6.58.b Progettazione delle sospensioni acquose di PZTN.

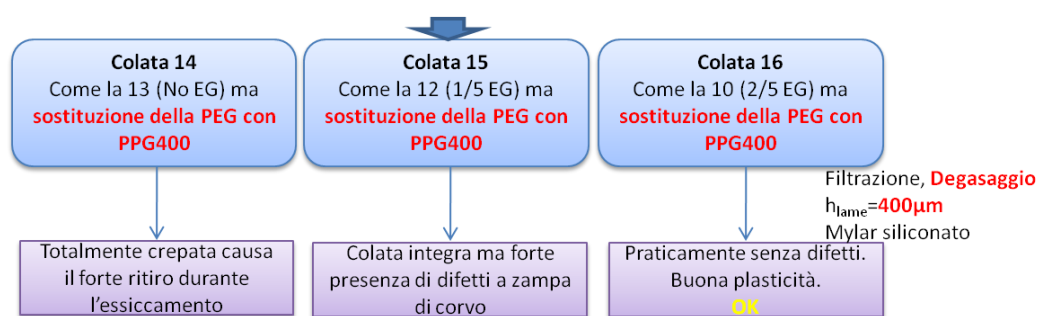


Figura 6.58.c Progettazione delle sospensioni acquose di PZTN.

Tabella 6.27 Formulazioni delle sospensioni acquose di PZTN

Componenti (vol %)		Colata 1	Colata 2	Colata 3	Colata 4a	Colata 4b	Colata 5	Colata 6	Colata 7	Colata 8
<i>Polvere</i>	PZTN	18.78	18.76	18.76	18.3	18.59	18.78	18.79	18.79	18.79
<i>Deflocculante</i>	PAA	0.24	0.24	0.24	0.23	0.23	0.24	0.24	0.24	0.24
<i>Leganti</i>	PVA	5.1	7.5	7.5	7.32	7.44	7.51	7.52	7.52	7.52
<i>Plastificanti</i>	PEG400	\	\	\	\	\	\	\	\	\
	Glicerolo	5.1	7.5	7.5	7.32	7.44	7.51	7.52	7.52	7.52
	PPG400	\	\	\	\	\	\	\	\	\
<i>Surfattante</i>	Surfinol SE-F	\	\	\	\	\	\	1.11	1.11	1.11
	Surfinol 104E	0.81	0.81	0.81	1.83	1.07	\	\	\	\
	Surfinol CT111	\	\	\	\	\	0.18	\	\	\
<i>Solvente</i>	Acqua	69.98	65.19	65.19	64.99	65.23	65.79	64.84	64.84	56.26
	EG	\	\	\	\	\	\	\	\	8.57

Componenti (vol %)		Colata 9	Colata 10	Colata 11	Colata 12	Colata 13	Colata 14	Colata 15	Colata 16
<i>Polvere</i>	PZTN	18.79	18.79	18.79	18.79	18.79	18.79	18.79	18.79
<i>Deflocculante</i>	PAA	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
<i>Leganti</i>	PVA	7.52	7.52	7.52	7.52	7.52	7.52	7.52	7.52
<i>Plastificanti</i>	PEG400	\	7.52	\	7.52	7.52	7.52	\	\
	Glicerolo	7.52	\	7.52	\	\	\	\	\
	PPG400	\	\	\	\	\	\	7.52	7.52
<i>Surfattante</i>	Surfinol SE-F	1.11	1.1	1.11	1.11	1.11	1.11	1.1	1.1
	Surfinol 104E	\	\	\	\	\	\	\	\
	Surfinol CT111	\	\	\	\	\	\	\	\
<i>Solvente</i>	Acqua	47.69	47.69	56.26	56.26	64.84	64.84	56.27	47.69
	EG	17.15	17.15	8.57	8.58	\	\	8.58	17.15

Il maggior problema riscontrato durante la fase di ottimizzazione di queste sospensioni e nel loro successivo colaggio è la formazione di bolle e micro-bolle all'interno delle sospensioni stesse. Queste bolle, difficilmente eliminabili anche durante il processo di deareazione, rimangono incorporate all'interno del nastro con conseguente frattura dello stesso durante l'essiccamento (Fig. 6.59.a). Il difficile controllo della fase di essiccamento inoltre, tanto più critico quanto maggiore è lo spessore del nastro, ha spesso provocato stress di ritiro ai bordi del nastro e formazione di cricche (Fig. 6.59.b).

Il lavoro di ottimizzazione ha permesso di verificare come da una parte il tipo e la giusta quantità di surfattante limiti la formazione di bolle nella sospensione, dall'altra l'utilizzo di una miscela acqua/EG come solvente limiti la formazione di cricche durante l'essiccamento.

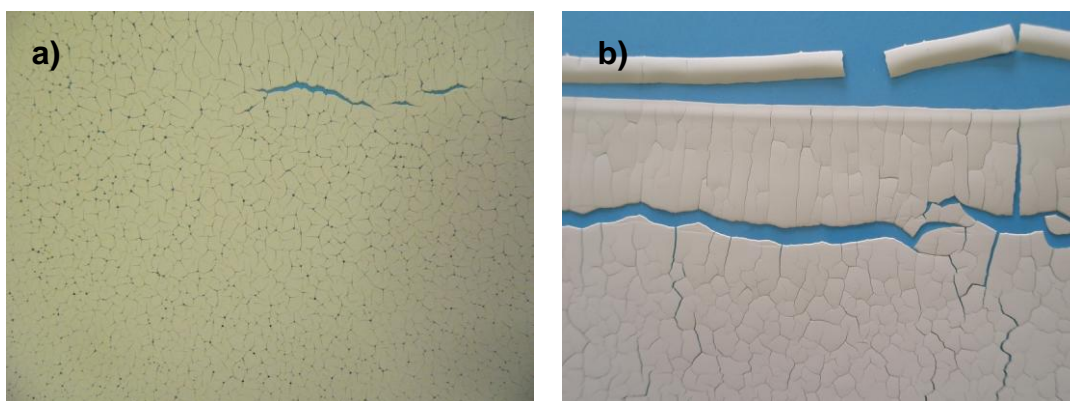


Figura 6.59 Nastri derivanti da sospensioni non ottimizzate: a) cricche causate dalle microbolle incorporate nella sospensione; b) cricche causate nell'essiccamento.

La sospensione ottimizzata (tabella 6.28) risulta essere composta da una miscela acqua/EG (2:5 v/v), poliacrilato d'ammonio come defloculante, PVA (grado di idrolisi 87-89%) come legante, polipropilene glicole come plastificante e surfynol SE-F come surfattante.

Tabella 6.28 Formulazione della sospensione acquosa ottimizzata e del nastro in verde di PZTN.

Componenti	% p/p	% v/v	%V nel verde	%wt nel verde
PZTN	64.23	18.79	57.8	90.4
PPA	0.17	0.24	0.7	0.2
PVA	4.07	7.52	19.1	4.7
PPG	3.24	7.52	19.1	3.8
SurfinolSE-F	0.60	1.10	3.3	0.8
Acqua	19.56	47.69	-	
EG	8.13	17.15	-	

La preparazione di questa sospensione prevede i seguenti stadi:

1. Acqua/EG + PPA + PZTN: ball milling per 8h.
2. Aggiunta del surfinol: ball milling per 1 h.
3. Aggiunta del PVA (pre-disciolto in acqua) e del PPG: ball milling per 16h.
4. Colaggio su mylar siliconato per facilitare il distacco.

Il tempo di preparazione della sospensione acquosa per il colaggio è stato notevolmente abbreviato da 72 a 24 ore rispetto la preparazione di sospensioni in solvente organico. Questa tempistica permette inoltre di limitare l'eventuale lisciviazione del Pb dalla superficie della polvere come discusso nel precedente paragrafo.

Sono state infine determinate le proprietà reologiche della sospensione ottimizzata registrandone la curva di flusso (Fig. 6.60). La sospensione ha un comportamento di tipo pseudoplastico generalmente attribuito ad un sistema debolmente flocculato. Tale comportamento reologico, descritto ampiamente nel capitolo 3, è desiderabile per una sospensione per il colaggio su nastro in quanto a bassi sforzi di taglio il valore di viscosità è sufficientemente alto da prevenire la sedimentazione delle particelle e/o lo sbordamento di materiale, mentre ad alti sforzi di taglio la viscosità della sospensione è sufficientemente bassa da permettere un efficiente colaggio.

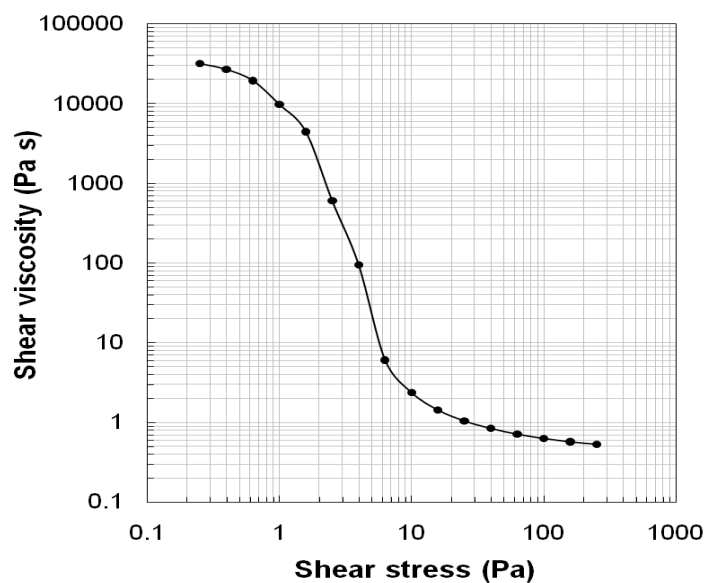


Figura 6.60 Curva di flusso della sospensione ottimizzata.

L'ottimizzazione di tutte le variabili di processo ha quindi permesso la produzione di nastri integri e flessibili (Fig. 6.61), di spessori variabili da 60 a 150 μm , idonei alla successiva laminazione e trattamenti termici. L'effettiva ottimizzazione della sospensione è stata confermata utilizzando un diverso lotto di polvere di PZTN, osservando come la sospensione e le caratteristiche del nastro ottenuto fossero perfettamente riproducibili. Infatti, un sistema ottimizzato deve essere in grado di sopportare le inevitabili fluttuazioni composizionali della polvere, garantendo la riproducibilità dei risultati.



Figura 6.61 Nastro in verde di PZTN senza difetti.

6.2.7.5 Formulazione sospensioni di PZTN con porizzante

È stato effettuato dapprima uno studio preliminare per analizzare il comportamento del carbon black in acqua e la sua interazione col disperdente scelto per il PZTN. Misure al potenziale zeta titolando la sospensione acqua-carbon black con una soluzione di PAA hanno mostrato come la sospensione sia pressoché insensibile a qualsiasi quantità di disperdente aggiunto. Il CB a differenza della maggior parte degli ossidi non sviluppa cariche superficiali quando immerso in acqua (il potenziale zeta misurato è di pochi mV); per questo nelle sospensioni contenenti anche il CB, il deflocculante aggiunto è stato mantenuto proporzionale alla quantità della polvere di PZT.

In Tabella 6.29 sono riportate le formulazioni delle sospensioni di PZTN al 33 % (v/v) di CB rispetto la polvere ceramica e le caratteristiche dei nastri ottenuti regolando l'altezza delle lame a 200 o 400 μm . Prendendo come riferimento la formulazione della colata 16 senza l'aggiunta dell'agente porizzante (Tabella 6.28), sono state variate le quantità di legante, il rapporto acqua/EG e la modalità di preparazione della sospensione.

Tabella 6.29 Formulazione di sospensioni acquose di PZTN col 33% (v/v) di CB.

		Colata 17	Colata 18	Colata 19	Colata 20	Colata 21	Colata 22	Colata 23	Colata 24	Colata 25
		Aumento 50% PVA rispetto la 16	Aumento 65% PVA rispetto la 16	Come la 17 ma aumento Surf per mantenere V_{sur}/V_{PVA} come la 16	Aumento solvente	Come la 18 ma solo acqua	Come la 18 ma V_{EG}/V_{acq} 4/5	Aumento 100% PVA rispetto la 16, V_{EG}/V_{acq} 4/5	Come la 18 ma introduz. stadio di 24 h di ball milling per il CB	Come la 23 ma V_{EG}/V_{acq} 2/5
Componenti (vol %)										
<i>Polvere</i>	PZTN	13.45	13.42	13.42	12.18	13.42	13.42	12.49	13.42	11.75
<i>Porizzante</i>	CB	6.62	6.61	6.61	6.00	6.61	6.61	6.15	6.61	5.79
<i>Deflocculante</i>	PAA	0.17	0.17	0.17	0.15	0.17	0.17	0.16	0.17	0.15
<i>Leganti</i>	PVA	6.66	7.31	6.64	6.83	7.31	7.31	8.24	7.31	7.76
<i>Plastificanti</i>	PPG400	6.66	7.31	6.64	6.83	7.31	7.31	8.24	7.31	7.76
<i>Surfattante</i>	Surfinol SE-F	0.98	0.98	1.14	1.09	0.98	0.99	0.95	0.98	0.92
<i>Solvente</i>	Acqua	47.01	46.97	46.96	50.21	46.97	29.75	31.71	46.97	48.45
	EG	18.46	17.22	18.42	16.71	17.22	34.44	32.05	17.22	17.43
	<i>Caratteristiche nastri</i>	Rigida, non omog.	Non omog.	Non omog	Non omog	Non omog	Non omog	Non omog	Non omog	OK

Il maggiore problema riscontrato nell'ottimizzazione di queste sospensioni è stata la scarsa omogeneizzazione del sistema legata all'introduzione del CB; la maggior parte dei nastri mostravano una forte disomogeneità superficiale (Fig. 6.62.a) ed il rilascio di CB sulla superficie del nastro trasportatore (Fig. 6.62.b).

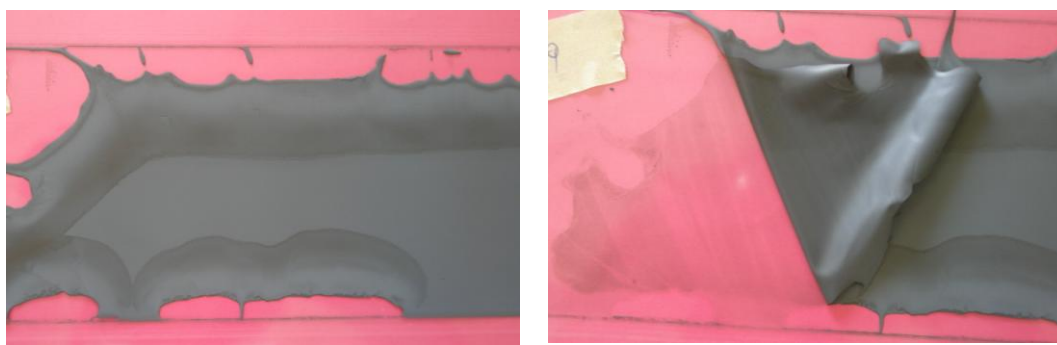


Figura 6.62 Difetti derivanti da sospensioni non ottimizzate al 33% di CB: (a) disomogeneità superficiale, (b) rilascio di CB sulla superficie del mylar.

In questo caso fattori chiave per la buona riuscita dei nastri finali sono stati un forte incremento della quantità di PVA (aumento del 100% rispetto la sospensione senza CB) e l'utilizzo di una miscela solvente acqua/EG. La sospensione ottimizzata al 33% (v/v) di CB (Colata 25) è riportata in Tabella 6.30.

Tabella 6.30 Formulazione della sospensione ottimizzata al 33% di CB.

Componenti	% p/p	% v/v	%V_{nel verde}	%wt_{nel verde}
PZTN	47.99	11.75	34.4	73.4
CB	7.68	5.79	17.0	11.7
PPA	0.12	0.15	0.4	0.2
PVA	5.02	7.76	22.7	7.7
PPG	4.00	7.76	22.7	6.1
Surfinol SE-F	0.60	0.92	2.7	0.9
Acqua	24.73	48.45	-	-
EG	9.86	17.43	-	-

La procedura per la preparazione di questa sospensione prevede i seguenti stadi:

1. Acqua/EG + PPA + PZTN: ball milling per 2h.
2. Aggiunta del CB: ball milling per 6h.
3. Aggiunta del surfinol: ball milling per 1 h.
4. Aggiunta del PVA (pre-disciolto in acqua) e del PPG: ball milling per 16h.
5. Colaggio su mylar siliconato per facilitare il distacco.

Anche in questo caso il tempo complessivo che occorre per la preparazione della sospensione è di circa 24 ore: l'introduzione di un ulteriore stadio di ball milling per omogeneizzare il CB all'interno della sospensione è risultato infatti ininfluente sulla bontà del prodotto ottenuto (Tabella 6.29, colata 24). L'ottimizzazione delle sospensioni di PZTN al 33 % (v/v) di CB ha permesso di realizzare nastri integri e flessibili (Fig. 6.63), con uno spessore compreso fra 100 e 150 μm , adatti per i successivi stadi del processo.



Figura 6.63 Nastro in verde di PZTN al 33% (v/v) di CB.

6.3 Produzione di films spessi di PZTN mediante serigrafia

In questa parte del lavoro è stato effettuato uno studio preliminare sulla possibilità di ottenere deposizioni multistrato di ceramici piezoelettrici su supporti di differente natura (nastri in verde, allumina, silicio, ecc.). Le difficoltà di processo riscontrate nell'integrazione dell'elemento piezoelettrico sui diversi substrati, nonché la necessità di produrre films sottili non ha permesso, nell'arco di questo dottorato, la realizzazione di strati a gradiente di porosità. Tuttavia, sono state ottimizzate le composizioni degli inchiostri serigrafici a base organica e le caratteristiche reologiche per le deposizioni monostrato o multistrato su :

1. allumina;
2. strati densi di PZTN ottenuti mediante colaggio su nastro sia in verde che sinterizzati;
3. wafer di silicio;

È stato infine messo a punto il processo di debonding e sinterizzazione degli strati di PZTN serigrafati.

6.3.1 Formulazione degli inchiostri serigrafici di PZTN in terpineolo

La scelta del solvente nella preparazione di inchiostri serigrafici dipende fortemente dal tipo di supporto sul quale si deve effettuare la deposizione. Il terpineolo, pur essendo il solvente più utilizzato nelle formulazioni di inchiostri serigrafici grazie al suo elevato potere solvente e all'alta temperatura di ebollizione, non può però essere utilizzato su substrati in verde. Il gruppo alcolico presente nella sua struttura chimica, lo rende un buon solvente sia per i leganti utilizzati nelle formulazioni degli inchiostri (cellulose), che per i leganti vinilici utilizzati nei nastri in verde ottenuti mediante colaggio su nastro. Vale la pena ricordare come i substrati in verde siano preferiti a quelli sinterizzati quando si debba sfruttare il ritiro del substrato per promuovere la densificazione dello strato serigrafico (co-firing). Per applicare quindi il processo di cofiring, cioè la cottura

simultanea del substrato in verde e del film depositato, è necessaria la sostituzione del terpineolo con un altro solvente che non interagisca col legante del substrato, prevenendo la dissoluzione.

Come già evidenziato nel capitolo 4, la scelta della natura e quantità degli additivi organici è il parametro chiave per ottenere inchiostri con appropriate caratteristiche reologiche. La formulazione e preparazione dell'inchiostro è quindi lo stadio cruciale del processo serigrafico, reso ancora più difficile dalla modesta quantità di dati in letteratura riguardanti l'ottimizzazione di questi sistemi. In questo stadio è stata dapprima valutata l'efficacia di vari deflocculanti per il sistema PZTN-terpineolo, per poi preparare gli inchiostri utilizzando etilcellulosa (EC) come legante e polietilenglicole (PEG) come plastificante.

Scelta del deflocculante: prove di sedimentazione

Sono stati studiati 9 diversi deflocculanti su sospensioni di PZTN all'1 % (v/v) in terpineolo (C₁₀H₁₈O). La quantità di deflocculante utilizzata soddisfa il rapporto:

$$\frac{g \text{ deflocculante}}{m^2 \text{ polvere}} = 5.19 \cdot 10^{-3} \quad (6.17)$$

Questa alta quantità di deflocculante, pari all'1.6 % (p/p) rispetto la polvere, è stata selezionata per assicurare la completa saturazione superficiale della polvere di PZTN [37]. L'andamento della flocculazione/sedimentazione è stato seguito misurando l'altezza del surnatante e/o del sedimentato in funzione del tempo. La formulazione delle sospensioni preparate è riportata in Tabella 6.31, mentre nella Tabella 6.32 sono riportate le caratteristiche delle sospensioni preparate utilizzando i differenti deflocculanti.

Durante le prove di sedimentazione è stato osservato come i deflocculanti meno efficaci (acido laurico ed acido stearico) portassero in poco tempo alla formazione di grossi flocculi. Per gli altri deflocculanti, ad esclusione del PVP, la sedimentazione avveniva con formazioni di flocculi fini, dando luogo un

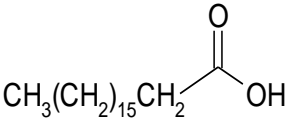
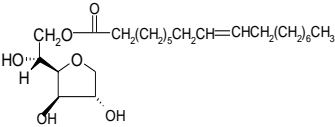
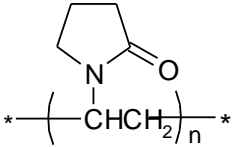
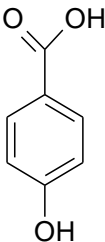
surnatante torbido, che raggiungeva la limpidezza solo dopo circa 30-40 h (Fig. 6.64).

Tabella 6.31 Formulazioni sospensioni PZTN in terpineolo senza deflocculante.

Componenti		peso (g)	V (ml)	v/v%	p/p%
Polvere	PZTN ($d=8.006 \text{ g/cm}^3$)	2.4	0.3	1	7.97
Solvente	Terpineolo ($d=0.933 \text{ g/cm}^3$)	27.71	29.7	99	92.03

Tabella 6.32 Disperdenti utilizzati nelle sospensioni per le prove di sedimentazione.

Deflocculanti		peso (g)	V (ml)	%v/v su polv.	%p/p su polv.
Glicerina Trioleata (GTO) ($d=0.981 \text{ g/cm}^3$)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_2 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH} \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_2 \end{array}$	0.040	0.041	12.02	1.64
Acido furoico ($d=0.9 \text{ g/cm}^3$)		0.040	0.044	12.79	1.62
Acido Laurico ($d=0.83 \text{ g/cm}^3$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{COOH}$	0.040	0.048	13.79	1.62
Butossi Etossi Etil Acetato (BEEA) ($d=0.977 \text{ g/cm}^3$)		0.044	0.045	13.04	1.80
Acido 4-amminobenzoico ($d=1.375 \text{ g/cm}^3$)		0.040	0.029	8.81	1.62

<i>Acido stearico</i> ($d=0.94$ g/cm^3)		0.040	0.042	12.28	1.62
<i>Span 80</i> ($d=0.99$ g/cm^3)		0.040	0.040	11.76	1.64
<i>Polivinilpirolidone PVP K15</i> ($d=0.5$ g/cm^3)		0.040	0.079	20.84	1.62
<i>Acido 4-idrossibenzoico</i> ($d=1.4$ g/cm^3)		0.040	0.028	8.54	1.62

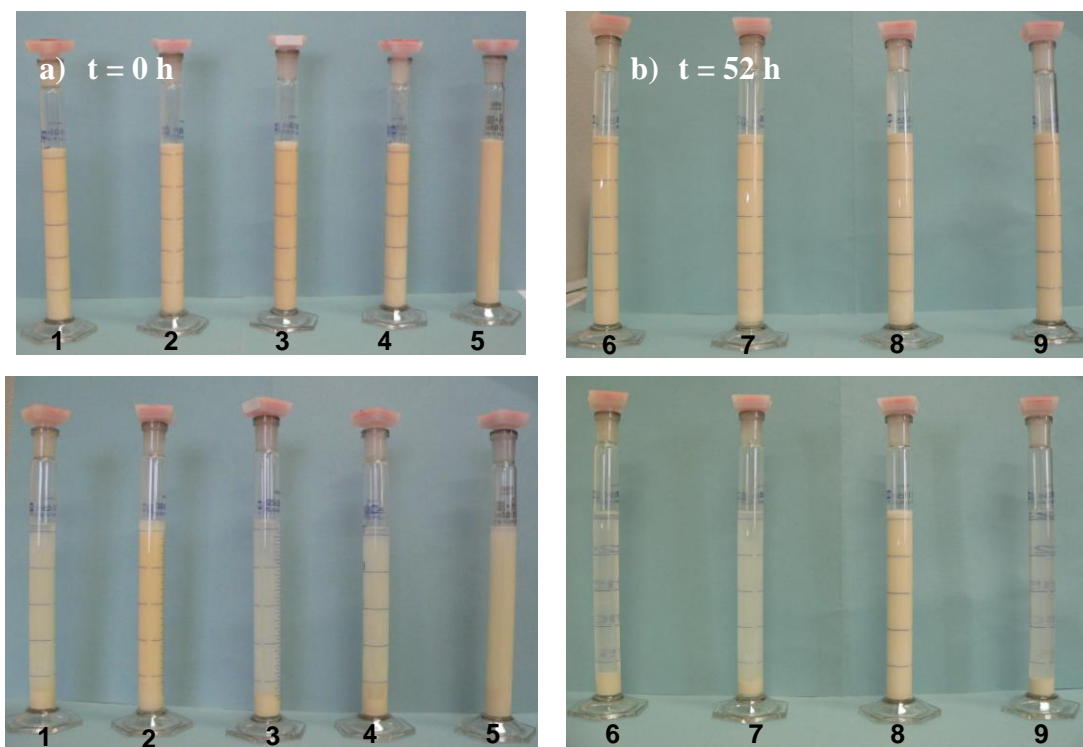


Figura 6.64 Prove di sedimentazione a 0 h (a) e dopo 52 ore (b). Le sospensioni contengono rispettivamente GTO (1), ac. furoico (2), ac. laurico (3), BEEA (4), ac. Amminobenzoico (5), ac. Stearico (6), Span80 (7), PVP (8), ac idrossibenzoico (9).

La figura 6.65 riporta le curve di sedimentazione per i differenti tipi di deflocculanti: é evidente come i miglior disperdenti per il sistema PZTN-terpineolo siano il PVP e l'acido furoico:

- il PVP sembra essere il miglior disperdente, in quanto non si sono mai osservati apprezzabili fenomeni di flocculazione e/o sedimentazione, risultando il sistema molto stabile e disperso. L'efficacia del PVP può essere attribuita ad una forte affinità chimica per questa polvere (grazie all'atomo di ossigeno sull'anello pirrolico), e all' effetto sterico indotto dalla catena polimerica.
- L'acido furoico risulta essere, dopo il PVP, il miglior disperdente. Durante la prova di sedimentazione si è riscontrata la formazione di flocculi fini dopo 1.5 h, senza netta separazione dal surnatante. Solo dopo circa 4 h è stata osservata la formazione di un precipitato costituito da flocculi grossi, che progressivamente sedimentavano. Il surnatante rimane comunque torbido, a conferma del buon effetto disperdente sulle particelle più fini.

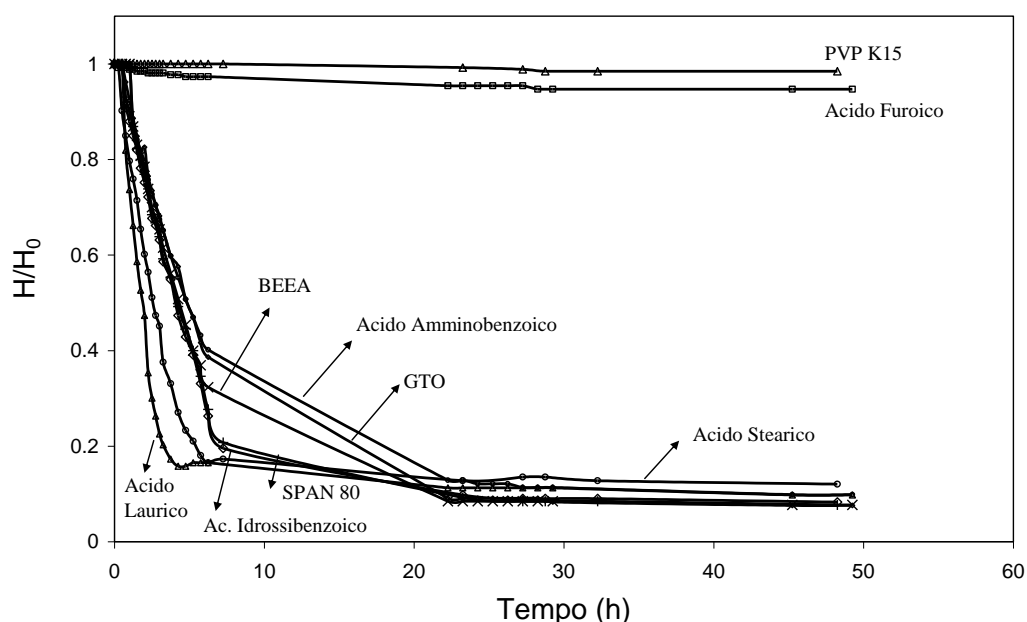


Figura 6.65 Curve di sedimentazione al variare del disperdente utilizzato. H e H_0 sono rispettivamente l'altezza del sedimento e della sospensione a 0 h.

Sulla base dei risultati ottenuti, sia il PVP che l'acido furoico sono stati considerati come deflocculanti ottimali per la preparazione di inchiostri serigrafici di PZTN in terpineolo.

Formulazione e caratterizzazione degli inchiostri

Sono stati formulate due diversi inchiostri serigrafici con la stessa composizione ponderale, ma diverso tipo di deflocculante (Tabella 6.33).

Tabella 6.33 Formulazione degli inchiostri (composizione espressa come % p/p).

<i>Inks</i>	PZTN	Terpineolo	Deflocculante		EC	PEG400
			PVP	Ac.Fur.		
Terp-1	59.70	34.65	1.00	-	2.61	2.04
Terp-2	59.70	34.65	-	1.00	2.61	2.04

Gli inchiostri così formulati sembrano avere una viscosità ed un livello di strutturazione abbastanza elevati; per quantificare queste proprietà è stata effettuata la caratterizzazione delle proprietà reologiche degli inchiostri. Le curve di flusso mostrano come entrambi gli inchiostri evidenzino comportamenti pseudoplastici nell'ampio intervallo di velocità di deformazione considerato (0.01-398 s⁻¹) (Fig. 6.66). In particolare, si può osservare come l'inchiostro contenente l'acido furoico (Terp-2) sia caratterizzato da valori di viscosità a bassa shear rate sensibilmente inferiori rispetto a quelli che caratterizzano la pasta contenente il PVP (Terp-1); l'acido furoico sembra quindi esplicare un miglior effetto deflocculante. Tuttavia l'inchiostro Terp-2 è soggetto a fenomeni di frattura che non consentono di spingersi a velocità di deformazione superiori a 100 s⁻¹ (e questo è il motivo per cui la curva si interrompe prima). Visto che le deformazioni subite dell'inchiostro serigrafico durante il passaggio attraverso le maglie del retino sono superiori a questi valori (capitolo 3) è quindi ipotizzabile come questo tipo di inchiostro si destrutturi durante questa fase del processo.

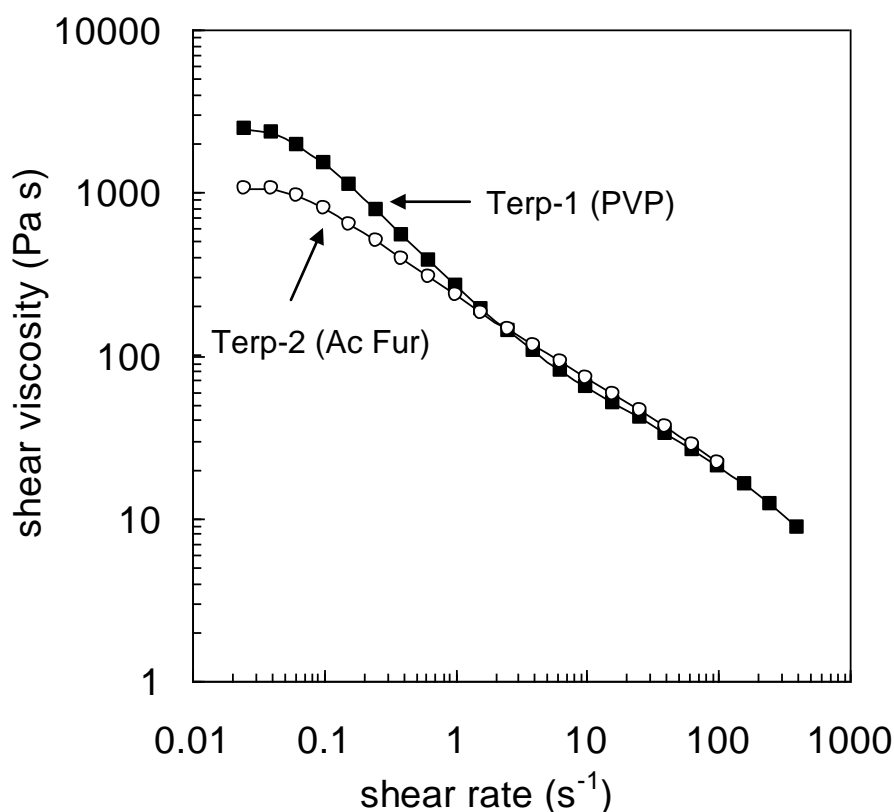


Figura 6.66 Curve di flusso degli inchiostri con un differente tipo di defloculante.

L'applicazione di variazioni repentine di shear rate da 100 s⁻¹ a 10, 1, 0.1 e 0.01 s⁻¹, consente di mettere in evidenza la tissotropia dei campioni (Fig. 6.67). Come esposto nel capitolo 4, la tissotropia è la capacità di un fluido di variare la sua viscosità sotto agitazione per poi recuperare il suo valore originale a riposo, una volta cioè cessato lo stress applicato. Questo comportamento è molto importante nello stadio di livellamento dell'inchiostro sul substrato: infatti, se il valore di viscosità dopo la deposizione rimane basso per un certo tempo, l'inchiostro riesce a recuperare la propria struttura andando ad eliminare/riempire i segni lasciati dalle maglie del retino.

Le cinetiche di recupero mostrate in figura 6.67 appaiono sostanzialmente simili ad alti shear; a basse velocità di deformazione invece si nota come i due sistemi siano adeguatamente tissotropici, mostrando una buona cinetica di recupero (ultima parte delle curve).

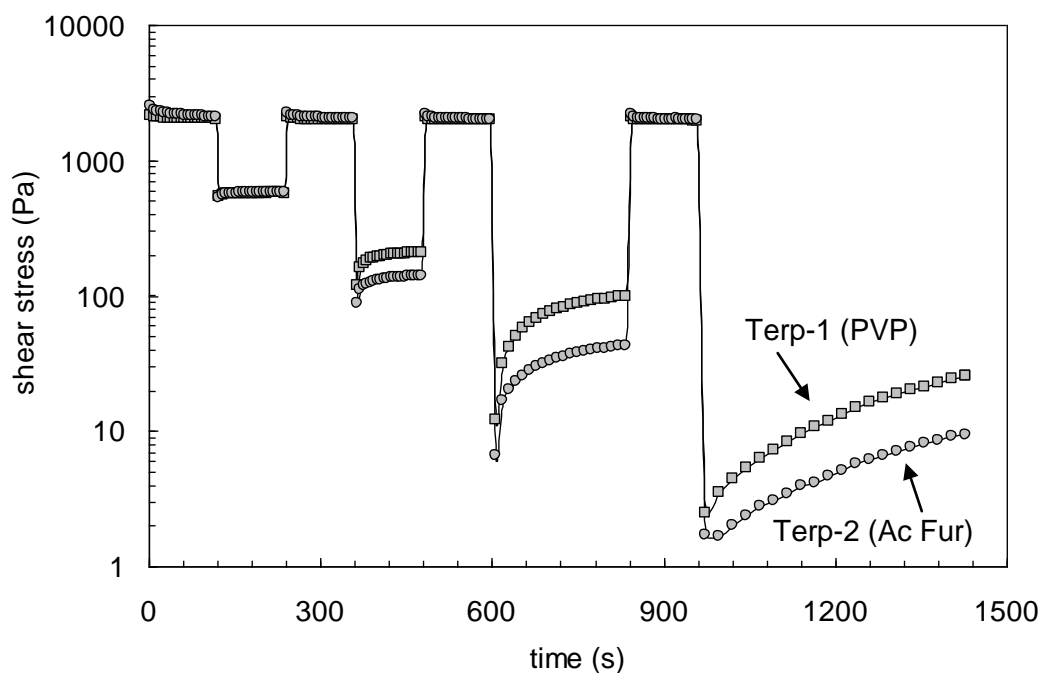


Figura 6.67 Curve di tissotropia degli inchiostri con un differente tipo di deflocculante.

Le analisi reologiche hanno messo in evidenza come i due inchiostri abbiano valori di viscosità leggermente elevati, ma comunque adeguati al processo serigrafico, mostrando inoltre un buon livello di tissotropia.

6.3.2 Deposizione serigrafica degli inchiostri in terpineolo

I substrati più utilizzati in microelettronica sono a base di allumina [38] e silicio [39]; inoltre, causa della mutua interdiffusione substrato-film, è spesso consigliato l'utilizzo di barrier layer a base di PZT [40]. Per questo motivo, in aggiunta ai supporti di allumina e silicio sono stati utilizzate anche lastrine di PZTN come supporti serigrafici.. Lo spessore dei supporti è di 650 μm .

Deposizione di singoli strati

Sono state effettuate deposizioni di singoli strati utilizzando entrambi gli inchiostri (Terp-1 e Terp-2) sulle tre tipologie di supporto prima descritti, impostando i seguenti parametri di stampa:

- $v = 70$ mm/s;
- $p = 6.5$ N;
- snap off = 700 μm ;
- modalità stampa = print & print.

dove v e p sono, rispettivamente, la velocità e la pressione delle racle.

La definizione di stampa ottenuta è piuttosto buona per entrambi gli inchiostri depositati sia sui supporti di allumina che di PZTN (Fig. 6.68); risulta invece meno definita sul substrato di silicio causa una non perfetta bagnabilità dell'inchiostro (Fig. 6.69). La superficie dei films risulta inoltre uniforme priva di segni lasciati dal retino. Le croci che compaiono nelle figure di stampa (Fig. 6.68 e 6.69) sono i "fiducials", immagini cioè di riferimento per poter effettuare deposizioni multistrato di alta precisione (capitolo 4).

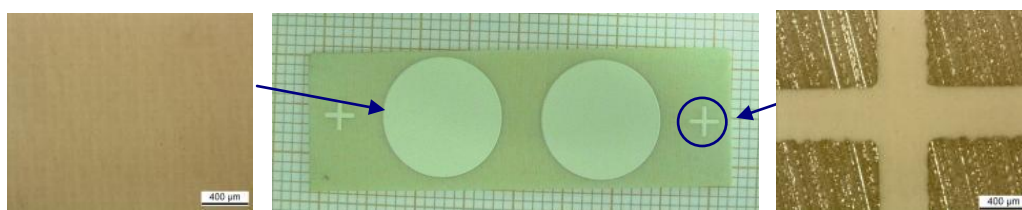


Figura 6.68 Foto ed ingrandimenti al microscopio ottico della stampa effettuata su PZTN.

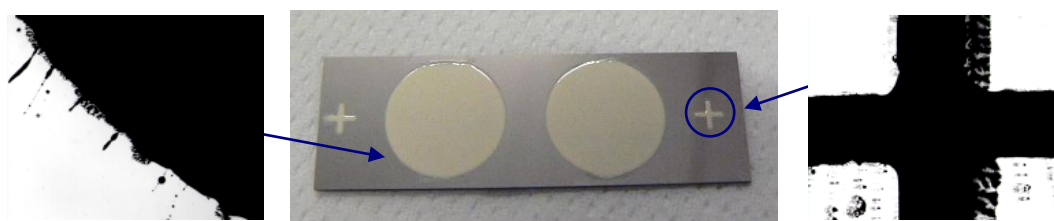


Figura 6.69 Foto ed ingrandimenti al microscopio ottico della stampa effettuata su silicio.

Deposizione di multistrati

Con gli stessi inchiostri ed utilizzando i medesimi supporti sono state effettuate anche prove di deposizione multistrato. Purtroppo nessuno dei due inchiostri ha permesso la stampa di più strati: il maggiore problema riscontrato è stato il distacco dal supporto del film precedentemente stampato e sua successiva rimozione da parte della racla (Fig. 6.70). Questo comportamento può essere attribuito alle seguenti cause:

1. entrambi gli inchiostri sono troppo viscosi, pertanto la seconda passata funge da collante tra la prima deposizione essiccata ed il retino; a causa di questo, durante il sollevamento dal substrato, il retino “strappa” il primo strato depositato;
2. Il primo strato non è sufficientemente ancorato ai substrati.

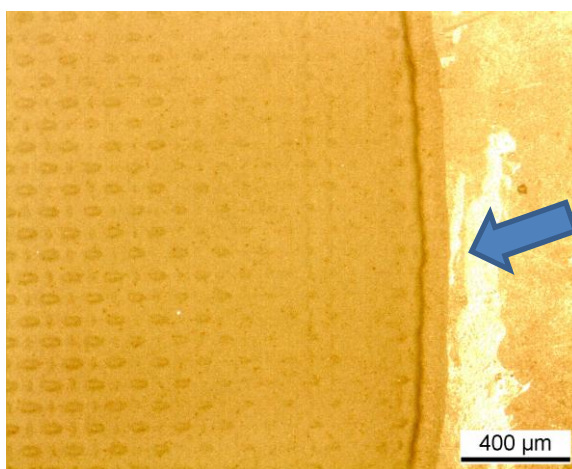


Figura 6.70 Immagine al microscopio ottico di deposizione multistrato su PZTN: l'inchiostro “strappa” il film precedentemente depositato.

Per superare questi problemi sono stati riformulati 2 inchiostri per cercare di abbassarne la viscosità. È stato preso come riferimento l'inchiostro Terp-2 (acido furoico come deflocculante), mostrando a parità di composizione una viscosità inferiore a bassi shear rate (Fig. 6.66). Per diminuire la viscosità

dell'inchiostro sono stati variati 2 parametri nella formulazione di Terp-2, presa come riferimento:

- aumento della quantità di solvente (Tabella, 6.34, Terp-3);
- diminuzione della quantità di cellulosa (EC) (Tabella 6.34, Terp-4).
-

Tabella 6.34 Formulazione degli inchiostri (composizione espressa come % p/p).

<i>Inks</i>	PZTN	Terpineolo	Ac. Fur.	EC	PEG400
Terp-3	55.00	39.78	0.94	2.40	3.06
Terp-4	60.38	35.04	1.01	1.51	3.69

Per valutare l'effetto della variazione dei due parametri sulla viscosità degli inchiostri sono state registrate le corrispondenti curve di flusso (Fig. 6.71). I grafici mostrano come entrambe le strategie siano utili per diminuire la viscosità dell'inchiostro andando però a modificare l'andamento della viscosità in modo differente. In particolare, una diminuzione della quantità di cellulosa (Terp-4) induce una proporzionale diminuzione di viscosità in tutto il range di sforzi di taglio (shear rate) considerati; un aumento della quantità di solvente (Terp-3) ha invece maggior influenza a bassi valori di shear, cioè quando la pasta depositata sul substrato deve livellare per eliminare i segni del retino.

Avendo inoltre l'inchiostro Terp-4 un contenuto di solido maggiore rispetto a Terp-3, è stato scelto per effettuare le deposizioni multistrato; infatti, per la produzione di film spessi è sempre auspicabile avere inchiostri con il più basso contenuto possibile di fase organica, la cui rimozione dal film durante i trattamenti termici può indurre difetti e tensionamenti.

Utilizzando l'inchiostro Terp-4 sono state effettuate con successo fino a 4 deposizioni, ottenendo un multistrato con un'ottima risoluzione di stampa ed una buona omogeneità del film (Fig. 6.72).

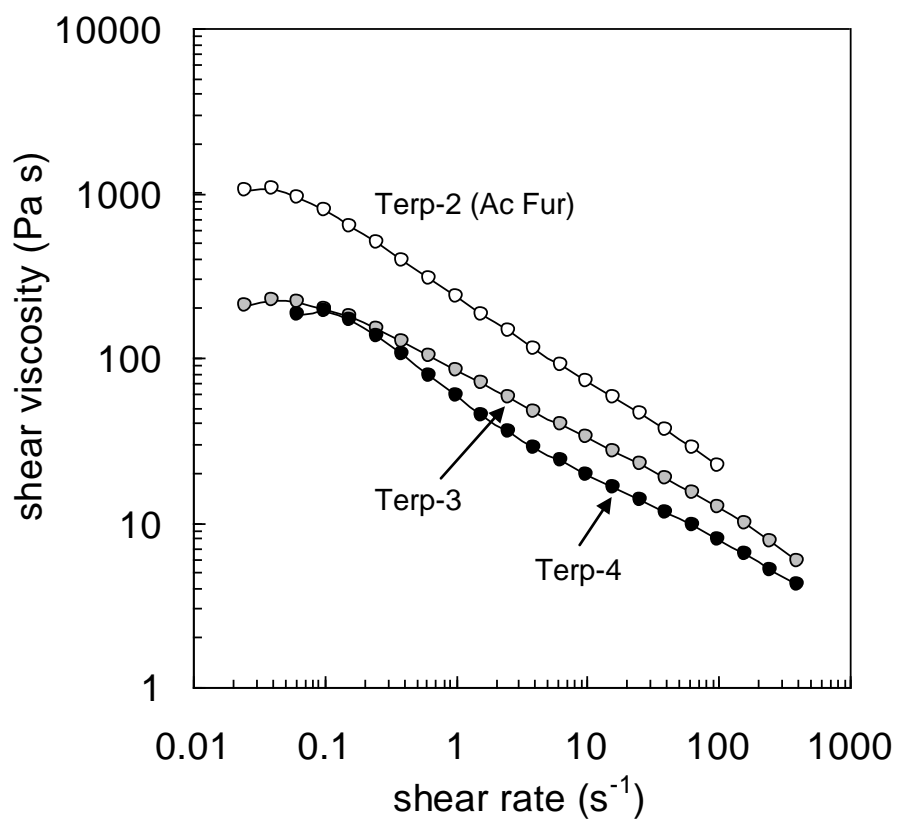


Figura 6.71 Curve di flusso degli inchiostri con acido furoico come defloculante in funzione della composizione.

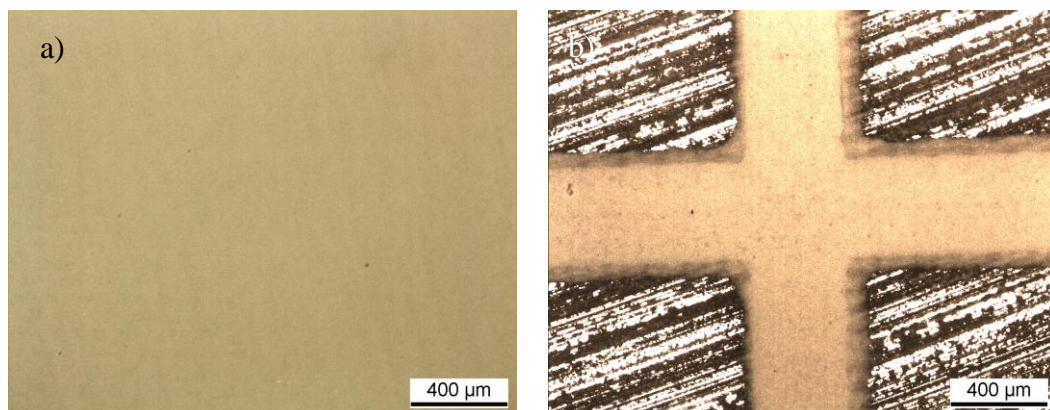


Figura 6.72 Immagini al microscopio ottico dei multistrati (4 strati) depositati su PZTN: a) superficie del film; b) immagine di un fiducial.

6.3.3 Trattamenti termici dei films

Per individuare il ciclo di debonding e sinterizzazione più idoneo, è stata effettuata l'analisi termica (TG-DSC) sull'inchiostro Terp-4 (Fig. 6.73).

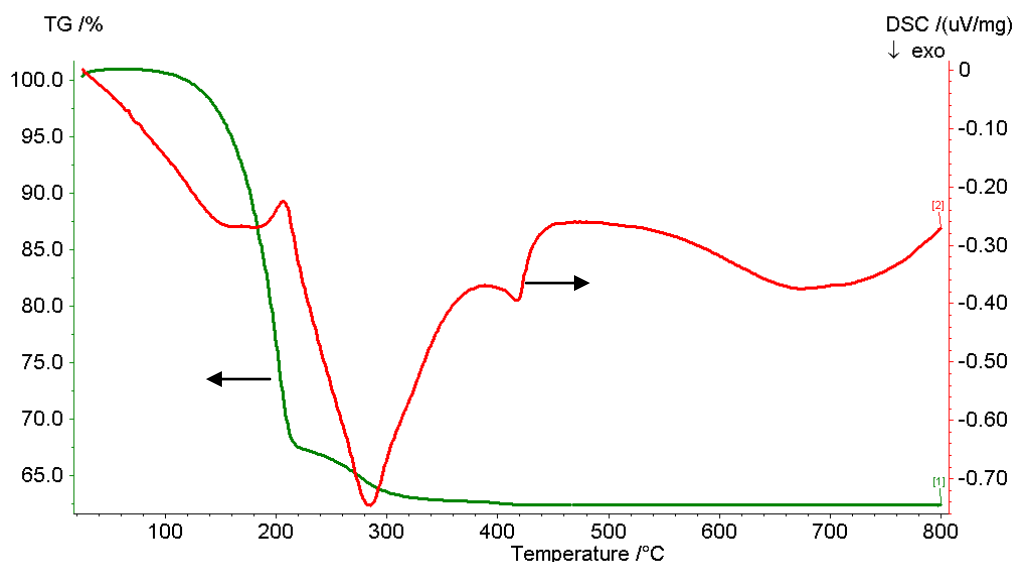


Figura 6.73 Analisi termica dell'inchiostro Terp-4 (8 °C/h fino a 800 °C).

L'analisi evidenzia un picco endotermico dovuto all'evaporazione del terpineolo ed alcuni picchi esotermici dovuti alla decomposizione dei composti organici, con una perdita di peso complessiva del 38.6%. Confrontando questo dato con la perdita di peso teorica (percentuale di componenti organici presenti nel film essiccato) si evidenzia una incompleta decomposizione della parte organica, con residui carboniosi al di sotto dell'1%.

Siccome la maggiore perdita in peso ed i principali eventi termici avvengono tra i 150 e 450°C, è stato effettuato il seguente trattamento di debonding:

- 50°C/h fino a 150°C,
- 10°C/h fino a 450°C,
- 50°C/h fino a 150°C.

La sinterizzazione degli strati è stata effettuata a 900°C con permanenza 2 ore per i films spessi depositati su allumina e PZTN, e solo 30 minuti per quelli depositati su silicio per la minor resistenza di questo tipo di substrato. I campioni sono poi stati osservati al microscopio ottico ed elettronico.

Films spessi depositati su allumina e PZTN

In figura 6.74 sono riportate le immagini al microscopio ottico dei films depositati rispettivamente (a) su allumina e (b) PZTN, dopo sinterizzazione a 900 °C. Si può notare come la superficie degli strati depositati mantenga una buona uniformità anche dopo i trattamenti termici. Per lo strato depositato su allumina si intravede un alone intorno al film causato dalla diffusione radiale di piombo nel substrato come evidenziato dalle analisi EDX compiute al microscopio elettronico.

Nella figura 6.75 sono riportate le micrografie SEM delle superfici di frattura delle deposizioni su allumina effettuate con l'inchiostro PZTN4 dopo sinterizzazione a 900°C per 2 ore. È evidente come i film di PZTN depositati siano fortemente porosi; la causa della modesta densificazione è imputabile alla bassa temperatura di sinterizzazione in combinazione ad un non trascurabile effetto "clamping", aggraffaggio cioè del film da parte del supporto che ne ostacola il ritiro.

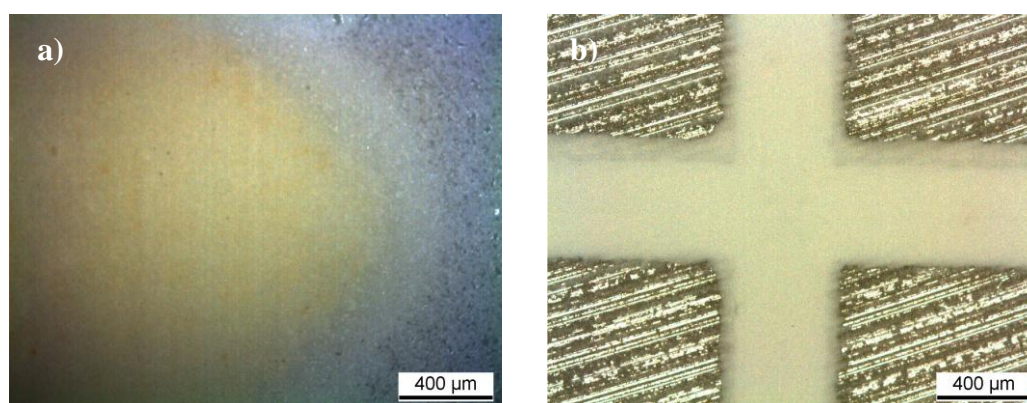


Figura 6.74 Immagini al microscopio ottico dei films depositati (a) su allumina e (b) PZTN dopo cottura a 900 °C per 2h.

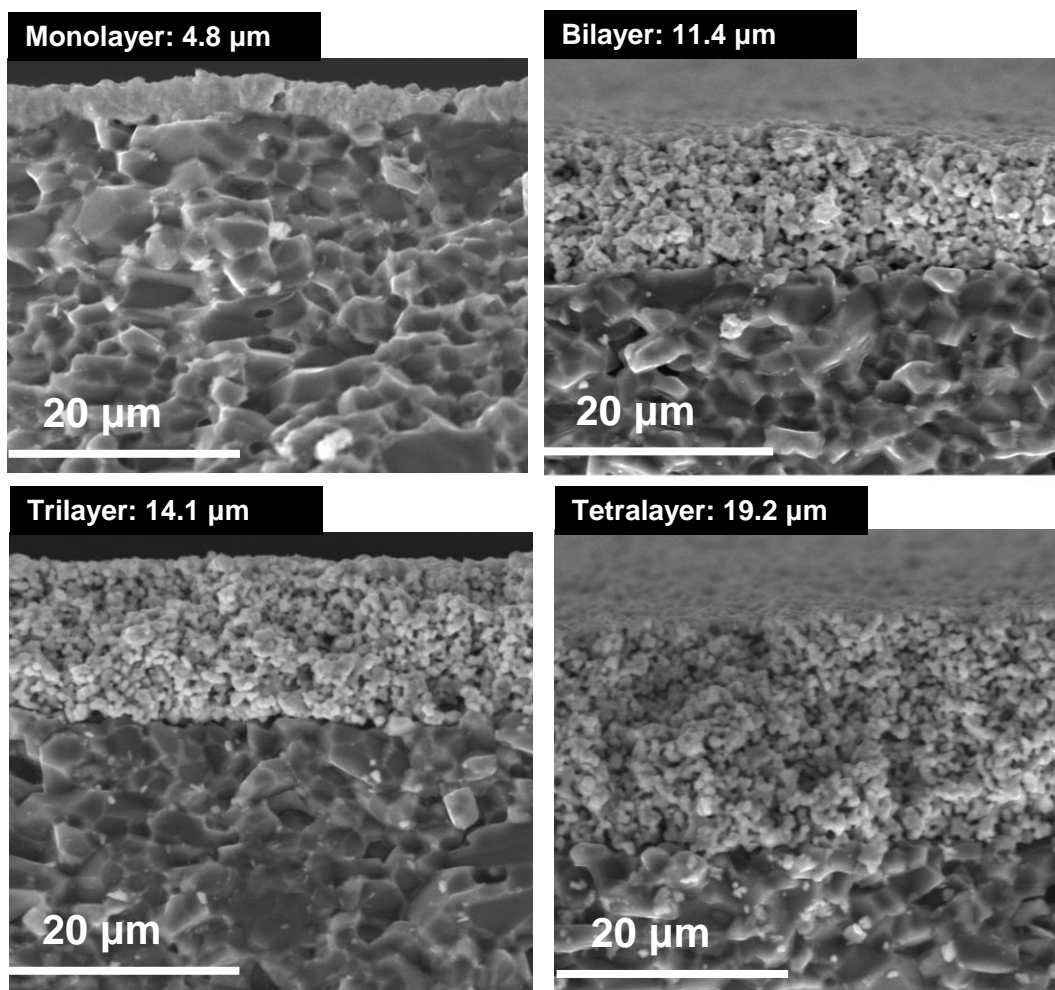


Figura 6.75 Micrografie SEM delle superfici di frattura di films multistrato depositati su allumina dopo cottura a 900°C, 2h.

Per implementare il grado di sinterizzazione alla temperatura e sui substrati considerati, bisognerà prevedere l'aggiunta di un componente fondente, di agenti promotori di sinterizzazione o l'utilizzo di polveri PZTN più reattive (nanopolveri). L'ottimizzazione degli inchiostri e dei successivi trattamenti termici ha comunque permesso la produzione di films omogenei con spessori da 4 a 20 μm sia su substrati di allumina che di PZTN, modulabili a seconda del numero di deposizioni serigrafiche effettuate.

Per il film depositato su allumina è stata inoltre effettuata una microanalisi spettroscopica ad emissione di energia (EDS) sulla superficie di frattura (Fig.

6.76) che, seppur qualitativamente, ha messo in evidenza la diffusione del piombo ossido dal film al substrato (Fig. 6.77).

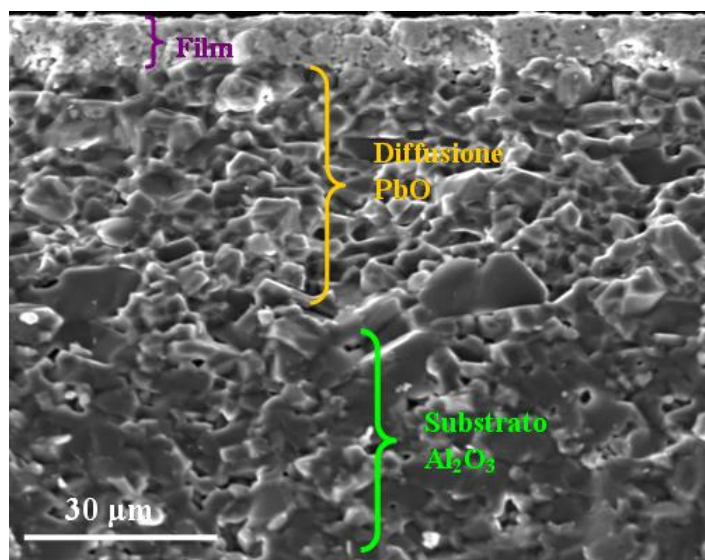


Figura 6.76 Micrografia SEM della superficie di frattura su cui è stata effettuata la microanalisi EDS.

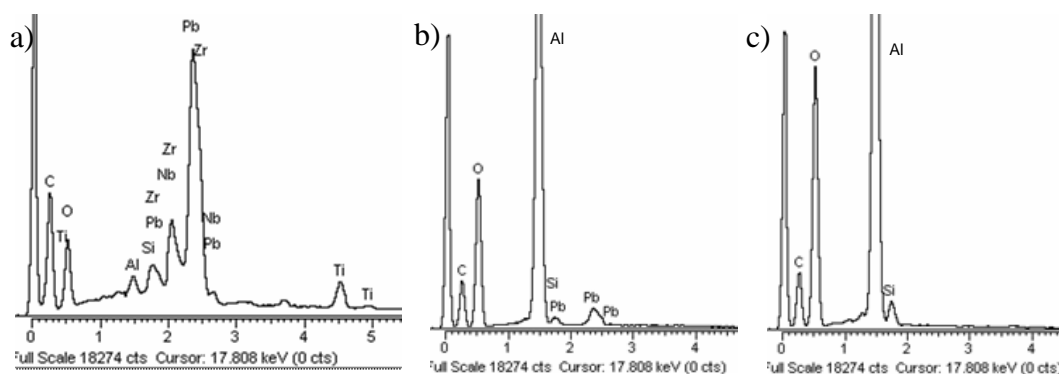


Figura 6.77 Microanalisi condotta: (a) sul film di PZTN, (b) sulla regione di diffusione del PbO, (c) sul substrato di allumina.

I risultati della microanalisi mettono in luce come già a 900 °C il PbO diffonda all'interno del supporto di allumina, causando uno sbilanciamento della stechiometria del PZTN ed inficiandone le proprietà elettriche. Per limitare questo problema si potrebbe introdurre tra il film e l'allumina un ulteriore strato (barrier layer) che impedisca la diffusione.

Films spessi depositati su silicio

Il supporto in silicio utilizzato presenta sulla superficie altri cinque diversi strati: 260 nm di SiO_2 , 136 nm SiN_4 , 420 nm SiO_2 , 10 nm di TiN (strato di adesione) e 240 nm Pt (elettrodo). Oltre al platino, necessario per effettuare le misure di piezoelettricità, vengono introdotti gli altri strati per incrementarne la stabilità termica. Se da una parte il trattamento termico di debonding a 450°C non compromette l'integrità dei film depositati, il ciclo di sinterizzazione a 900°C causa una sfogliamento/delamnazione sia del film di PZTN che di quello metallico. Lo strato serigrafico di PZTN perde completamente aderenza dopo il trattamento ad alta temperatura, probabilmente a causa di un non ottimale aggraffaggio al substrato unitamente a stress di ritiro del film ceramico. Inoltre, le condizioni di sinterizzazione troppo drastiche (velocità di riscaldamento, temperatura) causano anche la delaminazione dello strato di Pt (Fig. 6.78).

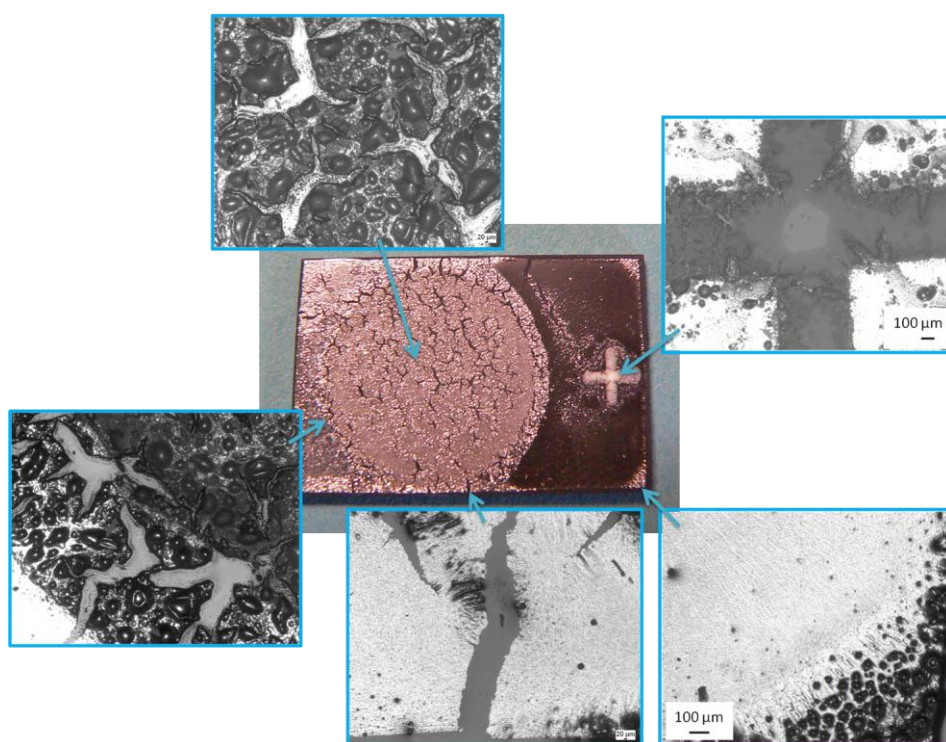


Figura 6.78 Foto e immagini al microscopio ottico del film depositato su silicio, dopo sinterizzazione a 900°C per 30 minuti.

La micrografia SEM della sezione di questi campioni (Fig. 6.79) mette in evidenza la presenza di regioni a diversa composizione chimica, come confermato dall'analisi EDS. Alla temperatura di sinterizzazione considerata avvengono alcune reazioni secondarie con formazione di zone con struttura a rosa ricche in piombo.

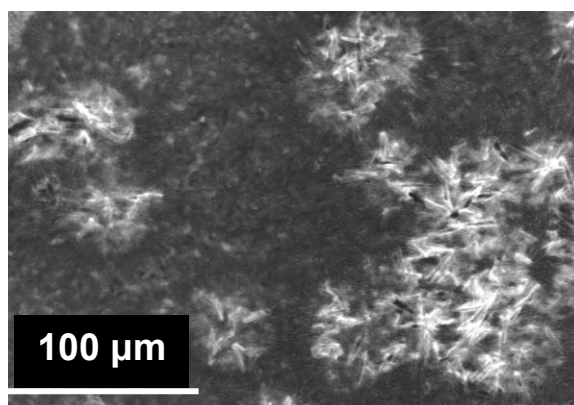


Figura 6.79 Micrografia SEM della sezione del substrato di silicio in una zona sottostante il film di PZTN, dopo cottura a 900°C.

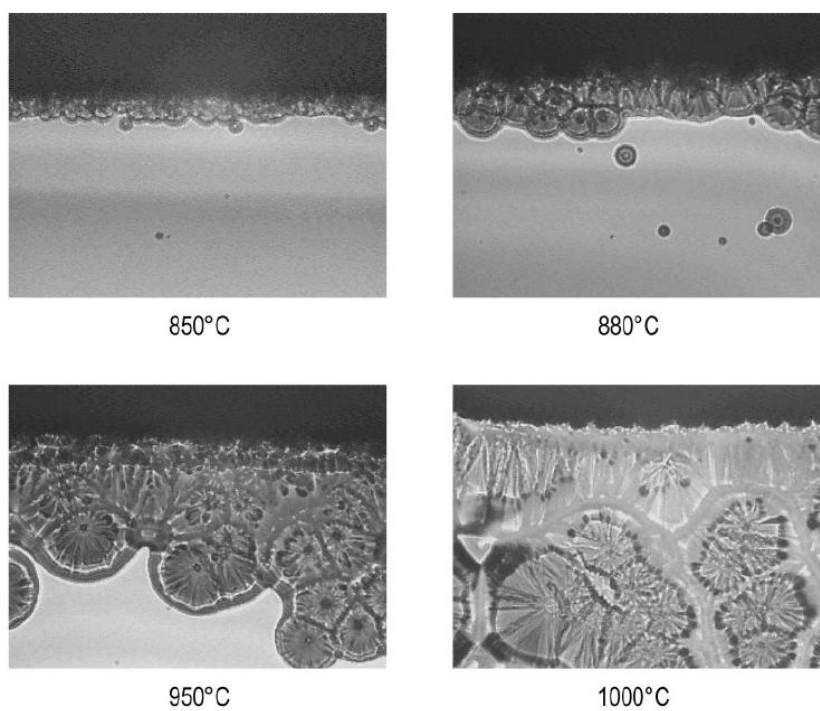


Figura 6.80 Micrografie SEM che evidenziano la migrazione del Pb nel supporto di silicio [41].

Beeby et al. [41] hanno identificato un comportamento simile nella sinterizzazione di film di PZT depositati su substrati di silicio composti da Si, SiO₂ (500-1000 nm accresciuta termicamente), Ti utilizzato come strato di adesione (50 nm) e Pt utilizzato come elettrodo (500 nm), attribuendo questo comportamento alla migrazione del Pb dal film di PZT, con successiva reazione con gli strati sottostanti (Fig. 6.80).

Sulla base delle considerazioni discusse in precedenza, si è effettuata una prova preliminare di sinterizzazione abbassando la temperatura a 800 °C, mettendo in evidenza come una diminuzione della temperatura di densificazione del film sia necessaria per evitare fenomeni di delaminazione degli strati. Tuttavia un abbassamento della temperatura accentua i problemi di densificazione del film piezoelettrico. Per utilizzare una minor temperatura di processo sarà quindi necessario mettere a punto la composizione di un inchiostro che preveda l'utilizzo o di nanopolveri di PZTN sintetizzate per via chimica (che formino cioè la fase perovskitica ad una $T < 800^\circ\text{C}$ e densifichino a temperatura inferiore) [42], o di agenti promotori della densificazione (PbO, Bi₂O₃, Li₂O) [43].

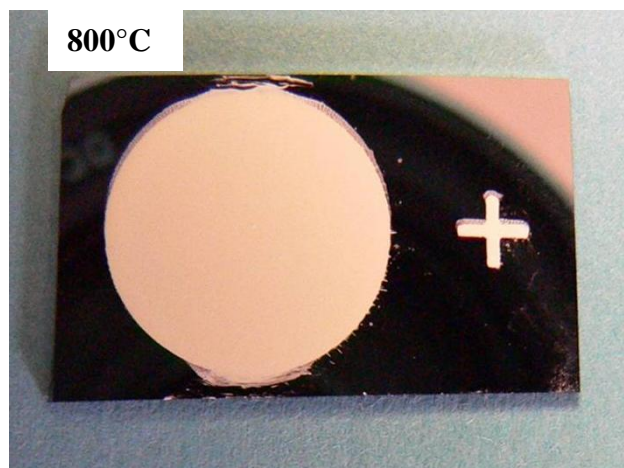


Figura 6.81 Immagine del film di PZTN su substrato di silicio sinterizzato a 800°C per 30 minuti.

6.3.4 Formulazione di inchiostri per substrati in verde

La scelta del solvente utilizzato nella preparazione di inchiostri serigrafici dipende fortemente dal supporto sul quale verrà poi effettuata la deposizione. Il terpineolo, pur essendo il solvente più largamente utilizzato nelle formulazioni di inchiostri serigrafici grazie al suo elevato potere solvente e alla alta temperatura di ebollizione, non può essere utilizzato su substrati in verde in quanto ne provoca il rammollimento o addirittura la dissoluzione. Per applicare quindi il processo di cofiring, cottura cioè simultanea del substrato e del film depositato, è stata necessaria la sostituzione del terpineolo con il butilcarbitolo acetato (BCA), solvente etere-acetato che non interagisce chimicamente col legante del substrato (PVB), prevenendone la dissoluzione.

Compatibilità BCA - tapes in verde

È stata investigata la compatibilità tra il solvente da utilizzare nella formulazione dell'inchiostro e il substrato utilizzato per le deposizioni serigrafiche. A questo scopo, sono state effettuate alcune prove di solubilità immergendo i nastri in verde di PZTN ottenuti tramite colaggio su nastro in BCA e in miscele BCA-Terpineolo con contenuto in terpineolo dal 5 al 25 % (v/v).

Come già visto, il legante utilizzato nelle formulazioni per il colaggio su nastro è il polivinilbutirrale [PVB o Butvar[®] (B98 e B76)], le cui caratteristiche sono state riportate in Tabella 6.3. La sostanziale differenza tra i due tipi di PVB, oltre al peso molecolare, è la solubilità in solventi organici. Per questo motivo le prove di solubilità sono state condotte su due diversi nastri che differiscono solo per il tipo di legante utilizzato:

- nastro a doppio legante (77 % B76 e 23 % B98);
- nastro a singolo legante (B98).

Le prove di solubilità del nastro a doppio legante hanno evidenziato come la dissoluzione avvenga già per brevi tempi di immersione utilizzando solo BCA. Questa evidenza sperimentale é in accordo con le proprietà chimico-fisico del

butvar utilizzato (B76 in prevalenza), che presenta una buona solubilità in acetati (Tabella 6.3). Per la prove di solubilità di nastri a singolo legante è stata utilizzata la miscela BCA-terpineolo (dallo 0 al 25% v/v in terpineolo). I nastri sono stati immersi nella miscela solvente, valutandone l'integrità nell'arco di 48 h.

In figura 6.82 sono riportate le foto dei nastri dopo immersione; è evidente come l'utilizzo di una miscela BCA fino al 10% in terpineolo non influisca sull'integrità del nastro, con solo un leggero rammollimento. Il B98 infatti è scarsamente solubile in acetati (BCA), come indicato in Tabella 6.3. Aumentando la percentuale di terpineolo nella miscela si osserva una degradazione del nastro legata alla dissoluzione del B98.

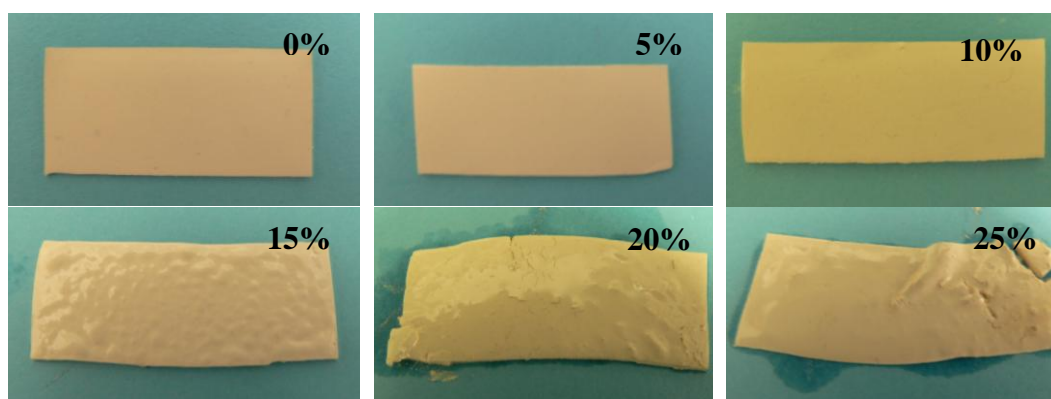


Figura 6.82 Prove di solubilità dei nastri di PZTN a singolo legante in BCA con contenuto in terpineolo dallo 0 al 25% (v/v).

Le formulazioni degli inchiostri in BCA possono quindi ammettere fino ad un 10% (v/v) di terpineolo, mentre i substrati in verde utilizzabili per le deposizioni serigrafiche per il cofiring, dovranno prevedere l'utilizzo del B98 come unico legante.

Scelta del deflocculante: prove di sedimentazione

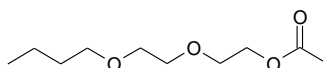
Sono stati studiati 4 diversi deflocculanti (GTO, PVP, acido furoico e acido stearico) su sospensioni di PZTN all'1% (v/v) in BCA ($C_8H_{20}O_4$). La

quantità di deflocculante è la stessa utilizzata negli inchiostri in terpeneolo (1.62 % p/p, riferito alla polvere).

L'andamento della flocculazione/sedimentazione è stato seguito misurando l'altezza del surnatante e/o del sedimentato in funzione del tempo. La formulazione delle sospensioni preparate è riportata in Tabella 6.35.

Tabella 6.35 Formulazioni sospensioni PZTN in BCA senza deflocculante.

Componenti		peso g	V (ml)	% v/v	% p/p
Polvere	PZTN ($d=8.006$ g/cm^3)	2.40	0.3	1	7.6
Solvente	Butil Carbitolo Acetato ($d=0.981$ g/cm^3)	29.14	29.7	99	92.4



In figura 6.83 sono riportate le curve di sedimentazione per i diversi tipi di deflocculante utilizzato; il miglior disperdente per il sistema PZTN-BCA risulta essere l'acido stearico.

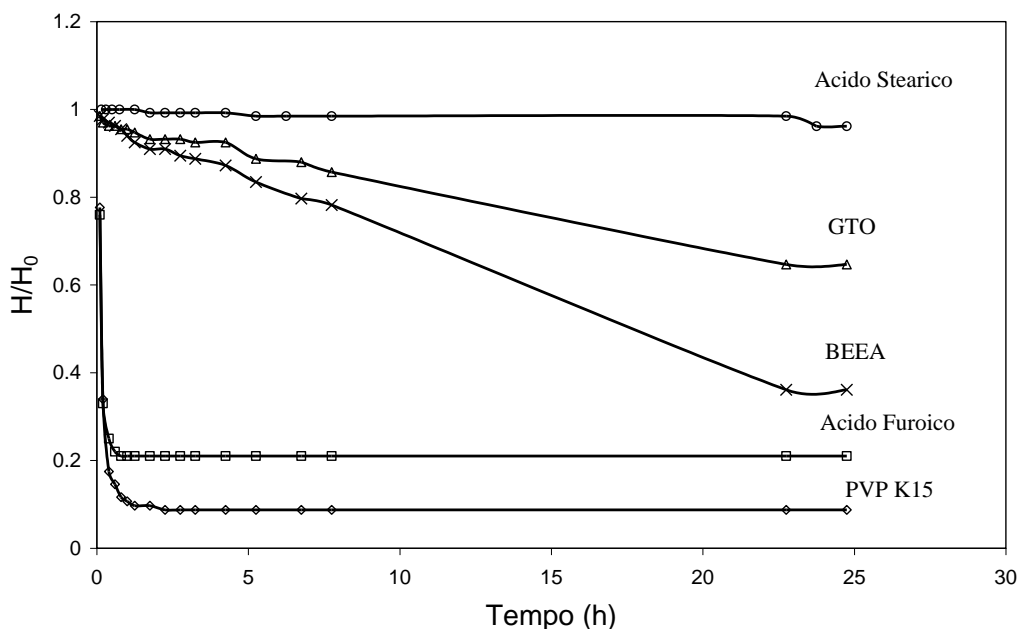


Figura 6.83 Curve di sedimentazione al variare del tipo di disperdente utilizzato. H e H_0 sono rispettivamente l'altezza del sedimento al tempo t e della sospensione a 0h.

Confrontando questo risultato con le curve di sedimentazione in terpeneolo riportate in figura 6.65, si può notare come variando la natura chimica del solvente, l'efficacia dei vari disperdenti possa essere praticamente invertita.

Formulazione e deposizione degli inchiostri in BCA

In Tabella 6.36 è riportata la composizione dell'inchiostro di PZTN in BCA, con una formulazione con lo stesso quantitativo di polvere dell'inchiostro in terpeneolo (Terp-4).

Tabella 6.36 Formulazione dell'inchiostro di PZTN in BCA.

Componenti	Pesata (g)	Volume (ml)	p/p %	v/v %
<i>PZTN</i> ($d=8.006 \text{ g/cm}^3$)	26.38	3.30	60.32	15.93
<i>BCA</i> ($d=0.981 \text{ g/cm}^3$)	14.6	14.88	33.39	71.96
<i>Acido stearico</i> ($d\approx 0.94 \text{ g/cm}^3$)	0.45	0.48	1.03	2.31
<i>Etil Cellulosa</i> ($d=1.13 \text{ g/cm}^3$)	2.3	2.02	5.26	9.79

L'inchiostro così formulato presenta una idonea viscosità per il successivo processo serigrafico, senza richiedere l'aggiunta di un plastificante. Alcune deposizioni serigrafiche dell'inchiostro (fino a 5 strati) sono state effettuate su un nastro di PZTN con spessore di circa 650 μm , valutando la possibilità di stampare sia sul lato lucido che su quello ruvido del nastro (cfr paragrafo 6.2.3.1). I parametri di stampa impostati sono i seguenti:

- $v = 70 \text{ mm/s}$;
- $p = 6.5 \text{ N}$;
- snap off = 1000 μm (per le prime 3 passate), 1100 e 1200 μm rispettivamente per la 4° e 5° passata;
- modalità stampa = print & flood.

Le deposizioni, osservate al microscopio ottico, hanno evidenziato la difficoltà di effettuare un perfetto centraggio per le stampe multistrato (Fig 6.84). Si è inoltre riscontrato come l'omogeneità del film aumenti col numero di deposizioni effettuate: la figura 6.84 mostra come è stato ottenuto un film uniforme senza segni lasciati dalle maglie del retino dopo deposizione di 5 strati. Depositando infine l'inchiostro sul lato lucido del nastro si ottengono film in verde con minor difetti superficiali.

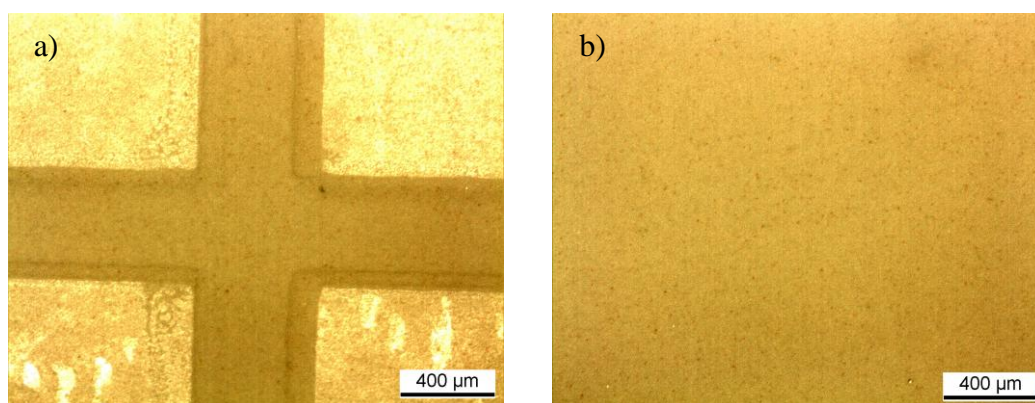


Figura 6.84 Immagini al microscopio ottico delle deposizioni multistrato (5 strati) su un nastro di PZTN: (a) stampa imprecisa del fiducial, (b) superficie omogenea del film.

Analisi termica dell'inchiostro

Per lo studio dei successivi trattamenti termici, è stata effettuata l'analisi termica TG-DSC dell'inchiostro (Fig. 6.85). L'analisi evidenzia un picco endotermico dovuto all'evaporazione del BCA, a cui corrisponde una perdita di peso confrontabile a quella teorica (33%). Gli altri picchi di tipo esotermico sono dovuti alla decomposizione degli altri composti organici (acido stearico e cellulosa), con una perdita di peso complessiva pari al 38.2%.

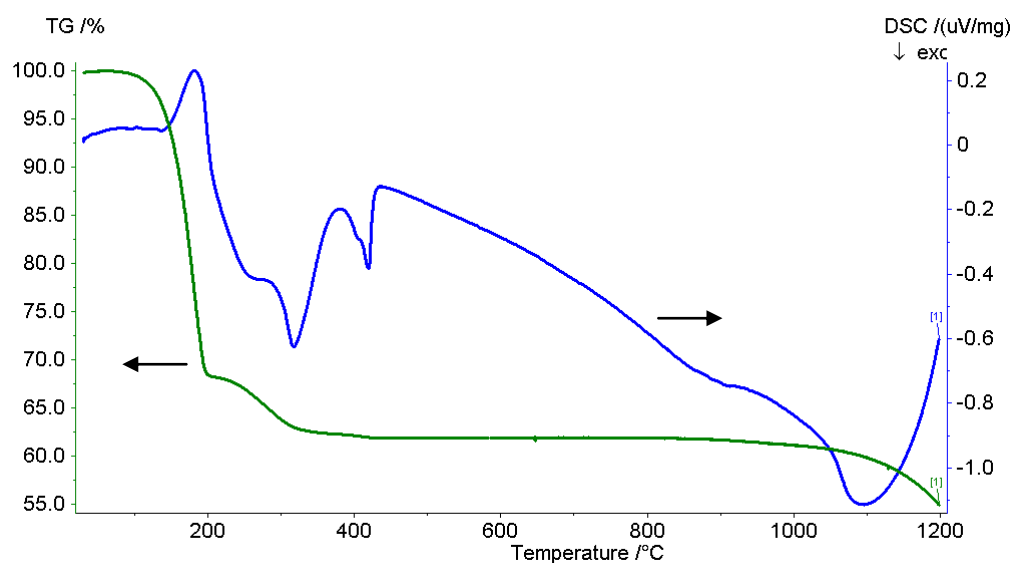


Figura 6.85 Analisi TG-DSC dell'inchiostro serigrafico in BCA condotta a 10°C/min fino a 1200°C.

Essendo la perdita di peso teorica dell'inchiostro pari al 39.7%, l'analisi evidenzia un'incompleta decomposizione della parte organica, con un residuo alla combustione pari al 1.5%.

Nel proseguo dell'attività questo comportamento dovrà essere confrontato con quello del nastro in verde in modo da rendere i processi termici di de-bonding dei due strati omogenei e coerenti tra loro.

Bibliografia

- [1] D. Piazza, C. Capiani and C. Galassi, *Piezoceramic material with anisotropic graded porosity*. J. Eur. Ceram. Soc. **25** (2005) 3075-3078.
- [2] N. Traiphol, *Effects of ball milling time and dispersant concentration on properties of a lead zirconate titanate aqueous suspension for tape casting*, J. Ceram. Proces. Res. **8** (2007) 137-141.
- [3] W.T. Hsu, B.Y Yu and J.W.C. Wei, *Colloidal processing of Pb(Zr,Ti)O₃, part I-Pb dissolution*, J. Ceram. Proc. Res. **7** (2006) 206-210.
- [4] C. Galassi, E. Roncari, C.Capiani and P. Pinasco, *PZT-based suspensions for tape casting*, J. Eur. Ceram. Soc. **17** (1997) 367-371.
- [5] E. Roncari, C. Gallassi, F. Craciun, C. Capiani and A. Piancastelli, *A microstructural study of porous piezoelectric ceramics obtained by different methods*, J. Eur. Ceram. Soc. **21** (2001) 409-417.
- [6] L.A. Salam, Matthews, R.D. and H. Robertson, *Pyrolysis of polyvinyl butyral (PVB) binder in thermoelectric green tapes*, J. Eur. Ceram. Soc. **20** (2000) 1375-1383.
- [7] A. Sanson, P. Pinasco and E. Roncari, *Influence of pore formers on slurry composition and microstructure of tape cast supporting anodes for SOFCs*, J. Eur. Ceram. Soc. **28** (2008) 1221–1226.
- [8] S.F. Corbin and P.S. Apte, *Engineered porosity via tape casting, lamination and the percolation of pyrolyzable particulates*, J. Am. Ceram. Soc. **82** (1999) 1693-701.
- [9] R.E. Mistler and E.R. Twiname, *Tape casting: theory and practice*, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 2000, pp. 45-62.
- [10] S.F. Corbin, J. Lee and X. Qiao, *Influence of green formulation and pyrolyzable particulates on the porous microstructure and sintering characteristics of tape cast ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **84** (2001) 41–47.
- [11] K. Blackman, R.M. Slilaty and J.A. Lewis, *Competitive adsorption phenomena in nonaqueous tape casting suspensions*, J. Am. Ceram. Soc. **84** (2001) 2501-2506.

-
- [12] M.D. Snel, *Optimum lamination of ceramic green tapes*, In Proceeding of 10th ECerS Conf. (2007) pp. 457-460.
- [13] J.S. Sung, K.D. Koo and J.H. Park, *Lamination and sintering shrinkage behaviour in multilayered ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **82** (1999) 537–544.
- [14] T.C.K. Yang, D.S. Viswanath and G. Natarajan, *The effect of laminating factors on the thermal properties of unfired multilayer glass-ceramic and alumina substrates*, Polymer Composites **18** (1997) 539-546.
- [15] D.Schultze and W.A. Schiller, *Burnout of organic components of glass ceramic composite tapes*, J. Thermal Analysis **52** (1998) 211-219.
- [16] Cancarb-Thermax technical reference sheet.
- [17] T. Kiefer, H. Moon and F.F. Lange, *Compressive surface layer to avoid edge cracking in laminar ceramic composite*, J. Am. Ceram. Soc. **88** (2005) 2855–2858.
- [18] S.H. Lee, G.L. Messing and M. Awano, *Sintering arches for cosintering camber-free SOFC multilayers*, J. Am. Ceram. Soc. **91** (2008) 421-427.
- [19] R. Rishi, *Co-fired multilayer ceramic tapes that exhibit constrained sintering*, US Patent 5,102,720A (1992) attribuito a Cornell Research Foundation, Inc., Ithaca, N.Y.
- [20] H. Kodama, M. Okamoto, H. Suzuki, S. Ogihara, T. Moyoshi and F. Kobayashi, *Method for producing multilayer ceramic body with convex side faces*, US Patent 5,277,720A (1994) attribuito a Hitachi, Ltd., Tokyo, Japan.
- [21] K.R. Mikeska, D.T. Schaefer and H. Jensen, *Method for reducing shrinkage during firing of green ceramic bodies*, US Patent 5,085,720A (1992) attribuito a E.I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del.
- [22] K.R. Mikeska and D.T. Schaefer, *Method for reducing shrinkage during firing of ceramic bodies*, US Patent 5,254,191A (1993) attribuito a E.I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del.
- [23] R.N. Weinstein, *Process for flattening alumina substrates*, US Patent 3,792,139A (1974) attribuito a USA Secretary of the Army.

-
- [24] F. Levassort, L.P. Tran-Huu-Hue and M. Lethiecq, *High-frequency ultrasonic transducers*, Material Technology and Design of Integrated Piezoelectric Devices Proceedings, 2004, pp. 53-69.
- [25] J.H Feng and F. Dogan, *Aqueous processing and mechanical properties of PLZT green tapes*, Mater. Sci. Eng. A **283** (2000) 56-64.
- [26] J.M. Cho and F. Dogan, *Colloidal processing of lead lanthanum zirconate titanate ceramics*, J. Mat. Sci. **36** (2001) 2397-2403.
- [27] J.E. Smay and J.A. Lewis, *Structural and property evolution of aqueous-based lead zirconate titanate tape-cast layers*, J. Am. Ceram. Soc. **84** (2001) 2495-2500.
- [28] L. Mortara, A. Navarro, R.W. Whatmore and J.R. Alcock, *Steps towards ceramic process scale-up: analysis of a laboratory process*, J. Eur. Ceram. Soc. **24** (2004) 1117-1120.
- [29] A. Navarro, J.R. Alcock and R.W. Whatmore, *Aqueous colloidal processing and green sheet properties of lead zirconate titanate (PZT) ceramics made by tape casting*, J. Eur. Ceram. Soc. **24** (2004) 1073-1076.
- [30] A. Navarro, R.W. Whatmore and J.R. Alcock, *Preparation of functionally graded PZT ceramics using tape casting*, J. Electroceram. **13** (2004) 413-415.
- [31] Y.P. Zeng, A. Zimmermann, L.J. Zhou and F. Aldinger, *Tape casting of PLZST nastri via aqueous slurries*, J. Eur. Ceram. Soc. **24** (2004) 253-258.
- [32] L. Palmqvist, K. Lindqvist and C. Shaw, *Porous multilayer PZT materials made by aqueous tape casting*, Key Eng. Mat. **333** (2007) 215-218.
- [33] C.P. Shaw, R.W. Whatmore and J.R. Alcock, *Porous, functionally gradient pyroelectric materials*, J. Am. Ceram. Soc. **90** (2007) 137-142.
- [34] Y.P. Zeng, A. Zimmermann, F. Aldinger and D.L. Jiang, *Effect of organic additives on the zeta potential of PLZST and rheological properties of PLZST slurries*, J. Eur. Ceram. Soc. **28** (2008) 2597-2604.
- [35] A. Costa and C. Galassi, *Caratterizzazione di sospensioni ceramiche concentrate mediante spettroscopia elettroacustica*, La Chimica e l'Industria **81** (1999) 621-627.

-
- [36] J.A. Lewis, *Colloidal processing of ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **83** (2000) 2341-2359.
- [37] S.E. Thiele and N. Setter, *Lead zirconate titanate particle dispersion in thick-film ink formulations*, J. Am. Ceram. Soc. **83** (2000) 1407–1412.
- [38] R. Lou-Moeller, C.C. Hindrichsen, L.H. Thamdrup, T. Bove, E. Ringgaard, A. F. Pedersen and E. V. Thomsen, *Screen-printed piezoceramic thick films for miniaturised devices*, J. Electroceram. **19** (2007) 333-338.
- [39] H. D. Chen, K. R. Udayakumar and L. E. Cross, *Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of lead zirconate titanate thick films on silicon substrates*, J. Appl. Phys. **77** (1995) 3349-3353.
- [40] D. Belaviè, M. Hrovat, M. S. Zarnik, J. Holc and M. Kosec, *An investigation of thick PZT films for sensor applications: A case study with different electrode materials*, J Electroceram **23** (2009) 1-5.
- [41] S.P. Beeby, A. Blackburn and N.M. White, *Processing of PZT piezoelectric thick films on silicon for microelectromechanical systems*, J. Micromech. Microeng. **9** (1999) 218-229.
- [42] W. Zhu, Z. Wang, C. Zhao, O.K. Tan and H.H. Hng, *Low temperature processing of nanocrystalline lead zirconate titanate (PZT) thick films and ceramics by a modified sol-gel route*, Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 6969–6975.
- [43] K. Yao, X. He, Y. Xu and M. Chen, *Screen-printed piezoelectric ceramic thick films with sintering additives introduced through a liquid-phase approach*, Sensors and Actuators A **118** (2005) 342–348.

CAPITOLO 7

CONCLUSIONI

Lo studio e l'ottimizzazione di tutte le fasi del processo di colaggio su nastro ha permesso la produzione di multilaminati sia a porosità uniforme che a gradiente, di spessori variabili tra i 400 e gli 800 micron, impilando laminati rispettivamente a contenuto costante o variabile di porizzante (Carbon Black, CB).

I risultati conseguiti in questo lavoro di tesi possono essere così riassunti:

- Lo studio e l'ottimizzazione di sospensioni in solvente organico ha permesso la realizzazione di nastri a quantità crescente di carbon black: 3, 9, 15, 20, 26, 33, 43 % v/v.
- E' stato dimostrato come aumentando la concentrazione di CB nelle sospensioni, il polimero addizionale (cioè la quantità di componenti organici in eccesso rispetto a quanto presente in una barbotina priva di porizzanti) debba essere incrementato proporzionalmente.
- Il polimero addizionale è anche correlato all'aumento della superficie specifica totale delle polveri inorganiche (CB+PZTN), legata all'introduzione di un agente porizzante con un'elevata area superficiale.
- Esistono correlazioni lineari tra la quantità di CB e le quantità di legante, plastificanti, e solvente necessarie per ottenere nastri integri e flessibili. L'individuazione di queste relazioni permette la pianificazione di sospensioni con caratteristiche idonee al colaggio per tutte e percentuali di agente porizzante nell'intervallo considerato.
- Le condizioni di termocompressione sono fortemente connesse al rapporto legante/plastificanti (Y) dei singoli strati. Perché avvenga una laminazione ottimale è necessario che tutti gli strati considerati abbiano la stessa T_g in modo da garantire un rammollimento omogeneo di tutta la struttura ed una perfetta adesione tra gli strati senza difetti di "squeezing" cioè perdita di materiale.

- Il processo di laminazione diminuisce la porosità residua, aumentando la densità in verde dei multilaminati. Questa riduzione deve essere presa in considerazione nella produzione di un materiale a porosità controllata.
- Esiste uno spessore critico ($800 \pm 20 \mu\text{m}$) al di sotto del quale i multilaminati risultano integri dopo il trattamento termico di debonding e sinterizzazione. Questo effetto è imputabile ad un incremento di stress residui nell'interfaccia tra gli strati all'aumentare dello spessore.
- Per ottenere manufatti perfettamente planari è necessaria l'applicazione di una pressione durante i trattamenti termici di debonding e sinterizzazione, processo noto con il nome di "constrained sintering". L'ottimizzazione di questo processo ha permesso di individuare come ottimale la pressione di 0.4 kPa. Poiché il constrained sintering aumenta la porosità finale in un ceramico, questo incremento deve essere tenuto in considerazione nella produzione di multilaminati porosi.
- Un manufatto piezoelettrico a gradiente funzionale integro e senza difetti è ottenibile solo: aumentando il numero di strati componenti il multilaminato (incrementando cioè gradatamente la percentuale di CB), aggiustando il ciclo termico di debonding e adattando lo spessore dei multilaminati.
- Il manufatto finale realizzato, integro e planare, presenta uno spessore di $400 \mu\text{m}$, microstruttura controllata ed un gradiente di porosità dal 10 al 30%.
- Il multilaminato a gradiente di porosità ottenuto mediante il processo di colaggio su nastro mostra ottime proprietà elettriche direttamente correlabili alla quantità di porosità presente. Questo manufatto è attualmente in fase di sperimentazione come trasduttore per sonde ecografiche, ed è stato testato come attuatore per dispositivi tipo bending mostrando buone risposte elettriche.
- Il processo di colaggio su nastro è stato con successo trasferito da una matrice organica ad una acquosa, permettendo di ottenere nastri in verde integri e flessibili (con e senza l'aggiunta di un agente porizzante) riducendo il tempo, i costi e l'impatto ambientale.

Lo studio preliminare sulla produzione di films spessi di materiali piezoelettrici mediante processo serigrafico ha permesso di:

- Ottimizzare con successo inchiostri serigrafici per deposizioni di films spessi di PZTN su differenti tipi di supporto (allumina, silicio, PZTN, nastri verdi di PZTN). Questi inchiostri hanno mostrato caratteristiche reologiche idonee per la deposizione sia di un monostrato che di multistrati.
- Realizzare films omogenei di PZTN con spessori variabili da 4 a 20 μm modulando opportunamente il numero di deposizioni serigrafiche. Gli strati sono risultati tuttavia troppo porosi mentre la pesante diffusione di Pb nel substrato limita l'integrità di quest'ultimo oltre a portare ad una variazione composizionale nel film compromettendone le caratteristiche piezoelettriche.

Questi risultati hanno permesso di identificare i principali stadi che rimangono da compiere per la produzione di un materiale a gradiente funzionale per serigrafia:

- Ottimizzazione di inchiostri a diverso contenuto di porizzante, dei parametri di processo necessari alla loro deposizione e dei successivi trattamenti termici di debonding e sinterizzazione;
- identificazione di un opportuno "barrier layer" in grado di bloccare la diffusione del Pb nel substrato compromettendone la sua integrità e inficiando le caratteristiche elettriche del film indotte da variazioni composizionali;
- caratterizzazione elettrica dei films piezoelettrici ottenuti.