POLITECNICO DI TORINO
Collegio di Ingegneria Meccanica
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

Tesi di Laurea Magistrale

Sinterizzazione a induzione elettromagnetica di polveri di WC-Co: metodologia sperimentale e modellazione agli elementi finiti

Relatore:
Prof. Giovanni Maizza

Candidato:
Fulvio Malvicino

Sommario

Polveri sinterizzate di carburo di tungsteno e cobalto sono molto utilizzate per la produzione di strumenti di taglio e di precisione, grazie alla loro elevata durezza, tenacità a frattura e resistenza all'usura.
Negli anni si è cercato di migliorare sempre più le proprietà sopra citate, ma gli studi sono anche vertiti sulla progettazione di nuovi processi produttivi che permettano di ottenere qualità del prodotto, velocità di produzione e risparmi energetici sempre maggiori.
La tesi si interessa dello studio di fattibilità del processo di sinterizzazione di polveri di carburo di tungsteno e cobalto tramite il riscaldamento a induzione elettromagnetica a elevate frequenze.

Nel primo capitolo viene presentato lo stato dell'arte della produzione e sinterizzazione delle polveri di carburo di tungsteno e cobalto. Vengono anche riportati i processi microscopici che avvengono durante il processo e gli effetti che le variabili hanno sulla qualità del prodotto. Vengono infine presentati i risultati degli studi precedentemente effettuati sulla sinterizzazione tramite induzione elettromagnetica.

Nel secondo capitolo vengono presentate le prove effettuate su due pastiglie differenti, in queste viene fatta variare l'intensità e il tempo di applicazione della corrente, mantenendone costante la frequenza.
I test verranno effettuati in atmosfera non protetta e senza preriscaldare le polveri per eliminare il binder al fine di valutare se è possibile effettuare il processo introducendo queste semplificazioni. Infine, viene spiegata la metodologia per la preparazione dei campioni e vengono esposti i risultati delle osservazioni a microscopio ottico.

Nel terzo capitolo viene presentato un modello a elementi finiti del processo. Vengono utilizzate le stesse geometrie e i materiali utilizzati durante la prova sperimentale. Il modello tiene conto dell'evoluzione della pastiglia da corpo poroso a compatto, considerando la variazione delle proprietà e del volume della stessa. Vengono quindi esposti ed interpretati i risultati.

INDICE

CAPITOLO 1: Stato dell'arte 1

1.1 Breve storia del processo di sinterizzazione 1

1.2 Il processo di produzione e sinterizzazione delle polveri di WC-Co 2

1.3 La sinterizzazione in fase liquida (LPS) e il sistema WC-Co 6

1.4 Le variabili del processo di sinterizzazione 10

1.5 Stato dell'arte del processo HFIHS delle polveri di WC-Co 16

CAPITOLO 2: Prove sperimentali 19

2.1 Le configurazioni delle prove 19

2.2 Analisi dei campioni 25

CAPITOLO 3: Modello agli elementi finiti del processo di HFIHS 32

3.1 Geometria del modello 33

3.2 Fisica del processo e condizioni al contorno 35

3.2.1 Induzione elettromagnetica 35

3.2.2 Trasmissione del calore 39

3.2.3 Legge di densificazione 44

3.2.4 Moving mesh 47

3.3 Proprietà dei materiali 48

3.4 Tipologia di studio 52

3.5 Considerazioni sulla scelta della mesh 52

3.6 Risultati 54

Conclusioni 66

Bibliografia 68

CAPITOLO 1

Stato dell'arte

1.1 Breve storia del processo di sinterizzazione

Con sinterizzazione si definisce un processo termico atto a trasformare delle polveri in un compatto e con caratteristiche meccaniche rilevanti. Viene utilizzato principalmente per materiali alto fondenti, per i quali sarebbero necessarie energie troppo elevate per la produzione di componenti con lavorazioni convenzionali.

I primi reperti ceramici fabbricati per cottura risalgono a più di 25000 anni fa [1] ed erano vasi molto fragili e porosi, mentre più recentemente (~1600 a.C.) si crearono i primi manufatti in porcellana grazie a forni che permettevano di raggiungere temperature intorno ai 1300 °C.

Parlando, invece, di materiali più interessanti dal punto di vista ingegneristico, i primi artefatti in metalli sinterizzati: oro, argento, rame, ma anche ferro, vengono ritrovati in Egitto e risalgono al 3000 a.C.

Nel III secolo a.C. in sud America, si creavano gioielli e altri oggetti partendo da polveri miscelate di argento, oro e platino, senza però raggiungere le temperature necessarie per fondere quest'ultimo materiale, sfruttando, quindi, come legante i componenti basso fondenti.

Nel 1906 viene presentato un brevetto per la produzione di filamenti per lampadine partendo da polveri in tungsteno mediante il metodo "*flash electric current sintering*" [1].

Nel 1923, dopo una ricerca di un sostituto del diamante per la produzione di stampi di trafilatura si scopre come il sistema di polveri composte da carburo di tungsteno e cobalto (WC-Co) sia relativamente facile da sinterizzare e formano un materiale molto duro, nasce il WIDIA [2].

Questo nuovo materiale composto da particelle di carburo (WC) immerse in una matrice metallica (Co) viene chiamato carburo cementato ed è tuttora largamente utilizzato nella produzione di inserti per strumenti di taglio per l'industria metal-meccanica e in quella del legno o per strumenti

di precisione, ma viene utilizzato anche nelle applicazioni dove è necessaria una elevata resistenza all'abrasione superficiale [3].
Nonostante il processo di sinterizzazione venga utilizzato per produrre componenti in molti materiali differenti, da qui in avanti verrà discusso solamente il sistema composto da carburo di tungsteno e cobalto.

1.2 Il processo di produzione e sinterizzazione delle polveri di WC-Co

Il procedimento che porta alla produzione di componenti sinterizzati può essere suddiviso in tre fasi principali che di seguito verranno analizzate:

- Sintesi delle polveri;
- Compattazione a freddo;
- Sinterizzazione vera e propria che porta al consolidamento.

La sintesi delle polveri è un punto fondamentale poiché determina la purezza, ma anche la loro dimensione iniziale.
Come metodo di sintesi si cita il "*chemical vapor phase reaction"* [4], durante il quale un sale precursore del tungsteno, per esempio l'esacloruro di tungsteno (WCl_6), viene ridotto dall'idrogeno in presenza di metano. In questa situazione si forma un vapore soprasaturo che è termodinamicamente meno stabile rispetto al solido polverulento che quindi precipita formando particelle nanometriche di WC.
Possono essere effettuate anche sintesi chimico-meccaniche, dove tungsteno e grafite vengono posti in mulini planetari a sfera e macinate [4]. Questo processo induce anche una reazione di sintesi del carburo di tungsteno in concomitanza della produzione delle polveri
Polveri di dimensioni nanometriche sono anche prodotte mediante il metodo denominato "*Spray conversion process*" [5] (Figura 1.1), per il quale tungsteno e cobalto vengono miscelati a livello molecolare mediante una reazione di una soluzione dei loro precursori, per esempio metatungstato di ammonio e cloruro di cobalto. La soluzione viene nebulizzata ed essiccata tramite un atomizzatore ottenendo polveri finissime dei sali di tungsteno e cobalto, quindi vengono ridotti e carburizzati per ottenere le polveri di WC-Co.

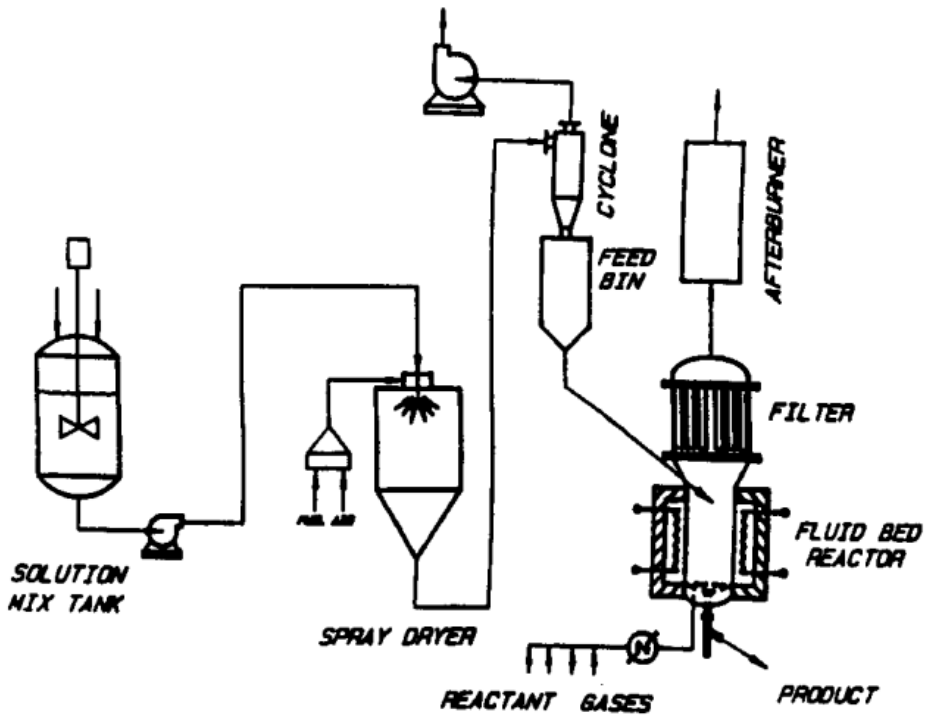

Figura 1.1 Schema di funzionamento del processo di produzione di polveri di WC-Co mediante il procedimento "Spray conversion process" [5]

Le polveri di WC vengono miscelate con quelle di Co, se non è stato fatto durante la sintesi e in molti casi vengono aggiunti anche inibitori di crescita del grano, questi sono necessari soprattutto in quei processi che prevedono il mantenimento delle polveri a elevate temperature per molto tempo e perché un eccessivo ingrossamento dei grani provocherebbe una diminuzione delle caratteristiche meccaniche del prodotto. Vengono anche aggiunti dei lubrificanti e dei *binder* di origine organica (per esempio paraffina [6]) che favoriscono la compattazione a freddo (i primi) e per mantenere le polveri assieme, darne consistenza, prima di procedere alla sinterizzazione.
È da sottolineare che il termine *binder* in letteratura viene utilizzato anche per denominare le polveri metalliche che andranno a formare la matrice (il cobalto nel nostro caso), ma per non creare confusione qui il termine verrà utilizzato solamente per indicare l'additivo.

Le polveri vengono quindi poste in uno stampo e compattate a temperatura ambiente e a pressioni elevate che possono raggiungere anche i 250 MPa [7], in questo modo si forma un compatto con una densità relativa di ~50% [7, 8] chiamato verde.

Prima di effettuare il consolidamento finale delle polveri per sinterizzazione è opportuno effettuare un preriscaldamento di *debinding* al fine di eliminare qualsiasi traccia di additivi che porterebbero a ottenere un prodotto finale con delle contaminazioni e scarse qualità meccaniche.

La sinterizzazione delle polveri, nel caso siano composte dal sistema WC-Co, avviene raggiungendo temperature comprese tra i 1100 °C e i 1400 °C [4]. Esistono diversi processi che differiscono principalmente dalle modalità di apporto dell'energia e dalla velocità di riscaldamento del verde. Qui di seguito ne vengono descritti alcuni.

***Hot isostatic pressing* (HIP)**

I processi più semplici prevedono il riscaldamento all'interno di forni del verde sotto una pressione isostatica ("*Hot isostatic pressing*" HIP) [7, 9]. L'HIP è un processo relativamente semplice ma che comporta tempi di produzione molto elevati, l'aumento di temperatura nel campione è infatti di circa 15 °C al minuto e raggiunto il valore voluto viene mantenuto in quelle condizioni anche per 1 ora, rendendo necessari l'utilizzo di inibitori di grano per impedire strutture finali troppo grossolane.

***Spark plasma sintering* (SPS)**

In questo processo la temperatura di sinterizzazione viene ottenuta facendo passare correnti elettriche a elevata intensità all'interno delle polveri e per brevi periodi di tempo. Un tipico apparato prevede che il campione sia posto in uno stampo e tra due punzoni di materiale conduttivo che applicano pressioni di circa 60 Mpa [10]. Un generatore fornisce una corrente pulsata di intensità superiore a 1000 A riscaldando così le polveri molto velocemente. Il tutto viene effettuato in una camera in cui viene ottenuto un vuoto grossolano.
In questo caso si raggiunge la temperatura di sinterizzazione molto velocemente e il processo viene concluso in una decina di minuti ottenendo una microstruttura molto fine [10].

***Capacitor discharge compaction* (CDC)**

Il principio di funzionamento (Figura 1.2) è molto simile all'SPS, ma in questo caso si usano grossi condensatori per accumulare energia e rilasciarla in tempi brevissimi (~300μs), raggiungendo così densità di corrente all'interno della pastiglia dell'ordine di 110 kA/cm^2 [11] e provocando un rapido aumento di temperatura per effetto Joule. Risulta evidente, come nel caso precedente, che le polveri devono essere elettricamente conduttive per poter utilizzare questo processo.

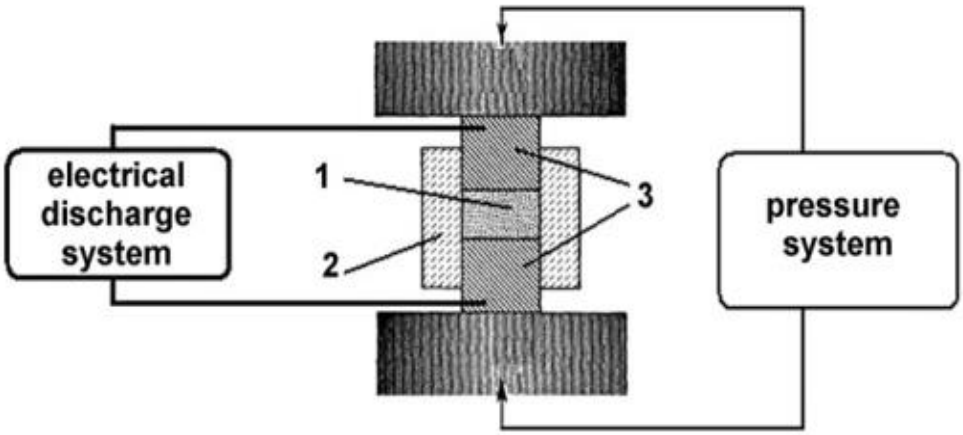

Figura 1.2 Schema di funzionamento del processo CDC [11]. In figura si possono vedere: le polveri **1**, lo stampo **2** e i punzoni **3** che svolgono anche la funzione di elettrodi

Microwave sintering

In questo processo le polveri vengono inserite in forni a microonde e vengono esposte a radiazioni elettromagnetiche di circa 2.45 GHz. La fonte di calore viene fornita dall'oscillazione ad alta frequenza degli elettroni liberi nel cobalto e degli ioni nel WC [12].
Vengono riportati, come nei due processi precedenti, tempi di sinterizzazione molto minori (10-30 minuti [13]) rispetto al HIP, l'unico inconveniente del processo è che deve essere effettuato in atmosfera protetta e non sottovuoto spinto poiché altrimenti, ad alte temperature, si potrebbero formare degli archi elettrici [14].

***High frequency induction heated sintering* (HFIHS)**

In quest'altro processo le polveri poste in uno stampo e pressate tra due punzoni vengono riscaldate per mezzo di un induttore (Figura 1.3).
Il campo magnetico variabile generato da una corrente sinusoidale induce delle correnti parassite all'interno del verde che per effetto joule si surriscalda. Questo processo permette di raggiungere la temperatura di sinterizzazione in tempi relativamente brevi, ma soprattutto utilizzando intensità di corrente modeste.
L'HFIHS potrebbe essere un processo molto competitivo per la produzione di sinterizzati con polveri conduttive poiché permette di riscaldare direttamente il verde per effetto delle correnti parassite generate, inoltre non necessita di grandi forni oppure di banchi di condensatori per fornire l'energia necessaria al riscaldamento.

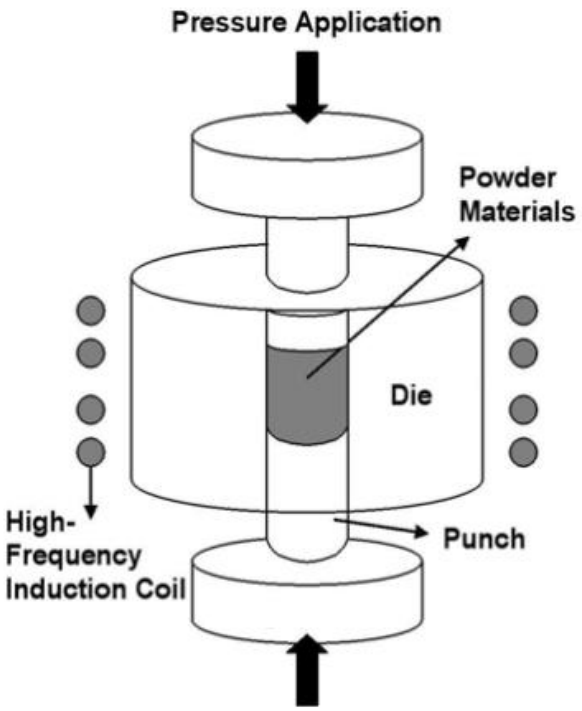

Figura 1.3 Schema del dispositivo per la sinterizzazione tramite induzione elettromagnetica

1.3 La sinterizzazione in fase liquida (LPS) e il sistema WC-Co

Polveri riscaldate in prossimità della loro temperatura di fusione si legano tra di loro sinterizzandosi grazie a fenomeni diffusivi. Per un campione pulverulento in carburo di tungsteno la densità relativa del 99% si raggiunge, a seconda del processo, a una temperatura tra i 1500 °C e 1900 °C [15, 16, 17]. L'aggiunta di polveri di un secondo materiale metallico e basso fondente, per esempio il cobalto che fonde a circa 1500 °C, permette di abbassare notevolmente la temperatura di sinterizzazione (1000÷1300 °C [18]).

La presenza di una fase liquida durante il processo ha un duplice effetto positivo: facilita il movimento dei grani solidi che si dispongono in maniera più compatta e consente agli atomi di tungsteno e carbonio di diffondere nella fase liquida, quest'ultimo fenomeno velocizza la densificazione che inoltre si attiva a temperature più basse.

Si è visto inoltre che il cobalto si combina molto bene con il carburo di tungsteno [19]. In particolare, la sua fase liquida ha un angolo di contatto (Figura 1.4) prossimo allo zero quando è a contatto con il WC e ciò permette alle particelle solide di essere completamente bagnate.

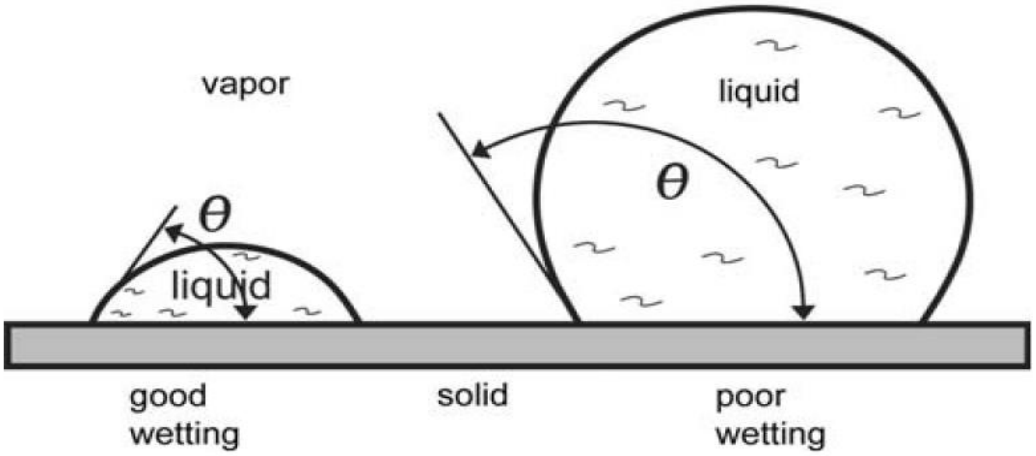

Figura 1.4 Angolo di contatto **θ** tra un liquido e un solido, per angoli di contatto prossimi allo zero, il liquido bagna completamente il solido, cioè si diffonde su tutta la superficie [20]

Il carburo di tungsteno inoltre è molto solubile all'interno del cobalto, facilitando i fenomeni di diffusione e infine il sistema WC-Co forma un eutettico alla temperatura di circa 1240 °C (Figura 1.5) oltre la quale si ha la presenza di una fase liquida che favorisce la sinterizzazione.

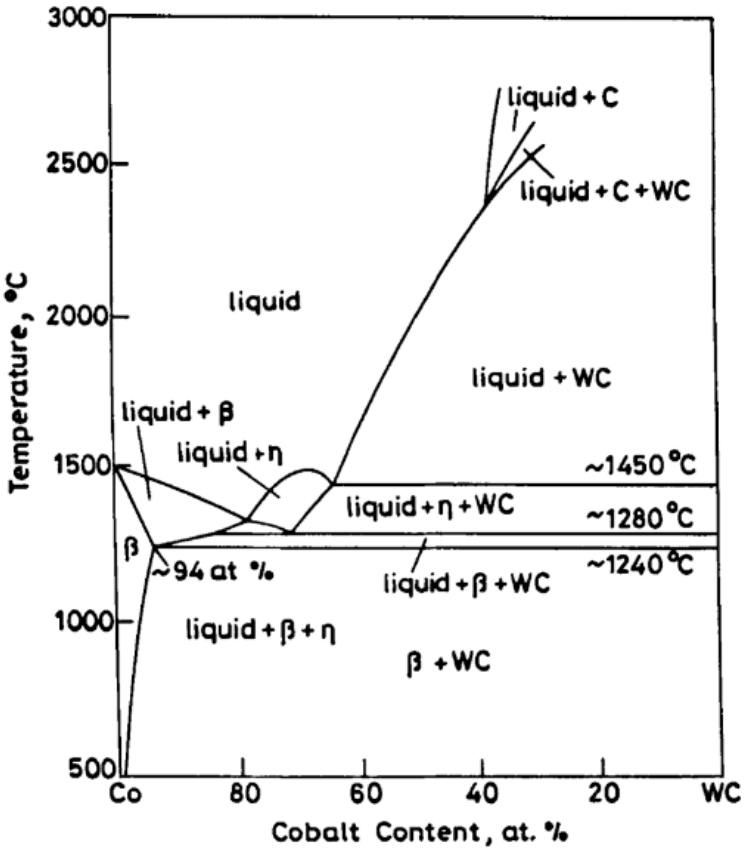

Figura 1.5 Diagramma di fase del sistema pseudo-binario WC-Co. Si nota la formazione di una fase liquida alla temperatura dell'eutettico [21]

La sinterizzazione in presenza di liquido si può suddividere in tre fasi (Figura 1.6) a seconda di quale meccanismo di densificazione risulta predominante in quel preciso intervallo del processo:

- Riarrangiamento;
- Soluzione e precipitazione;
- Coalescenza e chiusura dei pori.

Bisogna sottolineare che questi tre fenomeni avvengono contemporaneamente durante tutto il processo, ma sono predominanti solo nella fase specifica elencata sopra.

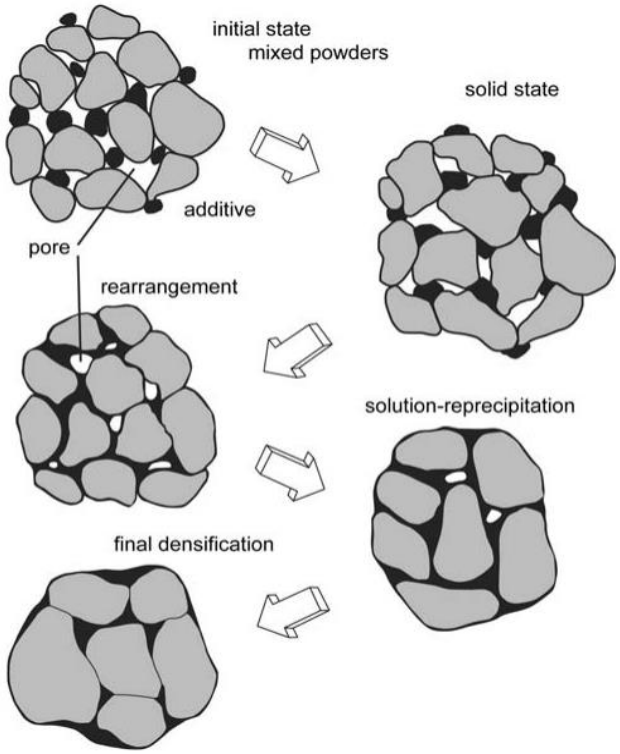

Figura 1.6 Schema del processo di sinterizzazione in fase liquida. Il secondo passaggio, cioè lo stato solido, non viene considerato perché i fenomeni diffusivi sono trascurabili rispetto agli altri stadi [20]

Riarrangiamento iniziale

Appena si forma il liquido, se in quantità sufficiente, questo bagna completamente le particelle solide, poiché presenta un angolo di contatto prossimo allo zero, e ne favorisce l'impacchettamento dovuto all'applicazione di una pressione esterna ma anche per effetto delle forze capillari che tendono a farle avvicinare o ruotare.

Considerando che per particelle sferiche il massimo impacchettamento casuale raggiungibile è del 63% risulta che, in linea teorica e se la percentuale di Co liquido supera il 37%, si può arrivare a densificazione totale solamente tramite questo meccanismo grazie al fluido che andrebbe a occupare completamente gli spazi vuoti tra le particelle solide [22]. Nella pratica, però, la percentuale di cobalto utilizzata è molto inferiore.

Soluzione e precipitazione

Se la percentuale di liquido non è sufficiente per raggiungere la densificazione totale durante la prima fase, il processo continua mediante altri meccanismi.
Bisogna precisare che in questo momento le particelle solide sono in stretto contatto tra di loro a causa della pressione esterna e delle forze capillari. È stato visto che il cobalto, anche sotto elevate forze esterne, si insinua tra le particelle solide a contatto, formando così un film liquido [23]. In questa zona si instaura, quindi, una forte tensione.
Il carburo di tungsteno, che è solubile nel cobalto, tende a dissolversi preferenzialmente nelle regioni a elevata energia e depositarsi in quelle a minore, diminuendo in questo modo lo stato tensionale.
La concentrazione di equilibrio, nel nostro caso, è molto maggiore nella zona di contatto, a causa delle elevate tensioni, qui il WC si dissolve in maniera preferenziale e tende a diffondersi lontano da questa per una differenza di concentrazione e depositarsi all'esterno della zona di contatto. Questo fenomeno porta a due effetti: le particelle tendono ad avvicinarsi una all'altra favorendo la densificazione e si aumenta la superficie di contatto, diminuendo così le tensioni e quindi la "*driving force*".
La rapidità di questo fenomeno è regolata: dalla velocità di diffusione degli atomi di W e C nella fase liquida oppure dalla velocità di reazione superficiale (dissoluzione e precipitazione) a seconda delle proprietà dei materiali.

Coalescenza e chiusura dei pori

All'inizio di questa fase, la densità relativa raggiunta è circa del 90%.
Gli ultimi meccanismi sono molto più lenti e permettono il raggiungimento di densità più elevate grazie alla chiusura dei pori rimanenti e di riarrangiamenti ulteriori delle particelle.
Uno dei meccanismi più importanti, in questa fase, viene chiamato "maturazione di Ostwald" per il quale le particelle più piccole, quindi con un'energia superficiale maggiore, tendono a dissolversi più facilmente e il materiale trasportato tende a depositarsi sulla superficie di quelle più grosse, aumentandone ulteriormente la dimensione. Questo processo tende a ingrossare la microstruttura, ma aumenta anche la densificazione e favorisce il riempimento dei pori da parte del cobalto liquido.

1.4 Le variabili del processo di sinterizzazione

La sinterizzazione è un processo molto complesso ed è necessario mettere a punto molte variabili per raggiungere una densificazione accettabile e le proprietà desiderate del prodotto finale. Di seguito verranno discusse le seguenti:

- Pressione applicata;
- Atmosfera di sinterizzazione;
- Velocità di riscaldamento e temperatura massima;
- Composizione e caratteristiche delle polveri iniziali.

Pressione applicata

Di norma la sinterizzazione viene effettuata applicando una certa compressione alle polveri. Elevate pressioni, infatti, facilitano notevolmente il processo permettendo di ottenere densità finali maggiori, ma anche di abbassare la temperatura di sinterizzazione. Come viene mostrato in [4], infatti, per pressioni di 150 MPa [7], utilizzate nel processo HIP, la temperatura di sinterizzazione è di 1000 °C, mentre se applicate pressioni minori (60 MPa [8]) deve essere raggiunta la temperatura di 1100÷1200°C per ottenere la stessa densità finale.
La pressione, infatti, favorisce il riarrangiamento delle polveri, verso una disposizione più compatta, e inoltre potrebbe portare anche a deformazione delle stesse a temperature elevate. Un secondo effetto a livello più microscopico è dato dal fatto che influenza attivamente la "*driving force"* del processo [24]. In particolare, nelle zone di contatto tra le particelle, si genera uno stato di compressione elevato che va a incrementare l'energia chimica superficiale degli atomi favorendo così la diffusione degli stessi lontano dalla zona di contatto avvicinando il centro geometrico delle polveri e quindi densificando il compatto.
Esistono però degli studi nei quali si raggiungono risultati accettabili, cioè una densità relativa finale del 96%, senza l'applicazione di pressione [14, 8].

Atmosfera di sinterizzazione

La composizione dell'atmosfera influenza notevolmente il processo di sinterizzazione, poiché reazioni di ossidazione o di altra natura sono facilitati da due fattori: le alte temperature che si raggiungono e la superficie di reazione che è molto elevata nel caso di particelle micro o nanometriche.
In particolare, il carburo di tungsteno si ossida in presenza di ossigeno formando il triossido di tungsteno che chiaramente incide molto negativamente sulle caratteristiche del prodotto ed è quindi da evitare. Sarebbe più opportuno utilizzare dei gas inerti che non reagiscano con le

polveri, ma ciò potrebbe causare un secondo problema, infatti nella fase finale del processo di sinterizzazione, quando la densificazione è elevata, i pori tendono a diventare isolati e a intrappolare questi gas che impediscono al cobalto liquido di riempire i vuoti redendo impossibile il raggiungimento della densità finale voluta [20].

Bao et al. [14] hanno studiato gli effetti che l'utilizzo di atmosfere composte da azoto, idrogeno e argon provocano sulla sinterizzazione a microonde di polveri di WC-8wt%Co e hanno visto come l'utilizzo di gas non inerti portano alla carburizzazione o decarburizzazione della superficie formando una microstruttura superficiale differente rispetto al cuore (Figura 1.7).

L'utilizzo di atmosfere a basse pressioni d'altronde sopperisce sia al problema di ossidazione sia a quello relativo alla chiusura dei pori, inoltre vengono anche eliminati gli eventuali gas che si potrebbero creare durante il riscaldamento a causa di eventuali residui del *binder*. La sinterizzazione sottovuoto con pressioni da 6÷5000 Pa viene quindi utilizzata sia in SPS [10] che HFIHS [25, 18].

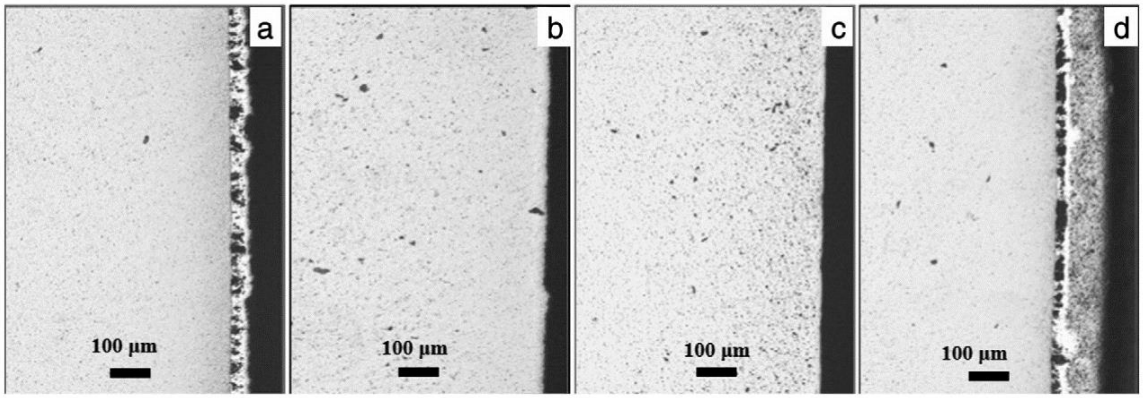

Figura 1.7 Diversi campioni di WC-8wt.%Co sinterizzati a 1400 °C in diverse atmosfere: (a) N_2, (b) Ar, (c) N_2+CH_4, (d) N_2+H_2 [14]

Velocità di riscaldamento e temperatura massima

La velocità di riscaldamento viene determinata principalmente dalla modalità di apporto di energia alle polveri. Risulta evidente che nell'HIP l'aumento di temperatura è più lento ed è limitato dalla trasmissione di calore dagli elementi riscaldanti verso le polveri. Mentre per processi dove la generazione di calore è all'interno del verde, come nel caso del SPS, CDC, HFIHS e microwave sintering, si possono ottenere aumenti di temperatura molto più repentini.

Processi di sinterizzazione più rapidi permettono di ottenere una microstruttura molto più fine perché il campione rimane meno tempo a temperature più elevate dove i processi di diffusione che portano a ingrossamento del grano sono facilitati. Di conseguenza anche la temperatura

massima raggiunta durante il processo determina la dimensione finale della microstruttura (Figura 1.8).

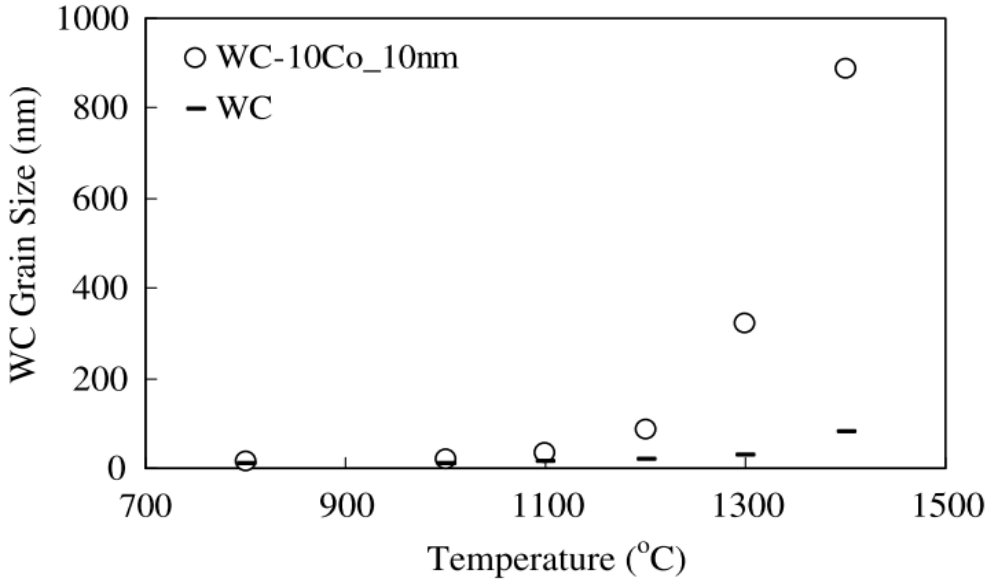

Figura 1.8 Ingrossamento del grano in funzione della temperatura finale di sinterizzazione[26]

Composizione e caratteristiche delle polveri di partenza

Dimensione e composizione delle polveri sinterizzate influenzano notevolmente le proprietà del prodotto.

Microstrutture finali più fini sono sempre associate a un incremento delle proprietà meccaniche, infatti molti studi pongono come obiettivo l'ottenimento di grani sub-micrometrici [4, 8, 25].

Siccome durante il processo di sinterizzazione si ha sempre un aumento delle dimensioni delle particelle, risulta importante che le polveri di partenza siano molto fini. Come si può vedere dalla figura 1.9, polveri di dimensioni minori permettono di ottenere densificazioni più elevate a temperature più basse rispetto a quelle più grossolane, questo può essere spiegato dal rapporto area su volume più elevato che facilità i fenomeni di diffusione che portano a densificazione.

Anche il procedimento di produzione delle polveri influenza il processo come viene descritto da Su et al. [28]. La macinatura delle polveri porta a distorsioni del reticolo, aumentando l'energia delle particelle e permettendo una sinterizzazione a temperature minori rispetto a polveri che non hanno subito il trattamento (Figura 1.10).

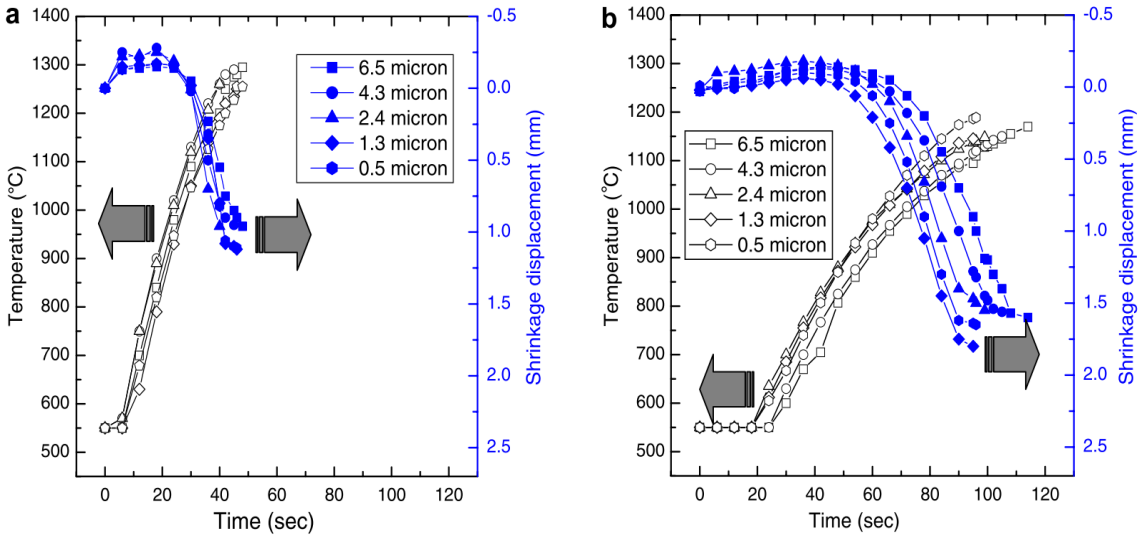

Figura 1.9 Variazione della temperatura e del ritiro del campione per differenti dimensioni iniziali delle polveri di WC-Co sinterizzate mediante (a) HFIHS e (b) PCAS [27]

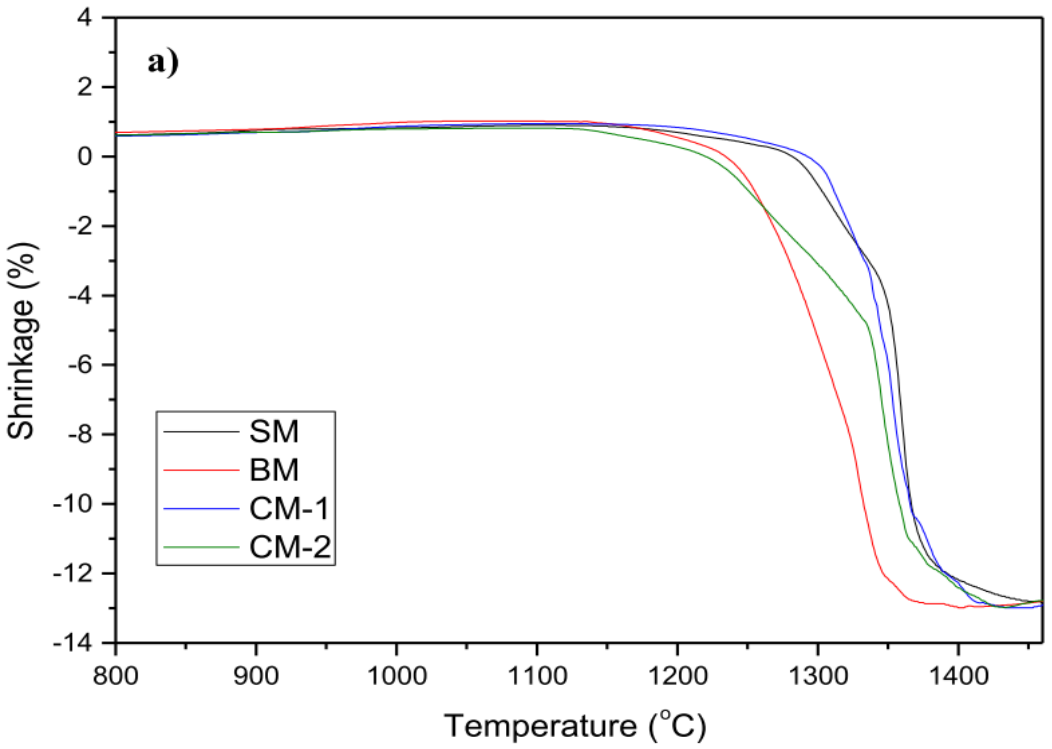

Figura 1.10 Ritiro di polveri di WC-8Co per differenti metodi di preparazione CM-1 e CM-2 sono polveri sintetizzare, BM sono state macinate. Si nota come quelle macinate si sinterizzato a temperature minori [28]

Un altro fattore che influenza il processo è la percentuale di polveri di cobalto rispetto a quelle di carburo di tungsteno.

La quantità di cobalto influenza notevolmente sia la temperatura di sinterizzazione che la densificazione relativa finale come si può vedere da figura 1.11.

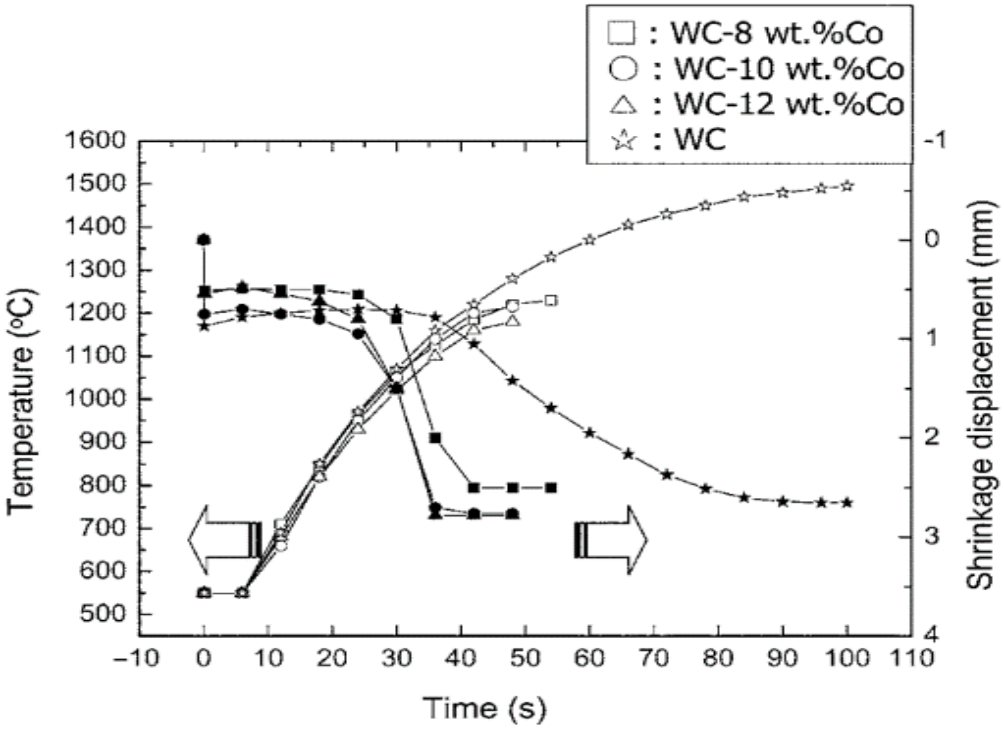

Figura 1.11 Temperatura e ritiro di polveri di WC in funzione della quantità di cobalto [18]

La quantità di cobalto influenza anche le caratteristiche finali del sinterizzato, in particolare percentuali più alte hanno l'effetto negativo di diminuire la durezza, ma incrementano notevolmente la tenacità a frattura (Figura 1.12).

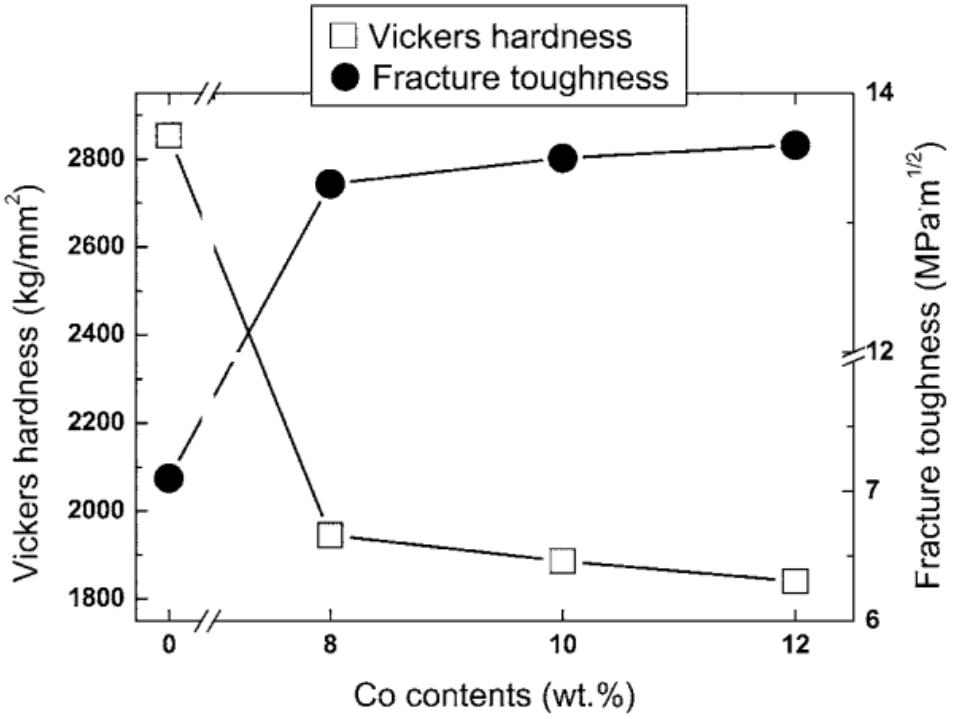

Figura 1.12 Durezza Vickers e tenacità a frattura in funzione della percentuale di cobalto di polveri di WC prodotte per HFIHS [18]

Alle polveri possono essere aggiunti altri materiali in piccole quantità che, influenzando i processi diffusivi, hanno il compito di inibire la crescita del grano (Figura 1.13). Gli inibitori di grano più utilizzati sono i carburi di vanadio, cromo o tantalio [4].

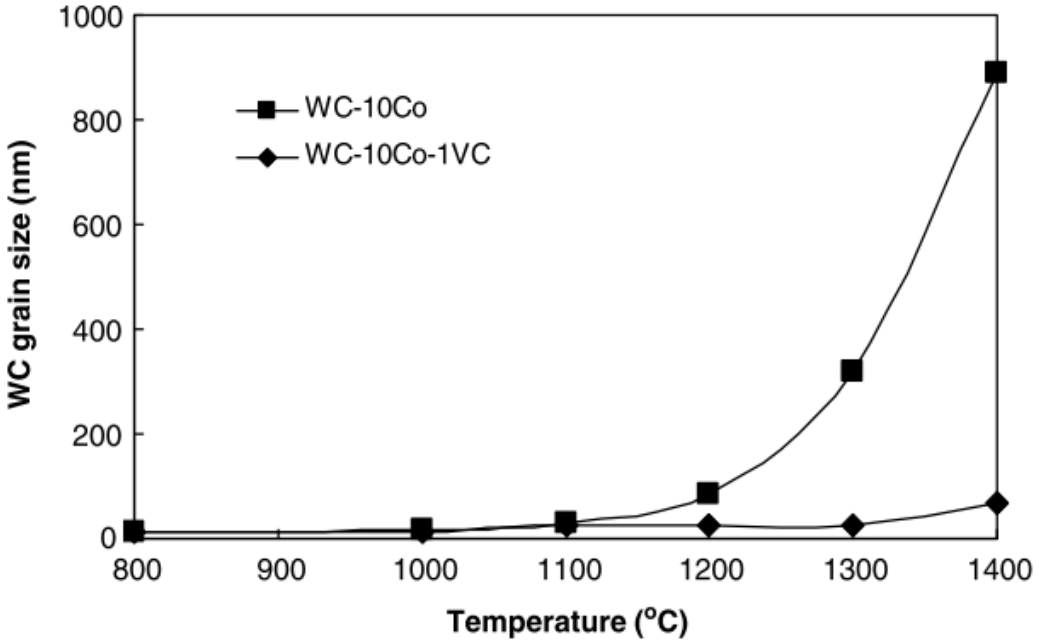

Figura 1.13 Variazione delle dimensioni dei grani durante riscaldamento per polveri con e senza inibitori di crescita [4]

1.5 Stato dell'arte del processo di HFIHS delle polveri di WC-Co

Tentativi di sinterizzazione delle polveri di carburo di tungsteno mediante HFIHS sono abbastanza recenti, la prima pubblicazione è datata 2004 [8] e negli anni successivi solamente lo stesso gruppo di ricerca Sudcoreano ha sviluppato questa tecnologia.

In ogni loro lavoro vengono utilizzate polveri di WC-Co poste in uno stampo di grafite e pressate tra due punzoni alla pressione di 60 MPa, l'induttore adibito al riscaldamento eroga una potenza di 15 kW e la frequenza della corrente viene impostata a 50 kHz, infine il processo viene effettuato a una pressione di 40 mtorr. L'HFIHS permette di raggiungere una densità relativa del 99.4% in tempi brevissimi (~1 minuto) grazie all'elevatissima velocità di riscaldamento (1200 °C/min) come si può vedere da figura 1.14.

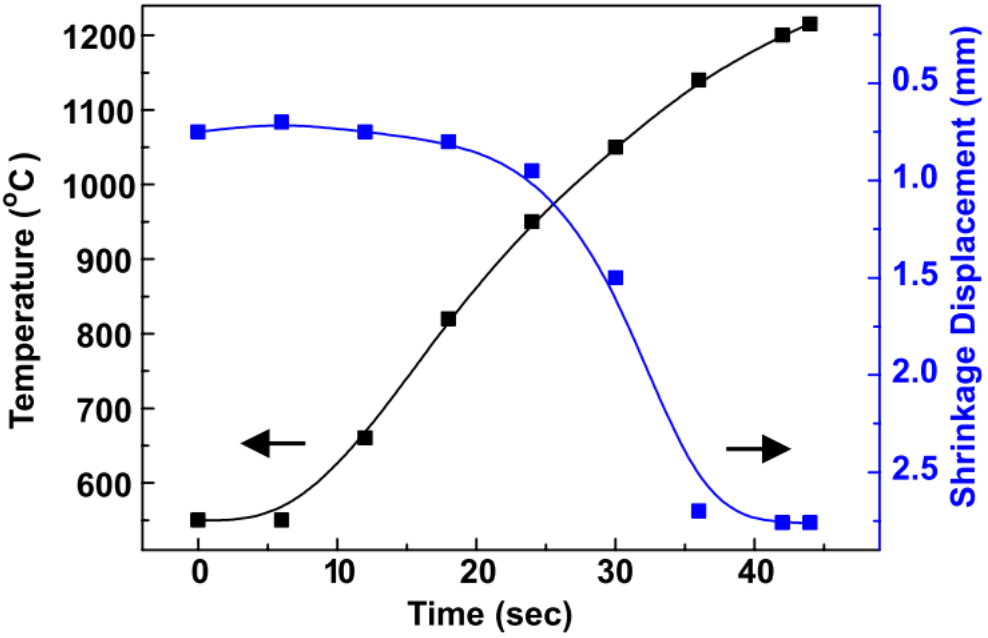

Figura 1.14 Ritiro delle polveri e temperatura raggiunta in funzione del tempo di riscaldamento [8]

Nello studio viene anche sottolineato che grazie alla velocità del processo la dimensione finale dei grani è di soli 258 nm partendo da particelle di dimensioni iniziali di circa 200 nm.

Nei successivi lavori studiano le proprietà meccaniche del prodotto variando le variabili di processo, cioè la potenza dell'induttore (che influenza la velocità di riscaldamento) [25], la dimensione iniziale dei grani [27], la percentuale di cobalto [18] e sostituendo il Co con altri metalli [29, 30].

Le caratteristiche meccaniche dei prodotti sinterizzati mediante HFIHS risultano molto allettanti rispetto a quelli commerciali, come si può vedere dalla Tabella 1.1, soprattutto considerando i tempi di produzione e la semplicità del setup.

Tabella 1.1 Risultati della sinterizzazione di polveri di WC-Co tramite differenti processi [4]

Processo	**Polveri**	**Temperatura di processo [°C]**	**Tempo del processo [min]**	**Pressione [MPa]**	**Durezza [H_v]**	**Tenacità a frattura [MPa·m$^{1/2}$]**
Hot pressing	WC-11Co	1300	90	25	1575	/
HIP	WC-10Co	1000	60	150	1740	/
SPS	WC-12Co	1100	10	60	1450	10.9
SPS	WC-10Co	1240	2	60	1569	9.3
HFIHS	WC-10Co	1200	1	60	1886	13.5

CAPITOLO 2

Prove sperimentali

In questo capitolo vengono riportate le prove sperimentali effettuate, le metodologie utilizzate e vengono esposti e interpretati i risultati e le osservazioni dei campioni a microscopio.
La parte sperimentale della tesi consiste nel sinterizzare, mediante il riscaldamento a induzione elettromagnetica, due pastiglie compattate a freddo e composte da polveri di carburo di tungsteno e cobalto.
L'obiettivo è di valutare se il processo può essere competitivo, rispetto agli altri (SPS, HIP), sia in termini energetici che di velocità di esecuzione e della qualità del prodotto. Inoltre, si valuterà se il processo è compatibile con la sinterizzazione in atmosfera non protetta e senza effettuare preriscaldamenti di "*debinding*". Ciò sarà valutato misurando la temperatura raggiunta durante le prove e osservando le polveri al microscopio ottico.

2.1 La configurazione dei test

Le prove sperimentali sono state effettuate presso i laboratori del dipartimento di meccanica del politecnico di Torino. L'apparato HFIHS è composto da un macchinario per prove a trazione/compressione, che è stato utilizzato per applicare una pressione sulla pastiglia, e un induttore che fornisce l'energia necessaria al riscaldamento. Per quanto riguarda l'induttore, l'intensità di corrente viene posta manualmente, mentre la frequenza è un parametro impostato automaticamente.
La temperatura viene misurata attraverso un pirometro puntato sulla parte del punzone più vicina alla pastiglia.

I test sono stati effettuati in controllo di pressione e corrente, variando di quest'ultima l'intensità e il tempo di applicazione.

Per l'esecuzione dei test viene innanzitutto posta la pastiglia all'interno dello stampo e vengono subito posizionati gli elettrodi ai capi della stessa. La parte così assemblata è posta tra le celle di carico del macchinario di compressione e viene applicata una forza per tenere il tutto in posizione. Successivamente viene mosso l'induttore fino a che la pastiglia risulti al centro del solenoide. Dopo aver aumentato la pressione di carico fino al valore voluto è stata applicata la corrente.

Nelle figure sottostanti è possibile osservare la configurazione adottata e il particolare della stessa.

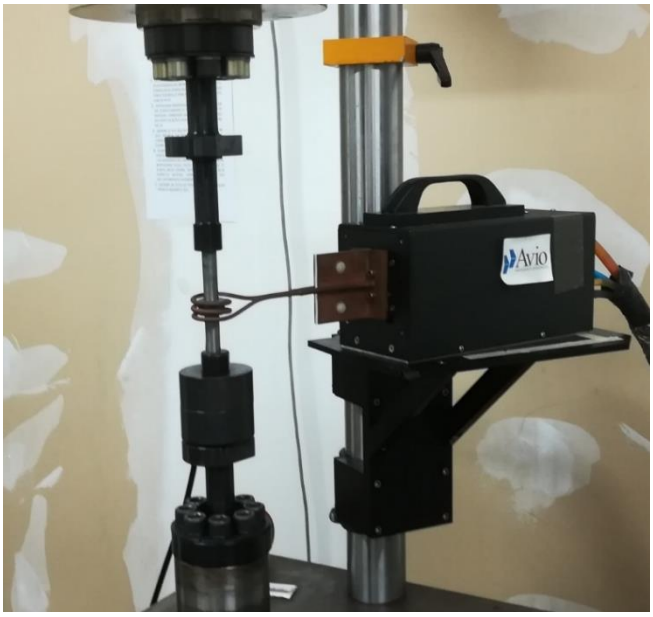

Figura 2.1 Configurazione delle prove. Si possono notare i due elettrodi in molibdeno posti tra le celle di carico del macchinario e l'induttore.

Figura 2.2 Particolare della configurazione dei test. Si possono notare i due elettrodi in molibdeno, la spira dell'induttore e lo stampo in nitruro di silicio. All'interno dello stampo è presente la pastiglia da sinterizzare.

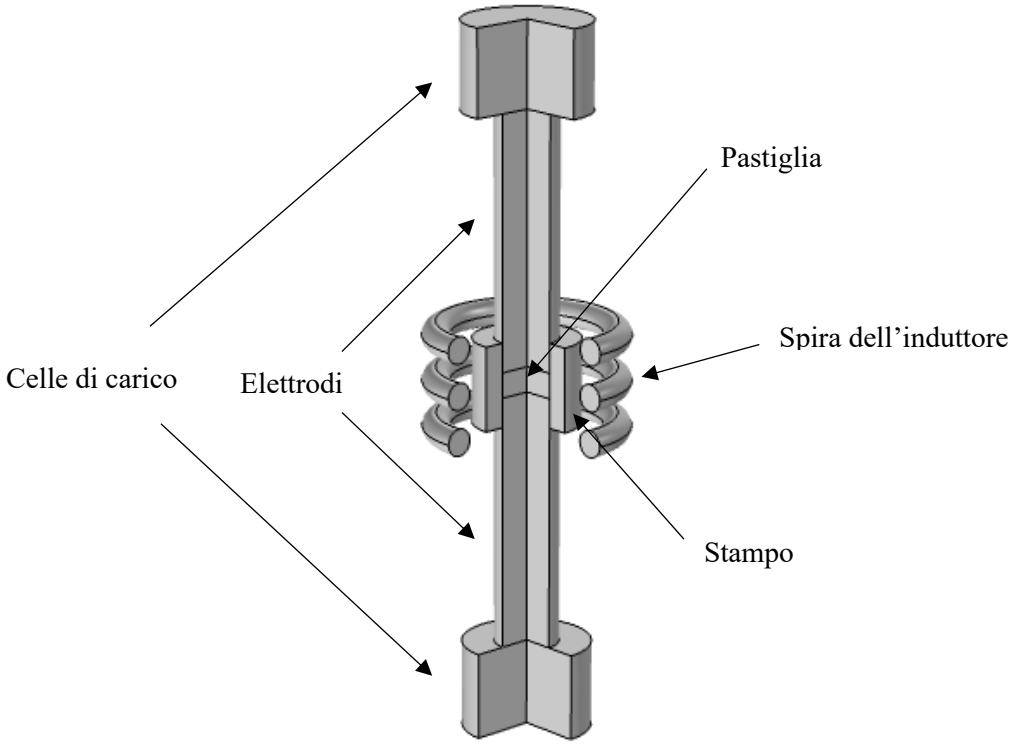

Figura 2.3 Sezione della configurazione dei test dove si può apprezzare il posizionamento della pastiglia.

Test sulla prima pastiglia

I test sulla prima pastiglia si possono suddividere in più prove nelle quali sono state imposte intensità di corrente dell'induttore crescenti e per tempi diversi. Si è deciso di utilizzare questo procedimento per non rischiare di avere degli innalzamenti di temperatura troppo elevati che avrebbero portato a un'espansione notevole sia delle polveri che dei punzoni con effetti indesiderati sulla prova, come per esempio l'apertura dello stampo. Nella tabella seguente sono presenti i settaggi dell'induttore e il tempo di applicazione della corrente.

Tabella 2.1 Impostazioni delle prove sulla prima pastiglia

N° prova	Forza applicata [kN]	Frequenza della corrente [kHz]	Intensità di corrente [A]	Tempo di riscaldamento [s]
1	1	283	80.3	30
2	1	283	80.3	90
3	1	283	100	30
4	1	283	100	90

Test seconda pastiglia

Per quanto riguarda la seconda pastiglia la configurazione delle prove è uguale a quella utilizzata precedentemente, ma vengono ulteriormente aumentati i valori di corrente dell'induttore e i tempi di riscaldamento (Vedi Tabella 2.2). Come nel test precedente, sono state effettuate differenti prove applicando intensità di corrente crescenti. Durante l'ultima prova, invece, si è decisi di scaricare la pressione applicata poiché la dilatazione delle polveri e del punzone era diventata rilevante.

Tabella 2.2 Impostazioni delle prove sulla seconda pastiglia

Numero prova	Forza applicata [kN]	Frequenza della corrente[kHz]	Intensità di corrente [A]	Tempo di riscaldamento [s]
1	1	283	80	30
2	1	283	100	60
3	1	283	140	60
4	1	283	140	120
5	/	283	160	220

Osservazioni e considerazioni iniziali

Durante i test sulla prima pastiglia la temperatura raggiunta nel campione non è stata rilevante. La presenza del binder rende le polveri isolanti influenzando negativamente il processo di sinterizzazione. Volendo realizzare il processo in un unico stadio si è previsto di utilizzare due elettrodi in molibdeno (uno posto superiormente ed uno inferiormente rispetto alla pastiglia) per contribuire al riscaldamento delle polveri.
Sulla seconda pastiglia, invece, ci sono stati dei risultati più rilevanti visivamente, in particolare dopo l'ultima prova (160 A per 220 s). A causa dell'elevata reattività delle polveri si è formato uno strato di ossido (Figura 2.4).

Figura 2.4 Risultato finale della quinta prova sulla seconda pastiglia (160 A per 220 s). Si nota molto bene l'ossido di tungsteno (giallo) formatosi durante la prova.

Dalla figura si possono notare anche dei cristalli che si sono formati durante l'evaporazione del binder, dimostrando la possibilità di effettuare il "debinding" sullo stesso macchinario con cui si effettua la sinterizzazione.

La temperatura misurata sulla superficie del punzone e nel punto più vicino alla pastiglia è di circa 400°C (al termine dell'ultima prova).

Non è stata ulteriormente aumentata l'intensità di corrente ed il tempo di riscaldamento a causa dell'elevata espansione dello stampo ed il rischio di apertura improvvisa dello stampo.

Le polveri durante il processo si sono espanse e di conseguenza il frammento si è disgregato, inoltre il campione si è leggermente ossidato (Figura 2.5), fenomeno favorito dalla elevata temperatura e dell'elevata superficie specifica delle polveri. È altamente probabile che sia stato il tungsteno a ossidarsi poiché il colore giallo è tipico del triossido di tungsteno (WO_3).

Figura 2.5 Risultato finale della prova del frammento di pastiglia (160 A per 3 minuti). Si può notare la presenza dell'ossido formatosi.

2.2 Analisi dei campioni

I campioni testati sono stati successivamente preparati per procedere all'analisi a microscopio ottico.

Innanzitutto, è necessario individuare le superfici che si vogliono studiare, considerando che devono risultare sufficientemente piane. A tal proposito, per la prima pastiglia, si è deciso di prendere due frammenti e analizzare una faccia longitudinale e una trasversale (Figura 2.6). Le due superfici si sono generate dalla frattura manuale della pastiglia.

Figura 2.6 I due frammenti della prima pastiglia che si è scelti di analizzare. Del frammento sinistro si analizzerà la faccia trasversale (cioè quella a contatto con il piano di supporto), mentre di quello a destra la faccia longitudinale

Della seconda pastiglia, invece, verrà analizzata la superficie integra che durante la prova è rimasta a contatto con il punzone in molibdeno (Figura 2.7). Si pensa che quella sia la superficie che ha raggiunto temperature più elevate. Vengono, inoltre presi due frammenti dell'ultima prova dove si è ossidato il materiale (Figura 2.8).

Figura 2.7 Frammento della seconda pastiglia. Verrà analizzata la superficie superiore

Figura 2.8 Frammenti superficialmente ossidati della pastiglia provenienti dall'ultima prova

I frammenti sono stati inglobati per facilitarne la lucidatura. Dopo aver posto i campioni nello stampo viene miscelata una resina in polvere con un catalizzatore liquido in proporzione 3 a 1. Il composto viene versato lentamente negli stampi al fine di evitare la creazione di bolle. La solidificazione della resina avviene in circa 30 minuti e il risultato è visibile nelle figure 2.9-2.10

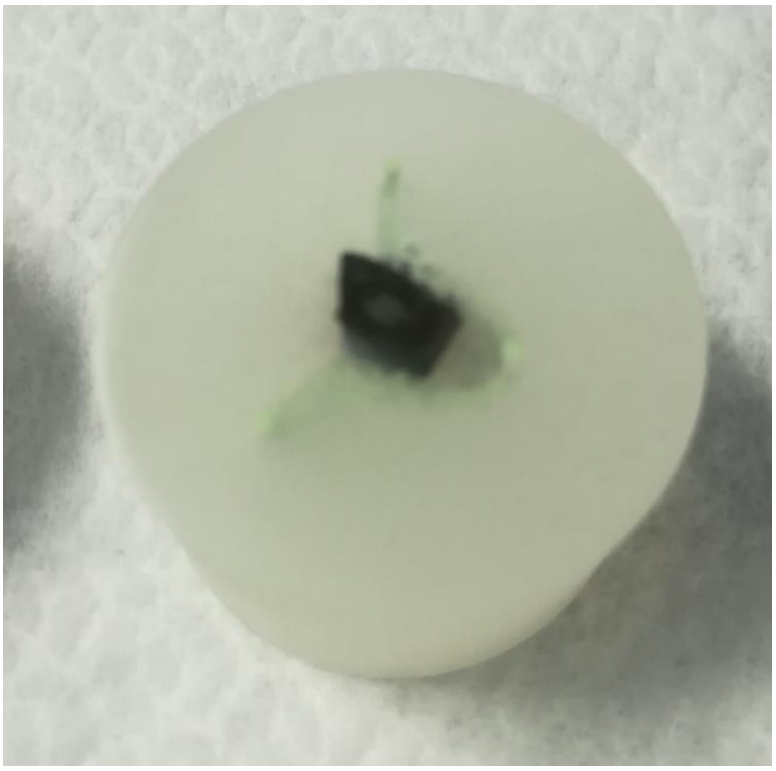

Figura 2.9 Provino della prima pastiglia

Figura 2.10 Provino inglobato della seconda pastiglia

Il campione così inglobato viene lucidato mediante una lucidatrice rotazionale, utilizzando dei dischi abrasivi, inizialmente di grana grossa (P600, P800, P1000, P1200) per poi passare a paste diamantate fino al raggiungimento di una grana da 1 micrometro.
Per poter visualizzare meglio la microstruttura il provino viene attaccato mediante un agente chimico. Nel nostro caso viene utilizzato il "murakami", il quale va ad attaccare l'interfaccia tra i grani del carburo e la matrice di cobalto, rendendoli distinguibili a microscopio. Una goccia di agente chimico è stata posta sui campioni per 1 minuto allo scadere del quale è stato lavato in acqua per bloccare la reazione.

Osservazioni a microscopio ottico

Le superfici così preparate dei diversi campioni sono state osservate mediante il microscopio ottico LEICA DMI 3000M.
La figura seguente mostra un ingrandimento 500x della superficie trasversale della prima pastiglia presa dopo la quarta prova effettuata. Nonostante non si riesca a distinguere completamente le singole particelle delle polveri, si nota la presenza di alcuni pori di maggiori dimensioni (evidenziati in figura).

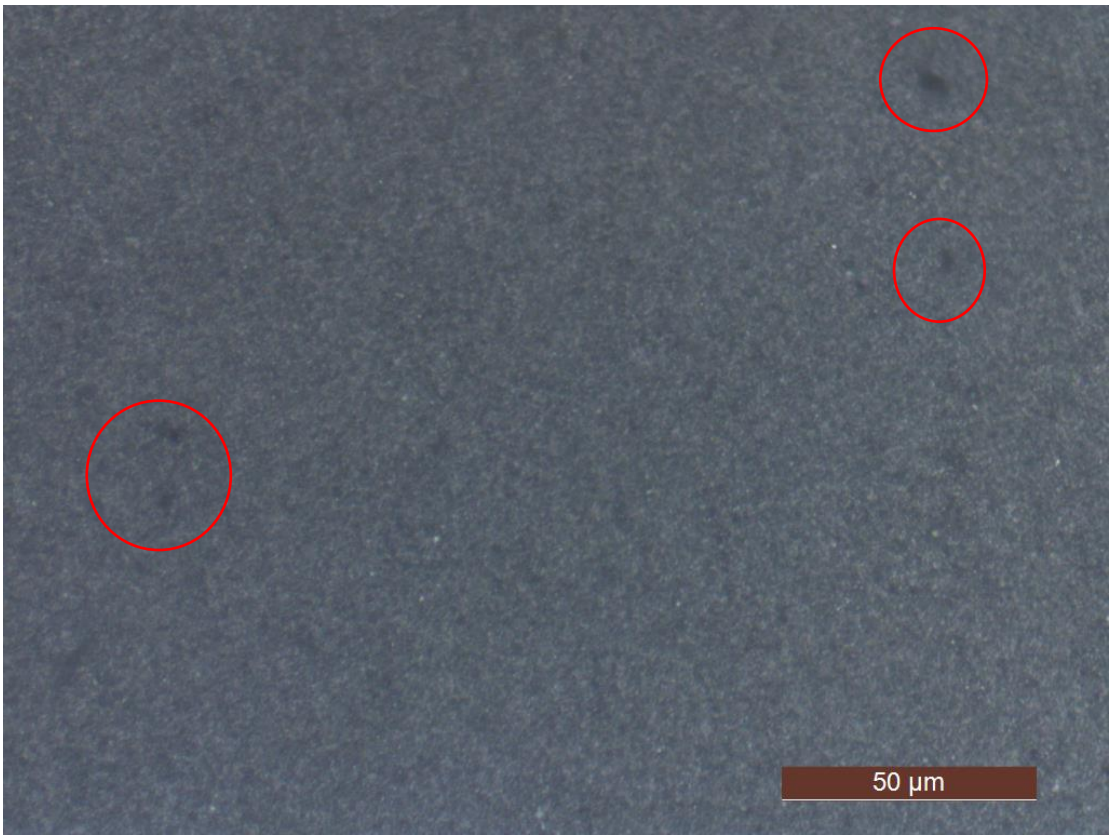

Figura 2.11 Sezione trasversale della prima pastiglia, quarta prova. Sono stati cerchiati alcuni pori di maggiori dimensioni.

La Figura 2.12 è un ingrandimento 1000x della sezione longitudinale della prima pastiglia dopo la quarta prova. Come nel caso precedente si possono notare una zona a maggiore densità (cerchiata in blu) ed una, evidenziata in rosso, con una elevata presenza di porosità. La presenza di porosità è dovuta ad una densificazione non completa della pastiglia a causa delle temperature troppo basse raggiunte durante la prova finale.

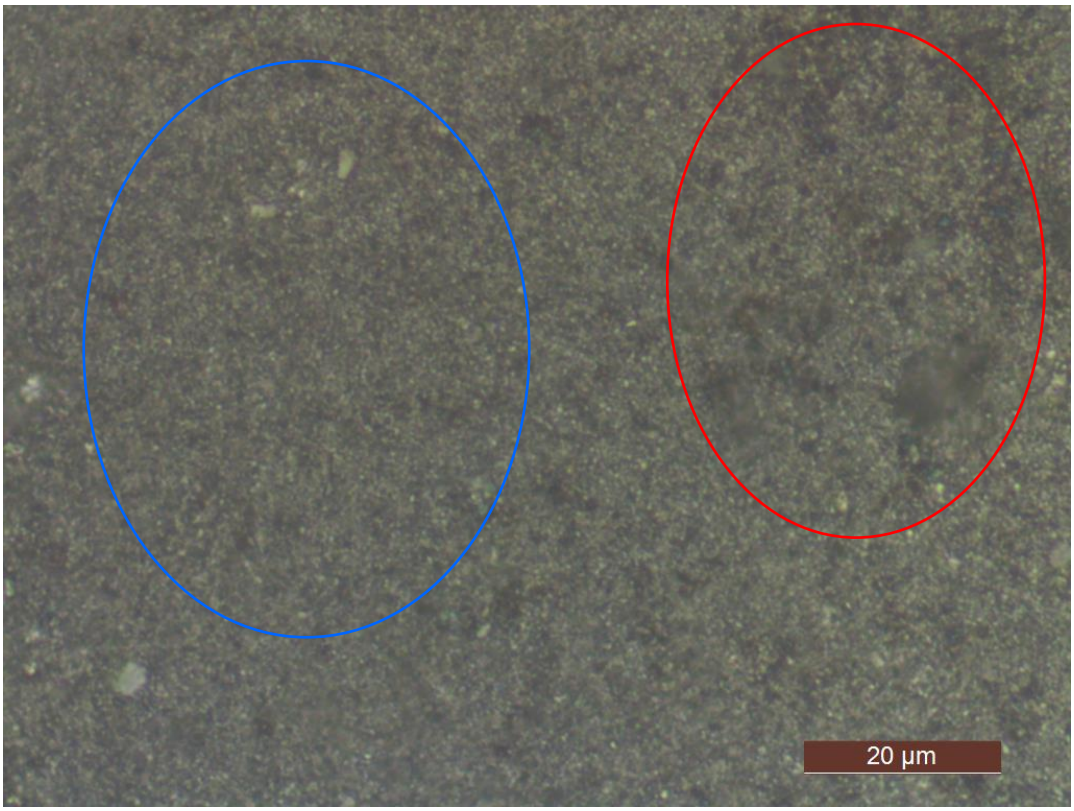

Figura 2.12 Immagine a microscopio ottico della sezione longitudinale della prima pastiglia. In rosso è stata evidenziata un'area a maggiore porosità, in blu una più densa.

La Figura 2.13 è un ingrandimento della seconda pastiglia dopo l'ultima prova effettuata. Si nota una forte evoluzione della microstruttura, in particolare si può notare una superficie molto più compatta e inoltre si possono distinguere meglio le particelle di dimensioni sub-micrometriche. La presenza di porosità denota una densificazione non ancora completa, ma essendo molto inferiori rispetto a quelle individuate nella prima pastiglia, l'immagine è caratteristica delle fasi molto avanzate del processo. Infine, una leggera ossidazione superficiale è evidenziata dalle zone più chiare.

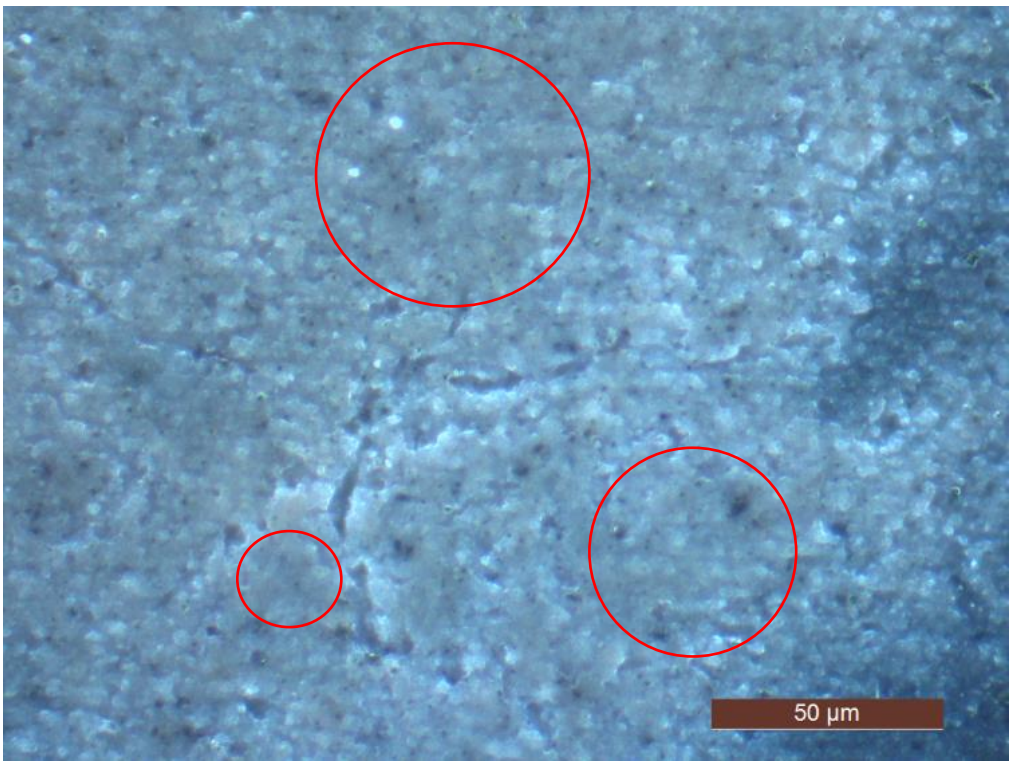

Figura 2.13 Immagine della parte ossidata della seconda pastiglia visualizzata al microscopio ottico tramite il filtro "Dark field". Sono state evidenziate delle zone a maggiore densità

CAPITOLO 3

Modello agli elementi finiti del processo di HFIHS

La simulazione FEM è uno strumento molto utile quando ci si interfaccia con nuovi processi produttivi, soprattutto se la previsione del risultato finale è molto difficile.
Il riscaldamento tramite induzione elettromagnetica è di per sé un fenomeno complesso e lo diventa ancor di più quando viene utilizzato per la sinterizzazione di polveri, poiché è un processo che comprende l'elettromagnetismo, la trasmissione del calore e la meccanica.
L'aumento di potenza dei calcolatori e lo sviluppo di software che permettono di implementare configurazioni complesse in maniera più agevole ha incentivato l'uso del metodo agli elementi finiti.
Un buon modello permette di evitare i numerosi *trials and errors* necessari per il settaggio ottimale dei parametri del processo, riducendo così il tempo di progettazione e i materiali utilizzati.
Uno dei parametri più importanti da tenere sotto controllo è certamente la distribuzione e l'evoluzione della temperatura all'interno delle polveri perché è in relazione con la loro densificazione finale. Tramite il FEM, però, possono venire evidenziati altri fenomeni di difficile previsione che potrebbero ridurre la qualità del prodotto. Gradienti elevati di temperatura all'interno della pastiglia potrebbero portare, a densità e quindi proprietà meccaniche differenti nella stessa, ma anche espansioni termiche e tensioni residue disomogenee. Zone che raggiungono temperature troppo elevate o che rimangono in tali condizioni per molto tempo possono, invece, subire reazioni chimiche o presentare crescite anomale dei grani.
La modellazione a elementi finiti, inoltre, tiene conto della variazione rispetto la temperatura di tutte quante le proprietà, ma valuta anche la dipendenza di queste dalla percentuale di densificazione e permette anche di valutare gli effetti della variazione di pressione su alcune grandezze, come per esempio le resistenze termiche di contatto.

Determinati gli strumenti, i componenti e i materiali utilizzati nella prova di sinterizzazione, l'obiettivo di questo modello preliminare è di predire il tempo di sinterizzazione prefissata la corrente e la frequenza dell'induttore, ma anche di prevedere la densità relativa finale.
Il software utilizzato è COMSOL MULTIPHYSICS, programma molto flessibile che permette di accoppiare differenti fisiche molto facilmente.

3.1 Geometria del modello

Nel modello vengono inseriti solamente i componenti che influenzano sensibilmente il processo, quindi non viene inserito l'intero circuito del cavo induttore, ma solamente le spire, inoltre viene simulata solamente una parte delle celle di carico su cui poggiano i punzoni. Grazie a queste piccole semplificazioni è possibile utilizzare uno studio assialsimmetrico riducendo notevolmente la mole di calcoli necessari per la risoluzione del sistema e quindi ottenere dei risultati in tempi ragionevoli.
Nella tabella 3.1 vengono riportate le misure dei vari componenti, mentre nella figura 3.1 si può vedere la loro disposizione.

Tabella 3.1 Dimensioni dei componenti

Parametro	Dimensione [mm]	Commenti
Raggio Pastiglia	7,5	/
Altezza pastiglia	6	/
Raggio esterno stampo in Si_3N_4	12,5	Il raggio interno coincide con il raggio della pastiglia
Altezza stampo Si_3N_4	20	/
Altezza elettrodi	40	/
Raggio induttore	3,2	Raggio del cavo induttore
Raggio interno spira	15	Misurata tra asse di simmetria e superfice del cavo induttore
Distanza tra spire	4	Misurata sulla circonferenza esterna

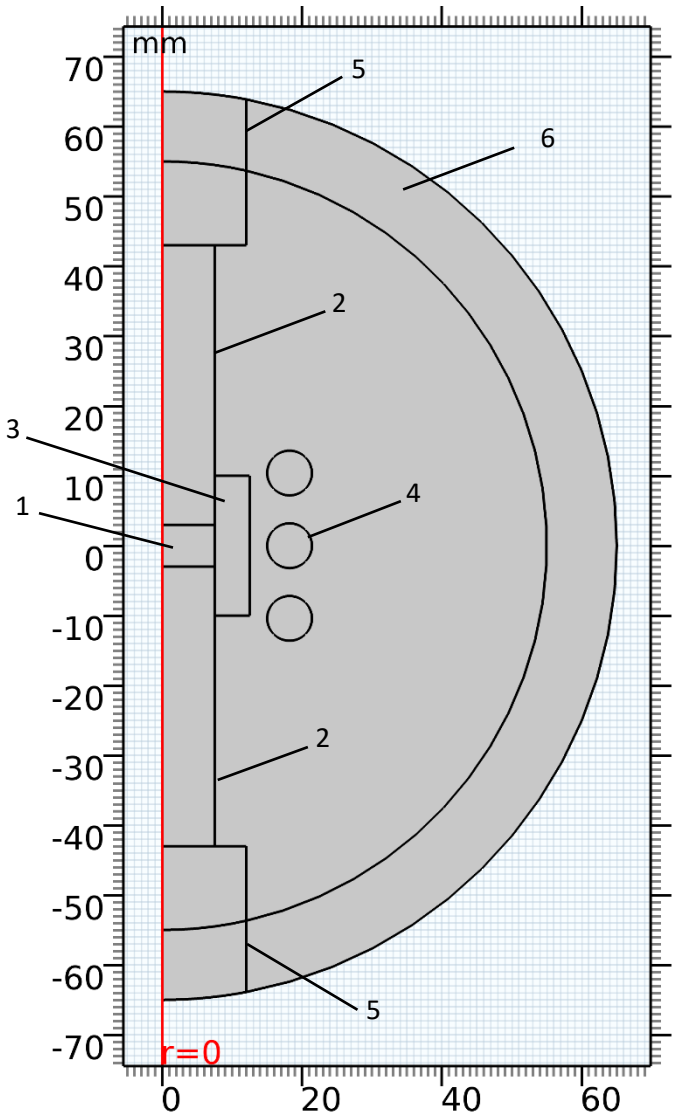

Figura 3.1 Geometria del modello comprendente i vari componenti: pastiglia **1**, elettrodi **2**, stampo **3**, spira **4** dell'induttore, celle di carico **5** e *infinite element domain* **6**

Il modello comprende anche l'aria circostante, per poter calcolare correttamente il campo magnetico, e il dominio deve essere abbastanza esteso in modo che le condizioni al contorno che si andranno a imporre agli estremi non vadano a influenzare i risultati nella zona di interesse. Per risolvere questo problema il software permette di definire un dominio che viene reso virtualmente infinito (*infinite element domain*) (Figura 3.1), nel quale si scalano notevolmente le coordinate e si riducono così i calcoli da effettuare. Questa approssimazione può essere applicata senza problemi nel nostro caso in cui, lontano dalla zona di interesse, le variabili calcolate cambiano di poco in funzione della coordinata spaziale [31, p.363-364]. Al contorno dell'*infinite element domain* è possibile, quindi, definire delle condizioni di contorno di isolamento magnetico senza influenzare la zona di interesse e permettendo la risoluzione del problema.

3.2 Fisica del processo e condizioni al contorno

Di seguito vengono descritte le equazioni risolte dal software e vengono anche indicate le condizioni al contorno applicate.

3.2.1 Induzione elettromagnetica

Una parte fondamentale del modello è il corretto calcolo del campo magnetico indotto dalla spira e la sua interazione con i vari componenti, considerando in particolare le correnti parassite che vengono generate.

Il software, aggiungendo al modello l'interfaccia "*Magnetic fields*" permette di risolvere il problema dell'analisi elettromagnetica tramite le equazioni di Maxwell che mettono in relazione le grandezze fondamentali dell'elettromagnetismo. In presenza di un mezzo e di campi variabili nel tempo le equazioni risultano:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{D} = \rho \tag{3.1}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} \tag{3.2}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{B} = 0 \tag{3.3}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{H} = \boldsymbol{j} + \frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t} \tag{3.4}$$

Dove:

$\boldsymbol{D}$ è la densità di flusso elettrico;

$\boldsymbol{E}$ è l'intensità di campo elettrico;

$\boldsymbol{B}$ è la densità di flusso magnetico;

$\boldsymbol{H}$ è l'intensità di campo magnetico;

$\boldsymbol{j}$ è la densità di corrente;

ρ è la densità di carica elettrica.

A queste devono essere aggiunte le equazioni costitutive del mezzo:

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon \boldsymbol{E} \tag{3.5}$$

$$\boldsymbol{B} = \mu_0(\boldsymbol{H} + \boldsymbol{M}) \tag{3.6}$$

Dove:

$\boldsymbol{M}$ è la magnetizzazione;

ε è la permettività del materiale;

μ_0 è la permeabilità magnetica del vuoto.

E infine la magnetizzazione del materiale dipende dalle proprietà dello stesso e dal campo magnetico:

$$\boldsymbol{M} = \chi_m \boldsymbol{H} \tag{3.7}$$

Dove:

χ_m è la suscettività magnetica del materiale.

Dalla (3.4) si nota che con **H** viene definito il campo generato, nel nostro caso, dalla spira, mentre il campo **B** (3.6) è il risultato dell'iterazione del campo **H** con un materiale.

La densità di flusso magnetico può anche essere definita come:

$$\boldsymbol{B} = \mu_0(1 - \chi_m)\boldsymbol{H} = \mu_0\mu_r\boldsymbol{H} = \mu\boldsymbol{H} \tag{3.8}$$

Dove:

μ_r è la permeabilità relativa del materiale immerso nel campo magnetico (rispetto a quella del vuoto);

μ è la permeabilità magnetica assoluta dello stesso.

Risulta utile definire la (3.8) poiché nel software verrà utilizzata la permeabilità relativa per definire le proprietà del materiale.

Come è risaputo se un materiale conduttore è percorso da un campo magnetico variabile nel tempo si genereranno delle correnti cosiddette parassite, come deriva dall'equazione (3.2), che per fenomeni dissipativi (Effetto Joule) riscalderanno le polveri, come voluto durante il processo di sinterizzazione tramite induzione.

I materiali ferromagnetici

I materiali possono essere suddivisi a seconda di come si comportano se immersi in un campo magnetico, in particolare vengono definiti diamagnetici ($\mu_r < 1$) quelli in cui la magnetizzazione **M** è opposta ad **H** e quindi ne riduce gli effetti, paramagnetici ($\mu_r > 1$) che si comportano in maniera opposta ai precedenti, ma gli effetti sono comunque poco rilevanti e infine ci sono i materiali ferromagnetici ($\mu_r >> 1$) che si comportano in maniera molto più complessa. Quest'ultimi hanno una permeabilità magnetica relativa che varia molto con la temperatura, l'intensità del campo magnetico e la frequenza di variazione dello stesso.

Si ha quindi, per i materiali ferromagnetici, che la relazione tra il campo **H** e **B** non è lineare, in particolare, se il primo varia con elevate frequenze, la risposta del materiale non risulta istantanea,

ma il campo **B** varia con un certo ritardo. Graficamente questo fenomeno può essere visualizzato tramite un ciclo di isteresi (Figura 3.2).

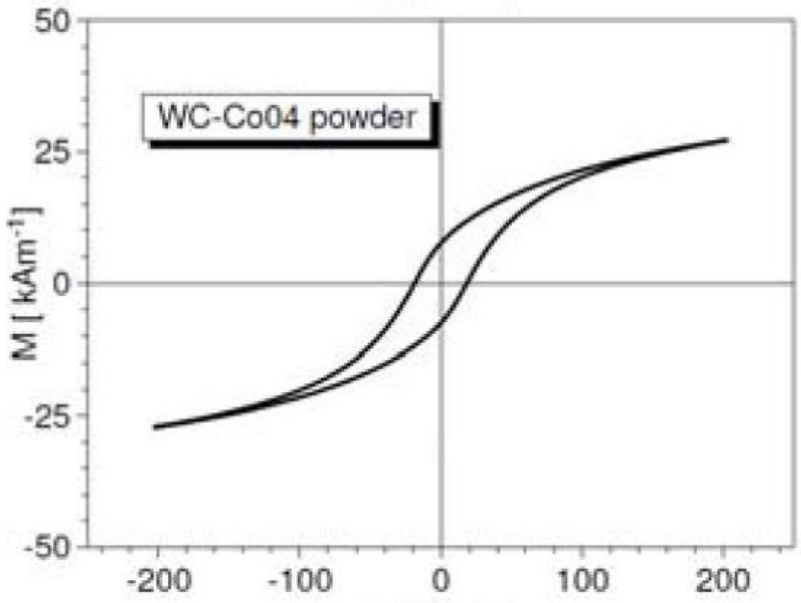

Figura 3.2 Le polveri di carburo di tungsteno e cobalto presentano un ciclo di isteresi e quindi anche delle perdite magnetiche che verranno valutate [32]

In questo caso la permeabilità magnetica deve rappresentare uno sfasamento tra le due grandezze, quindi risulta molto più semplice esprimerla mediante un numero complesso.
Scrivendo i due campi come fasori:

$$H = H_0 e^{i\omega t} \tag{3.9}$$

$$B = B_0 e^{i(\omega t - \delta)} \tag{3.10}$$

Dove:
ω è la velocità angolare;
t è il tempo;
δ è lo sfasamento.
E sostituendo nella (2.8) possiamo ottenere la permeabilità magnetica in forma complessa:

$$\mu = \frac{B}{H} = \frac{B_0 e^{i(\omega t - \delta)}}{H_0 e^{i\omega t}} = \frac{B_0}{H_0} e^{-i\delta} = \frac{B_0}{H_0} \cos\delta - i \frac{B_0}{H_0} \sin\delta = \mu' - i\mu'' \tag{3.11}$$

Esistono altre formulazioni per poter indicare il ciclo di isteresi, ma questa (3.11) risulta di semplice implementazione all'interno di Comsol.

Potenza dissipata per effetti elettromagnetiche

Tramite la multi-fisica "*Induction Heating*", disponibile sul software, è possibile valutare facilmente le perdite elettromagnetiche e passare in automatico la potenza termica generata all'interfaccia di trasmissione del calore.

A causa della resistenza elettrica del materiale le correnti parassite vengono trasformate in potenza termica seguendo la famosa legge di Joule, che, considerando un'unità di volume può essere scritta in questa generica formulazione:

$$P = \boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{J} \tag{3.12}$$

Nel caso in cui sia utilizzato un materiale ferromagnetico che presenti un ciclo di isteresi si può anche calcolare l'energia dissipata a causa di questo fenomeno che può essere vista come l'area interna del ciclo:

$$P = \oint \boldsymbol{H} d\boldsymbol{B} \tag{3.13}$$

Domini e condizioni al contorno

Gli unici domini da applicare al modello da discutere sono quelli relativi all'induttore per il quale deve essere definita l'intensità di corrente e la caratteristica di essere una singola spira e quello relativo alla pastiglia, dove devono essere calcolate le perdite magnetiche oltre a quelle elettriche, quest'ultime, invece, vengono calcolate in tutti i domini.

Per tutti i bordi che separano le geometrie viene imposto una condizione di continuità, mentre l'imposizione di potenziale magnetico vettore nullo, necessario per risolvere le equazioni, vengono imposte al bordo esterno dell'*infinite element domain* in modo che non influenzi la zona di interesse (Figura 3.3).

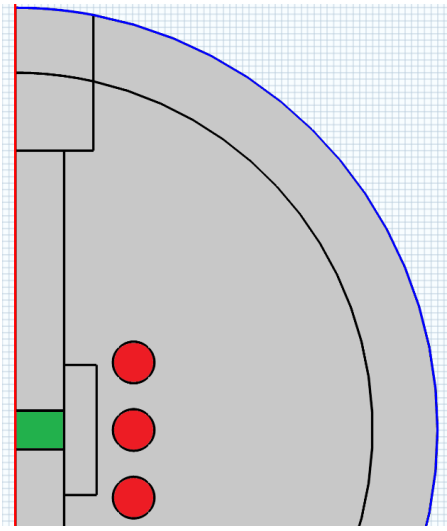

Figura 3.3 Condizioni al contorno. In rosso è evidenziata la spira al quale viene assegnata una intensità di corrente. In verde il dominio in cui si hanno perdite magnetiche per isteresi. In blu il bordo in cui è imposta la condizione di isolamento magnetico.

3.2.2 Trasmissione del calore

Questo modulo è necessario per calcolare: l'incremento di temperatura nelle zone in cui sono presenti dissipazioni elettromagnetiche e la trasmissione di calore.
L'equazione risolta da Comsol è quella classica, con l'aggiunta di un termine di trasporto per tener conto di possibili parti in movimento:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \boldsymbol{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \boldsymbol{q} = \dot{Q} \tag{3.14}$$

Con:

$$\boldsymbol{q} = -k \nabla T \tag{3.15}$$

Dove:
ρ è la densità;
C_p è il calore specifico a pressione costante;
T è la temperatura;
$\boldsymbol{u}$ è la velocità del corpo;
$\boldsymbol{q}$ è il flusso di calore trasmesso per conduzione;
$\dot{Q}$ è il calore generato nell'unità di tempo da sorgenti esterne, nel nostro caso perdite elettromagnetiche;
k è il coefficiente di conducibilità termica.

Resistenze di contatto

Quando due corpi sono posti a contatto la trasmissione del calore non può essere considerata com'è modellata dall'equazione differenziale dei corpi continui.
A livello microscopico, infatti, il contatto si ha solamente in un numero finito di spot a causa delle asperità del materiale e nelle altre zone la trasmissione avviene per convezione o irraggiamento (Figura 3.4).
Comsol permette di simulare questo fenomeno mediante l'applicazione di condizioni al contorno.

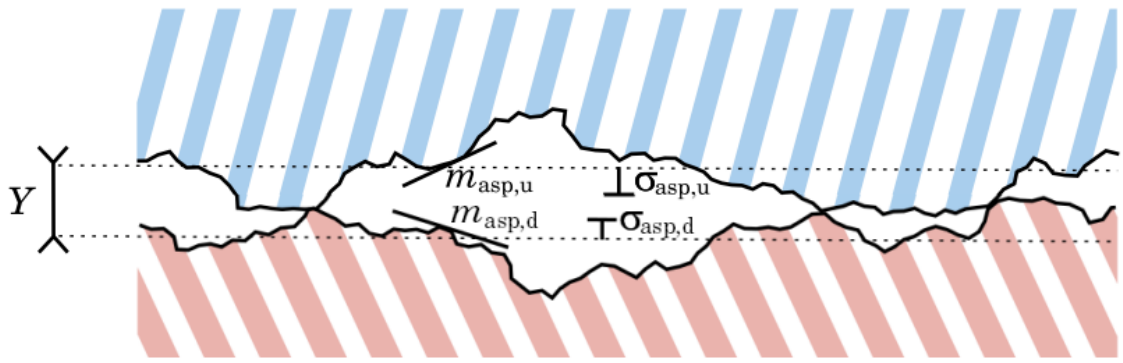

Figura 3.4 Due superfici a contatto a livello microscopico. Con $\boldsymbol{\sigma}$ viene indicata l'altezza delle asperità (rugosità), con **m** la loro pendenza e con **Y** la distanza effettiva tra le due superfici [33, p.255]

L'equazione risolta dal software è:

$$-\boldsymbol{n}_d(-k_d \nabla T_d) = -h(T_u - T_d) \tag{3.16}$$

Cioè il flusso termico dipende dalla differenza di temperatura tra i due bordi a contatto e dalla conduttanza del contatto. Nell'equazione i pedici indicano i due diversi corpi.

La conduttanza è composta da due contributi:

$$h = h_c + h_g \tag{3.17}$$

Dove:

h_c: conduttanza di contatto;

h_g: conduttanza dovuta alla presenza di fluidi;

Esistono vari metodi per definire la conduttanza di contatto, la scelta è caduta sul modello Cooper-Mikic-Yovanovich (CMY), già implementato nel software, per il quale viene definito:

$$h_c = 1.25 k_{contact} \frac{m_{asp}}{\sigma_{asp}} \left(\frac{p}{H_c}\right)^{0.95} \tag{3.18}$$

Dove:

$k_{contact} = \frac{2k_u k_d}{k_u + k_d}$ è la media armonica della conducibilità delle due superfici a contatto;

p è la pressione applicata;

H_c è la micro-durezza del materiale più tenero;

$m_{asp} = \sqrt{m_{u,asp}^2 + m_{d,asp}^2}$ è il valore efficace della pendenza delle asperità;

$\sigma_{asp} = \sqrt{\sigma_{u,asp}^2 + \sigma_{d,asp}^2}$ è il valore efficace dell'altezza delle asperità.

La conduttanza di contatto dipende quindi dalla conducibilità dei due materiali, dalla geometria delle asperità, ma viene anche tenuto in conto la deformazione plastica che si potrebbe avere a causa di elevata pressione, fenomeno che favorirebbe la conduzione termica.
La pendenza delle asperità può essere approssimata come indicato in [34]:

$$m = 0.125(\sigma \cdot 10^6)^{0.402} \tag{3.19}$$

La conduttanza dovuta alla presenza di un eventuale gas può essere trascurata solamente se il processo viene effettuato sottovuoto. Utilizzando sempre il modello sviluppato da Yovanovich e definendo con k_g la conducibilità termica del fluido, il contributo dovuto al fluido può essere approssimato come:

$$h_g = \frac{k_g}{(Y + M)} \tag{3.20}$$

Con Y viene definito il gap effettivo tra le due superfici, cioè lo spazio in cui si insinua il fluido ed è sempre funzione della rugosità, della pressione applicata e dalla durezza del materiale e può essere approssimata come indicato sempre da Yovanovich [34]:

$$Y = 1.53\sigma\left(\frac{p}{H_c}\right)^{-0.097} \tag{3.21}$$

Mentre M è un parametro specifico del fluido e viene definito come:

$$M = M_0 \frac{T}{T_0}\frac{P_0}{P} \tag{3.22}$$

Con:
$M_0 = 0.373\ \mu m$
$T_0 = 50\ °C$
$P_0 = 1\ \ atm$

La rugosità delle polveri si potrebbe stimare di 5 micrometri [35] e viene utilizzato lo stesso valore per le altre superfici (stampo e punzone) poiché non sono componenti rifiniti superficialmente.
Il modello richiede di inserire il valore di durezza del materiale più tenero tra i due a contatto, nel nostro caso vengono utilizzati quelli di molibdeno e di nitruro di silicio a seconda delle interfacce che si trovano a contatto. È stata effettuata questa scelta, poiché come indicato in [17] la durezza di polveri di WC-Co varia notevolmente con la densità relativa e la temperatura, ma per polveri poco consolidate il valore è dello stesso ordine di grandezza degli altri due materiali. Le pressioni applicate sono comunque relativamente scarse e quindi questa semplificazione non implica una variazione sostanzialmente del fenomeno.

La pressione di contatto (tra pastiglia e punzone) viene calcolata a partire dalla forza applicata che è di 1000 N.

Per quanto riguarda, invece, la pressione che si instaura tra le polveri e lo stampo il valore risulta più difficile da definire. Questa pressione, infatti, è in funzione del coefficiente d'attrito e dal così detto coefficiente di trasmissione laterale della pressione. Quest'ultimo parametro viene studiato principalmente per la progettazione degli stampi e per il processo di compattazione a freddo delle polveri, poiché provoca dei gradienti di pressione all'interno della pastiglia con conseguente disuniformità nella densità finale del verde.

Come indicato in [36] il coefficiente di compressione laterale durante la compattazione a freddo di polveri di carburo di tungsteno e cobalto può essere imposto uguale a 0.46 (vedi figura 3.5). Anche se si tratta di un'approssimazione, poiché è relativo a un processo a basse temperature, il dato non varia in maniera sostanziale la soluzione finale perché le pressioni in gioco sono scarse.

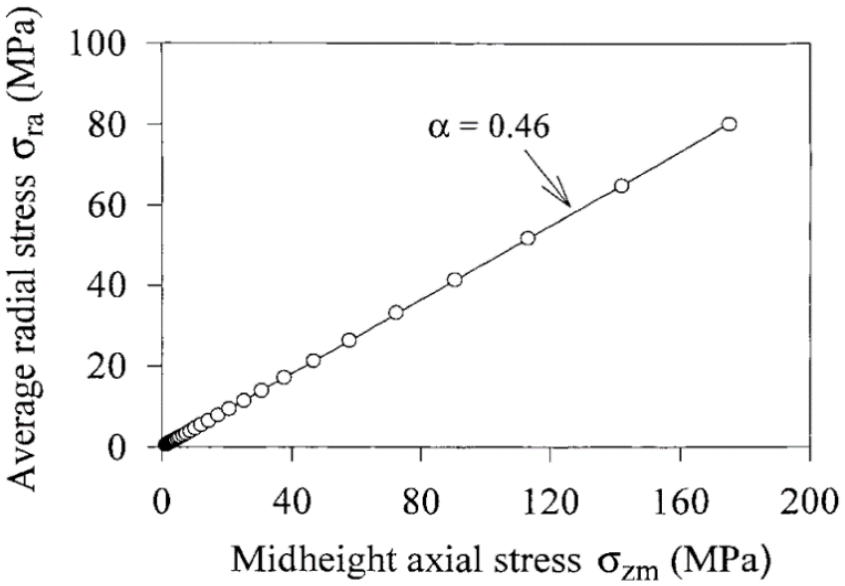

Figura 3.5 Valore del coefficiente laterale di trasmissione della pressione durante la compattazione a freddo di polveri di WC-Co. Le tensioni assiali e radiali sono state misurate nella sezione mediana poiché variano con l'asse [36]

Dominio di calcolo e condizioni al contorno

È stato scelto di non selezionare l'aria come dominio di calcolo (come si vede dalla figura 3.6) al fine di ridurre il tempo di computazione del modello. Risulta inoltre complesso descrivere la trasmissione del calore in un fluido senza complicare notevolmente il modello.

Per ogni bordo a contatto con l'aria è stato definito un flusso di calore convettivo come indicato nella seguente equazione:

$$-\boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{q} = h(Text - T) \tag{3.23}$$

Dove:

$\boldsymbol{q}$ è il calore trasmesso per convezione;

h è il coefficiente di trasmissione per convezione;

$Text$ è la temperatura ambiente.

Il calcolo del coefficiente di trasmissione è calcolato autonomamente dal software ed è relativo ad una convezione naturale per superfici orizzontali o verticali (Equazione 3.24) a seconda del caso.

$$h = \begin{cases} \dfrac{k}{L}\left(0.68 + \dfrac{0.67 Ra_L^{\frac{1}{4}}}{\left(1 + \left(\dfrac{0.492k}{\mu C_p}\right)^{\frac{9}{16}}\right)^{\frac{4}{9}}}\right) & se \quad Ra_L \leq 10^9 \\ \dfrac{k}{L}\left(0.825 + \dfrac{0.387 Ra_L^{\frac{1}{6}}}{\left(1 + \left(\dfrac{0.492k}{\mu C_p}\right)^{\frac{9}{16}}\right)^{\frac{8}{27}}}\right)^2 & se \quad Ra_L > 10^9 \end{cases} \tag{3.24}$$

Dove:

k è la conducibilità termica del fluido;

L è la lunghezza della parete;

Ra è il numero di Rayleigh

μ è la viscosità dinamica del fluido;

C_p è la capacità termica a pressione costante del fluido.

Siccome durante il processo si raggiungono elevate temperature è stato anche imposto un flusso termico per irraggiamento:

$$-\boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{q} = \varepsilon\sigma\left(T_{amb}^4 - T^4\right) \tag{3.25}$$

Dove:

ε è l'emissività del materiale;

σ è la costante di Stefan-Boltzmann

L'emissività del materiale è stata impostata, come consigliato dal software, a 0.9 per lo stampo in nitruro di silicio e a 0.1 per il molibdeno.

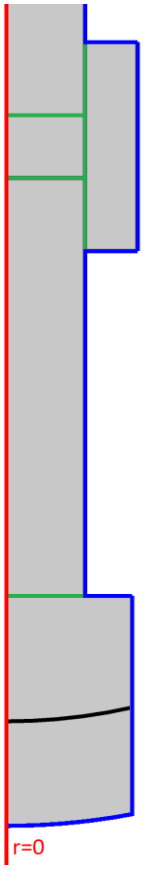

Figura 3.6 Condizioni al contorno per la parte termica. In verde vengono evidenziate le resistenze di contatto. In blu il flusso di calore convettivo e radiativo.

3.2.3 Legge di densificazione

Durante il processo di sinterizzazione la pastiglia cambia in volume, si restringe, poiché i vuoti che sono presenti tra le polveri vengono eliminati, come spiegato precedentemente (vedi paragrafo 1.2).

Risulta evidente che, per poter simulare al meglio il processo, è necessario determinare una legge di densificazione, cioè definire l'evoluzione della densità relativa, in funzione di uno o più parametri, in modo da conoscere: lo spostamento verticale del punzone (in funzione della diminuzione in volume della pastiglia) e le variazioni delle proprietà del campione (si trasforma da corpo poroso a compatto).

Ho scelto, quindi, di utilizzare dei dati sperimentali (Figura 3.7) [8] ricavati da una prova di sinterizzazione di polveri di carburo di tungsteno e cobalto mediante induzione ed elaborarli in modo da porre in relazione la densificazione relativa con la temperatura. Nello stesso studio viene indicata una densità relativa del verde del 52% e finale del 99.4%, questi due valori vengono sostituiti all'asse delle ordinate della figura 3.7 al fine di ottenere una grandezza adimensionata.

La legge di densificazione elaborata che ho utilizzato può essere visualizzata in figura 3.8, da questa si può calcolare facilmente la percentuale di porosità, infatti la densità relativa è il complementare (rispetto all'unità) della frazione porosa nel caso in cui la densità dei vuoti (aria) sia molto minore della densità del "*bulk*" (solido compatto), infatti partendo dalla definizione di densità relativa:

$$D_{rel} = \frac{D_{past}}{D_{WC}} \tag{3.26}$$

Dove:

D_{rel} è la densità relativa della pastiglia;

D_{past} è la densità della pastiglia;

D_{WC} è la densità del carburo di tungsteno e cobalto nel caso non siano presenti pori.

Ma per la regola della leva la densità della pastiglia si può scrivere come:

$$D_{past} = D_{WC}(1 - f) + D_{aria}f \tag{3.27}$$

Dove con D_{aria} si indica la densità dell'aria.

La nuova grandezza indicata in (3.27) è la frazione di aria, cioè la porosità, la cui definizione è:

$$f = \frac{V_{pori}}{V_{TOT}} = \frac{V_{aria}}{V_{TOT}} \tag{3.28}$$

La porosità si può anche ricavare dalla (2.27):

$$f = \frac{D_{past} - D_{WC}}{D_{aria} - D_{WC}} \tag{3.29}$$

La densità dell'aria (1,225 Kg/m^3) ha un valore molto inferiore rispetto a quella del carburo di tungsteno (15630 Kg/m^3), quindi il valore della densità dell'aria si può omettere nella (3.29) che si semplifica:

$$f = \frac{D_{past} - D_{WC}}{-D_{WC}} \tag{3.30}$$

Che può essere scritta anche come:

$$f = \frac{D_{WC}}{D_{WC}} - \frac{D_{past}}{D_{WC}} \tag{3.31}$$

Dalla definizione della densità relativa (3.26) la (3.31) può anche essere scritta come:

$$f = 1 - D_{rel} \tag{3.32}$$

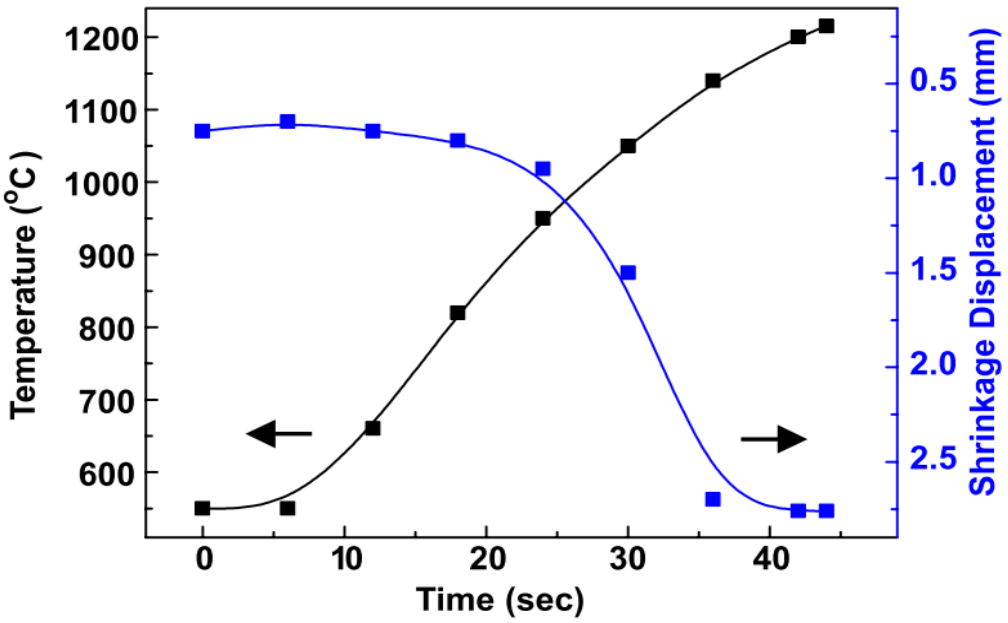

Figura 3.7 Variazione della temperatura e della dimensione in funzione del tempo di riscaldamento durante il processo di HFIHS di polveri di WC-15%Co [8]

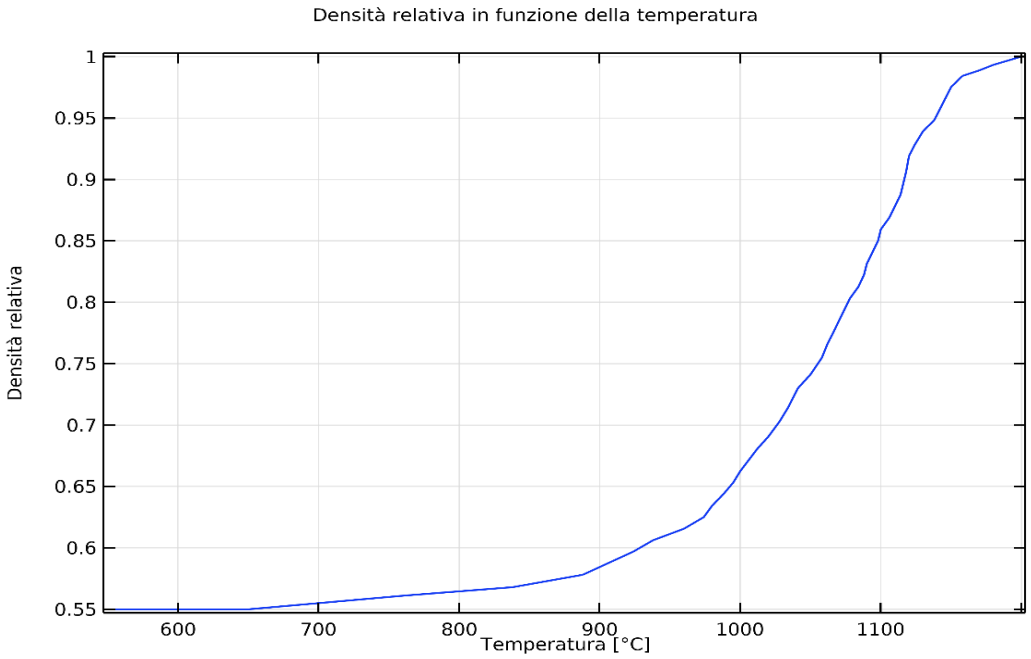

Figura 3.8 Densità relativa in funzione della temperatura del processo di HFIHS di polveri di WC-15%Co

3.2.4 Moving mesh

Durante il processo le polveri si densificano, diminuendo la porosità e quindi il volume. Risulta interessante modellare questo fenomeno per verificare come variano le grandezze correlate, viene quindi traslato il punzone superiore e mantenuto fisso quello inferiore. La velocità di traslazione viene ricavata dalla variazione di densità relativa rispetto al tempo:

$$\boldsymbol{u} = \frac{dh}{dt} \tag{3.33}$$

$$h = \frac{V}{\pi r^2} = \frac{m}{\rho \pi r^2} = \frac{m}{\rho_{100}(T)\rho_{rel}(T)\pi r^2} \tag{3.34}$$

Dal punto di vista del software devono essere identificati i domini fissi e quelli deformabili e per i bordi in comune bisogna porre le condizioni di identità o di contatto. In questo modo è possibile rendere indipendenti gli elementi della mesh, poiché nel primo dominio verranno deformati, mentre nel secondo rimarranno fissi.

Il risultato è come quello visto in figura.

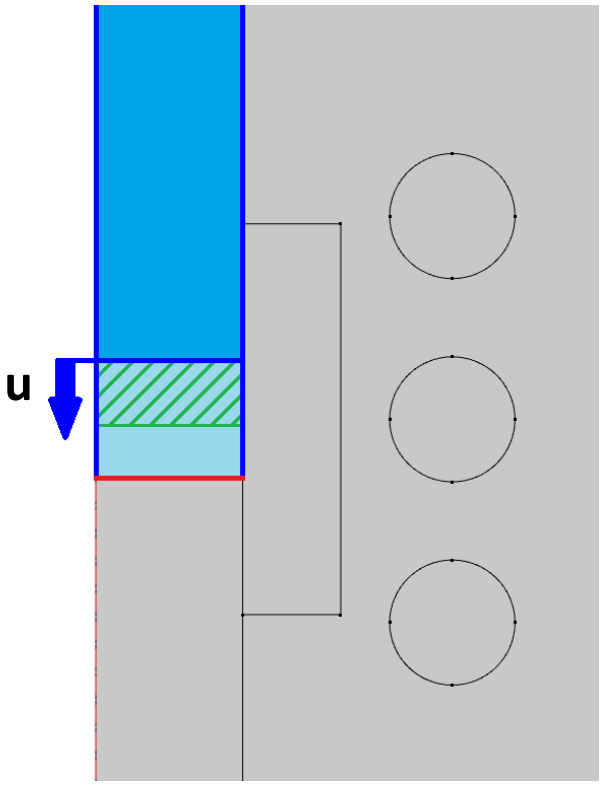

Figura 3.9 Porzione del modello dove è possibile vedere le condizioni della mesh mobile. In azzurro sono evidenziati i domini e bordi mobili. In rosso il bordo fisso della pastiglia. In verde si evidenzia la porzione di volume che la pastiglia perde durante il processo. Tutti gli altri domini (grigi) sono fissi

3.3 Proprietà dei materiali

La maggior parte delle proprietà dei materiali sono presenti nel database del software, quelle mancanti vengono discusse in questo paragrafo.
È da precisare che la permeabilità magnetica relativa di tutti i materiali, tranne la pastiglia, viene posta uguale all'unità, perché la loro variazione rispetto a questo valore è trascurabile.

Resistenza elettrica del carburo di tungsteno

La resistenza elettrica, nella maggior parte dei conduttori, è una funzione lineare della temperatura:

$$\rho(T) = \rho_0[1 + \alpha_0(T - T_0)] \tag{3.35}$$

Il coefficiente della resistenza elettrica è stato posto a [37]:

$$\alpha = 1{,}63 \cdot 10^{-3}\ °\mathrm{C}^{-1} \tag{3.36}$$

Mentre la resistenza elettrica alla temperatura di riferimento è stata presa dal database online "Matweb":

$$\rho_0 = 5{,}3 \cdot 10 - 7\ \Omega\mathrm{m} \tag{3.37}$$

Proprietà magnetiche delle polveri di WC-Co

Come mostrato in [32] polveri di dimensioni dell'ordine di 10 μm hanno un comportamento leggermente ferromagnetico e ad alte frequenze presentano un ciclo di isteresi (Figura 3.10).

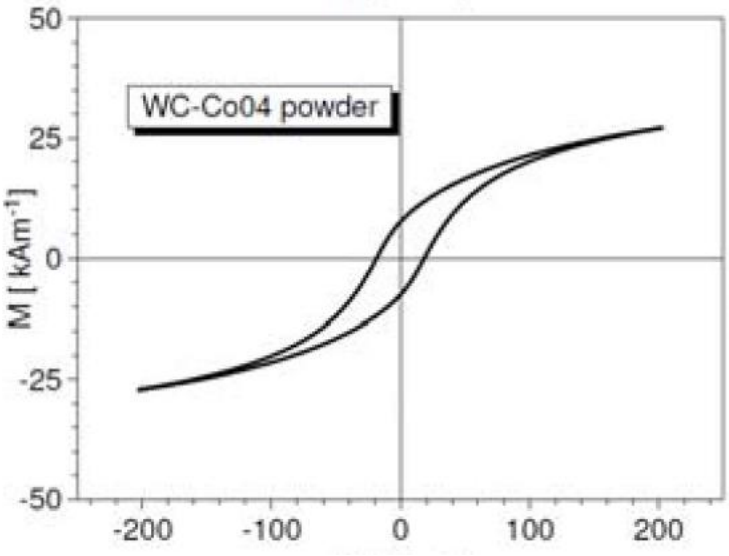

Figura 3.10 Ciclo di isteresi alla frequenza di 50 Hz [32]

Nello stesso studio vengono misurate le variazioni delle proprietà magnetiche in funzione della frequenza (Figura 3.11). Vengono così presi i valori della permeabilità relativa complessa alla frequenza utilizzata nella prova sperimentale.

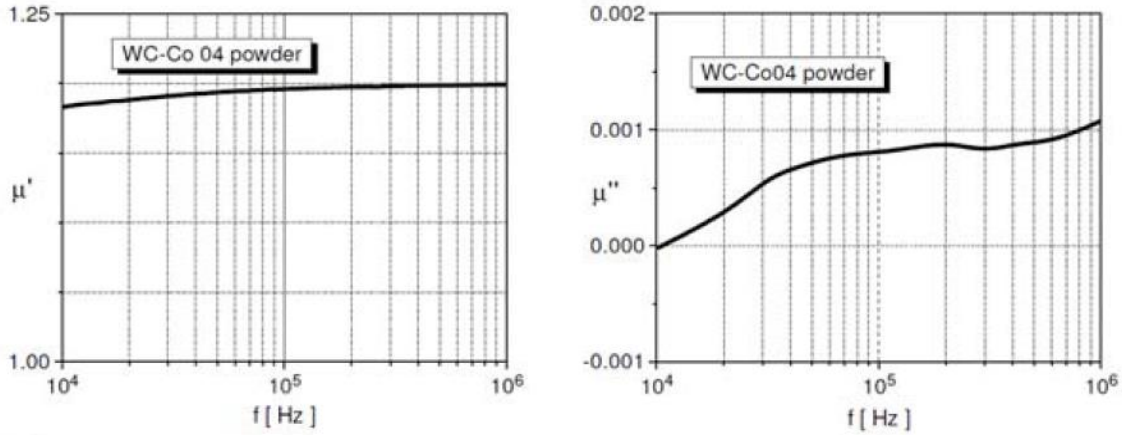

Figura 3.11 Permeabilità magnetica reale (sinistra) e immaginaria (destra) in funzione della frequenza per polveri di carburo di tungsteno e cobalto [32]

Come risaputo, i materiali perdono le proprietà magnetiche (la permeabilità magnetica relativa diventa unitaria e la parte immaginaria si annulla) raggiunta la temperatura di curie. Determinare esattamente questa temperatura, al fine di valutare gli effetti sul processo, è però complicato. Come espresso in [38] la temperatura di Curie è una proprietà dipendente dalle fasi che si potrebbero formare durante il processo a causa della dissoluzione degli atomi di tungsteno e carbonio nel cobalto (Figura 3.12), ma non dipende dalla percentuale di quest'ultimo rispetto agli altri materiali.

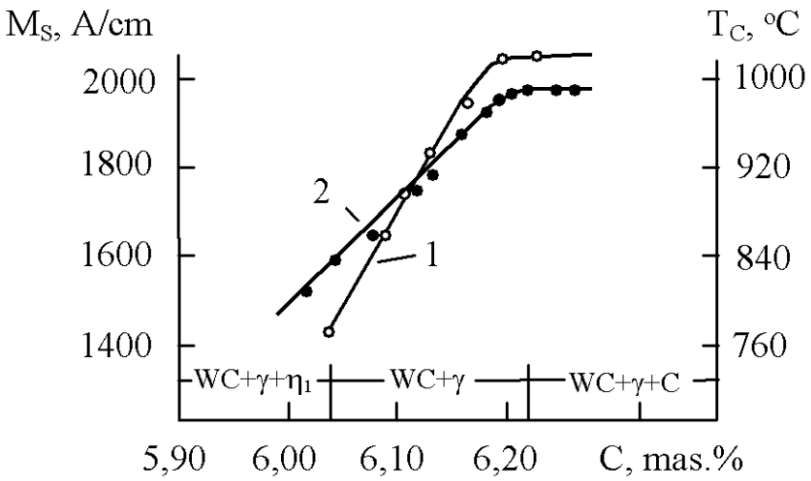

Figura 3.12 Dipendenza del valore di saturazione magnetica (1) e della temperatura di curie (2) in funzione dell'eccesso di atomi di carbonio per un sinterizzato di WC-10Co. La quantità di carbonio in eccesso provoca il generarsi di diverse fasi all'interno della matrice di cobalto variando le proprietà magnetiche del sinterizzato [38]

Supponendo, nel nostro caso, che il cobalto nelle fasi iniziali sia puro e che durante il processo rimanga tale (cioè i fenomeni diffusivi in fase solida sono trascurabili) fino al raggiungimento della fase liquida, possiamo supporre che la temperatura di curie sia coincidente con quella del metallo puro (1121 °C). Questa semplificazione non va a influenzare il risultato finale, poiché le perdite magnetiche sono molto inferiori rispetto a quelle elettriche come vedremo successivamente.

Proprietà della pastiglia

La pastiglia che verrà sinterizzata può essere vista come un materiale poroso composto da polveri di carburo di tungsteno e cobalto. Le proprietà utilizzate dal modello devono quindi rispecchiare la natura di questo componente e la sua evoluzione da materiale a elevata porosità a compatto. Il modo più semplice per calcolare le proprietà delle polveri è mediante una semplice regola delle miscele, che per esempio per la capacità termica si può scrivere come:

$$Cp_P = Cp_{bulk}(1 - f) + Cp_{aria} f \tag{3.38}$$

Dove:

Cp_{bulk} indica la capacità termica del solido (*bulk*) cioè la polvere di WC/Co;

f è la porosità (frazione di aria), come calcolata in §3.2.3.

Per definire le proprietà della pastiglia, però, bisogna conoscere quelle dell'aria (che son di facile reperimento) e quelle del "solido" cioè del WC-Co.

In mancanza di dati specifici sulle proprietà di quest'ultimo, viene, anche in questo caso, utilizzata la regola della leva. La percentuale di cobalto rispetto al carburo di tungsteno viene posta al 15%.

Le proprietà delle particelle di polvere vengono quindi così calcolate:

$$Cp_{bulk} = Cp_{WC}(1 - f_{Co}) + Cp_{Co} f_{Co} \tag{3.39}$$

Con:

f_{Co} è la frazione di cobalto.

La regola della leva viene utilizzata anche per la permeabilità relativa della pastiglia.

La densità, invece, viene calcolata direttamente dalla densità relativa fornita dalla legge di densificazione.

Per quanto riguarda, invece, i problemi di trasporto, sui quali incidono la conducibilità elettrica e termica, la regola della leva risulta un'approssimazione molto semplicistica, viene quindi utilizzato un altro modello. Per i problemi di trasporto, infatti, risulta molto importante conoscere la sezione di passaggio.

Un primo approccio è di utilizzare la teoria sviluppata da Maxwell [39], che calcola la resistenza elettrica di un corpo nel quale sono presenti delle sfere di materiale diverso, nel nostro caso è

l'aria intrappolata nei pori. Risulta semplificata come teoria, poiché suppone pori chiusi e sferici, ma è precisa a medie/basse porosità.

Nella teoria di Maxwell la resistenza specifica viene espressa come:

$$K = \frac{2k_1 + k_2 + p(k_1 - k_2)}{2k_1 + k_2 - 2p(k_1 - k_2)} k_2 \tag{3.40}$$

Dove:

K è la resistenza specifica del corpo eterogeneo;

k_1 è la resistenza specifica delle inclusioni sferiche;

k_2 è la resistenza specifica del medium;

p è il rapporto in volume tra le inclusioni e medium (porosità).

Nel nostro caso le inclusioni sono le porosità e quindi sono composte da aria, che ha una conducibilità elettrica nulla, di conseguenza la resistenza elettrica (infinita) risulta molto maggiore rispetto a quella del carburo di tungsteno, l'equazione (3.40) può essere quindi semplificata in:

$$K = \frac{2k_1 + pk_1}{2k_1 - 2pk_1} k_2 \tag{3.41}$$

Semplificando ulteriormente:

$$K = \frac{2 + p}{2(1 - p)} k_2 \tag{3.42}$$

Nel caso si voglia esprimere la conducibilità:

$$\sigma = \frac{2(1 - p)}{2 + p} \sigma_2 \tag{3.43}$$

Come si può vedere dall'equazione precedente nel caso la porosità sia nulla, cioè il corpo è compatto, il valore di conducibilità è uguale a quella del materiale. Invece nel caso limite di materiale completamente poroso (p=1) la conducibilità si annulla.

Come indicato in [40] i problemi di trasporto sono analoghi tra di loro, quindi si può utilizzare lo stesso metodo anche per il calcolo della conducibilità termica di materiali porosi.

3.4 Tipologia di studio

Nel caso dell'induzione elettromagnetica il software permette di utilizzare uno studio ad hoc molto utile, il quale risolve uno studio in frequenza per la fisica dell'elettromagnetismo e transitorio per quella di trasmissione del calore e *moving mesh*. Per non perdere l'evoluzione degli effetti elettromagnetici con la variazione delle proprietà dovuta all'aumento della temperatura, il software automaticamente ricalcola la risposta in frequenza (per i fenomeni elettromagnetici) per ogni "time step".

Questo metodo potrebbe risultare molto più oneroso dal punto di vista computazionale, ma uno studio solo in transitorio renderebbe necessario descrivere la variazione di intensità di corrente all'interno dell'induttore e siccome questa è sinusoidale e varia con frequenze molto elevate, per poterne descrivere correttamente o anche solo approssimativamente la funzione caratteristica i time step dovrebbero essere troppo piccoli (per frequenze di 100 kHz il time step necessario sarebbe di circa 1E-6 secondi).

Lo studio in frequenza, d'altro canto, fornisce la stessa soluzione di uno studio in transitorio, tranne che per i pochi istanti iniziali, infatti a t=0s il campo magnetico e le correnti elettriche sono totalmente sviluppate e quindi viene già imposta una generazione di calore per dissipazione.

3.5 Considerazioni sulla scelta della mesh

Per come è costruita la modellazione agli elementi finiti si converge alla soluzione esatta più la mesh è fitta, ma questo comporta un dispendio computazionale maggiore. Bisogna, quindi, trovare la via di mezzo tra questi due estremi. Una mesh più fine viene utilizzata: nelle zone di interesse, per evitare singolarità e dove le grandezze fisiche variano notevolmente con la coordinata spaziale. L'ultima affermazione collide con il fenomeno dell'effetto pelle.

Quando un materiale conduttivo è immerso in un campo magnetico variabile nel tempo si genera in esso una corrente alternata. Come in tutti i conduttori, la corrente alternata tende a distribuirsi non in maniera uniforme, ma a concentrarsi sulla superficie.

Si può calcolare facilmente la profondità dove circa il 70% della densità di corrente si concentra mediante la formula:

$$x = \sqrt{\frac{2\rho}{\omega\mu}} = \sqrt{\frac{2\rho}{2\pi f \mu_0 \mu_r}} \tag{3.44}$$

Dove:

x è la profondità, rispetto la superficie, oltre la quale si ha solamente più il 30% di densità di corrente;

ρ è la resistenza elettrica;

ω è la velocità angolare della corrente:

μ è la permeabilità del materiale;

f è la frequenza della corrente;

μ_0 è la permeabilità magnetica del vuoto;

μ_r è la permeabilità magnetica relativa del materiale.

Come detto prima in questo volume è presente la maggior parte di densità di corrente che varia da un valore massimo sulla superficie decrescendo in maniera esponenziale con l'allontanarsi dalla superfice del conduttore. È quindi necessario che in questa zona siano presenti almeno due elementi della mesh, in modo da descrivere correttamente la variazione di corrente.

L'utilizzo della mesh mobile necessità, come detto prima, di separare i corpi geometrici in movimento tra di loro, in modo che gli elementi siano liberi di traslare. Per far ciò vengono definite delle coppie "*identity pair*" che permettono di connettere le soluzioni di due bordi differenti che si sovrappongono, ma appartengono a due componenti differenti della geometria. Per minimizzare gli errori, come consigliato sul manuale del software, la mesh del bordo definito come destinazione deve essere più fine della sorgente.

Al di fuori dell'area di interesse è stata utilizzata una mesh molto più grossolana al fine di velocizzare i conti, come si può vedere nella figura seguente.

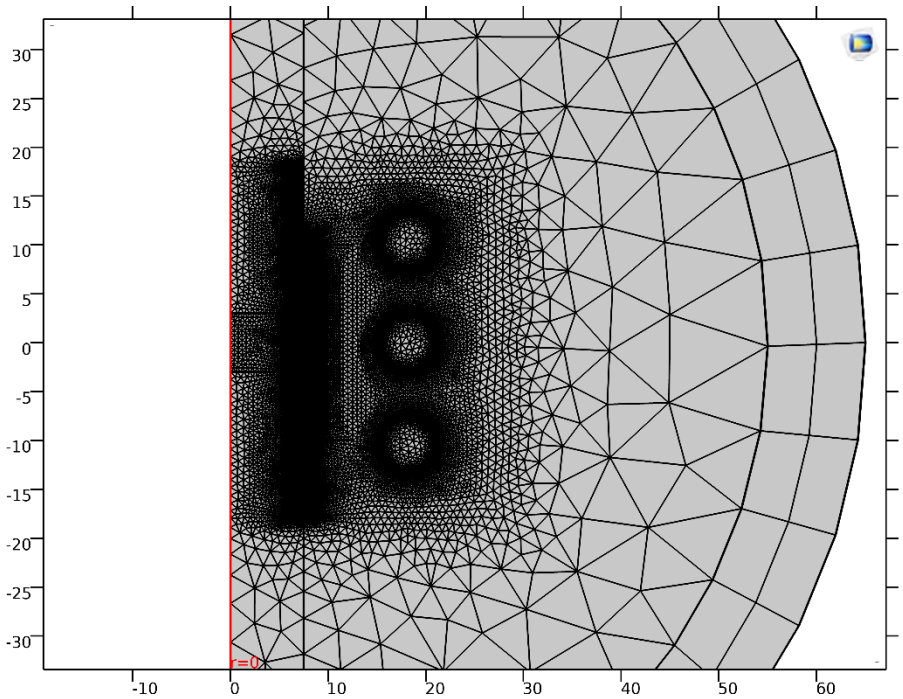

Figura 3.13 Particolare del modello con la relativa discretizzazione. Le zone di interesse (pastiglia e la zona dove il campo magnetico è maggiore) sono più fini. La mesh diventa più grossolana a mano che ci si allontana dalla zona di interesse

3.6 Risultati

In questo paragrafo sono riportati i risultati ottenuti dalla simulazione. Viene data particolare importanza all'evoluzione e ai profili di temperatura nella pastiglia ed alla densità relativa, poiché forniscono una valutazione preliminare della bontà del processo, ma sono analizzati anche altri dati, in modo da evidenziare criticità che si potrebbero presentare. Per poter raggiungere dei buoni risultati in tempi accettabili si è impostata la corrente dell'induttore a 650 A (la frequenza rimane a 283 kHz).

Il dato certamente più importante è la temperatura finale della pastiglia e la sua evoluzione durante il processo. Nella figura seguente viene riportata la temperatura media della pastiglia in funzione del tempo.

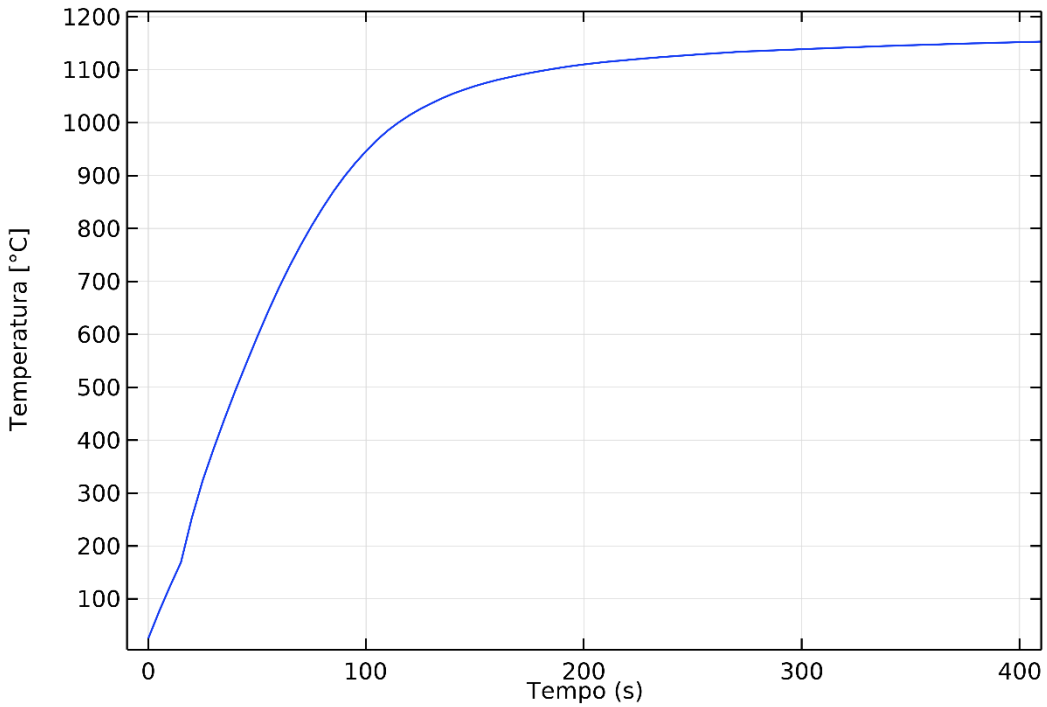

Figura 3.14 Andamento della temperatura [°C] media della pastiglia durante il processo.

Dal grafico si può notare che la curva presenta un andamento asintotico verso le condizioni di stazionarietà del processo, in particolare a temperatura elevate risulta difficile un aumento ulteriore della temperatura, principalmente a causa del calore scambiato per irraggiamento con l'atmosfera.

Utilizzando le impostazioni dell'induttore sopra citate si raggiunge la temperatura media di 1150°C (cioè quella indicativa di sinterizzazione avvenuta) in circa 400 s.

L'andamento della curva è dipendente sia dalle impostazioni dell'induttore, ma anche dall'entità delle dissipazioni di calore dalla pastiglia agli altri elementi a contatto. Per potenze non sufficienti la condizione stazionaria, del fenomeno termico, potrebbe essere inferiore alla temperatura di sinterizzazione rendendo il processo impossibile.

La figura sottostante mostra la distribuzione di temperatura all'interno della pastiglia negli istanti finali del processo, cioè a t=400s. La temperatura massima raggiunta è di 1160°C in corrispondenza della superficie della pastiglia, mentre a cuore la temperatura è di 1140°C. Questo basso range di temperatura nel campione potrebbe essere contro intuitivo per un processo di induzione elettromagnetica dove la generazione di calore si concentra sulla superficie e per la bassa conducibilità termica delle polveri, ma la presenza degli elettrodi, composti in materiale con elevata conducibilità termica, e il tempo impiegato per il riscaldamento permette di ottenere una buona uniformità di temperatura.

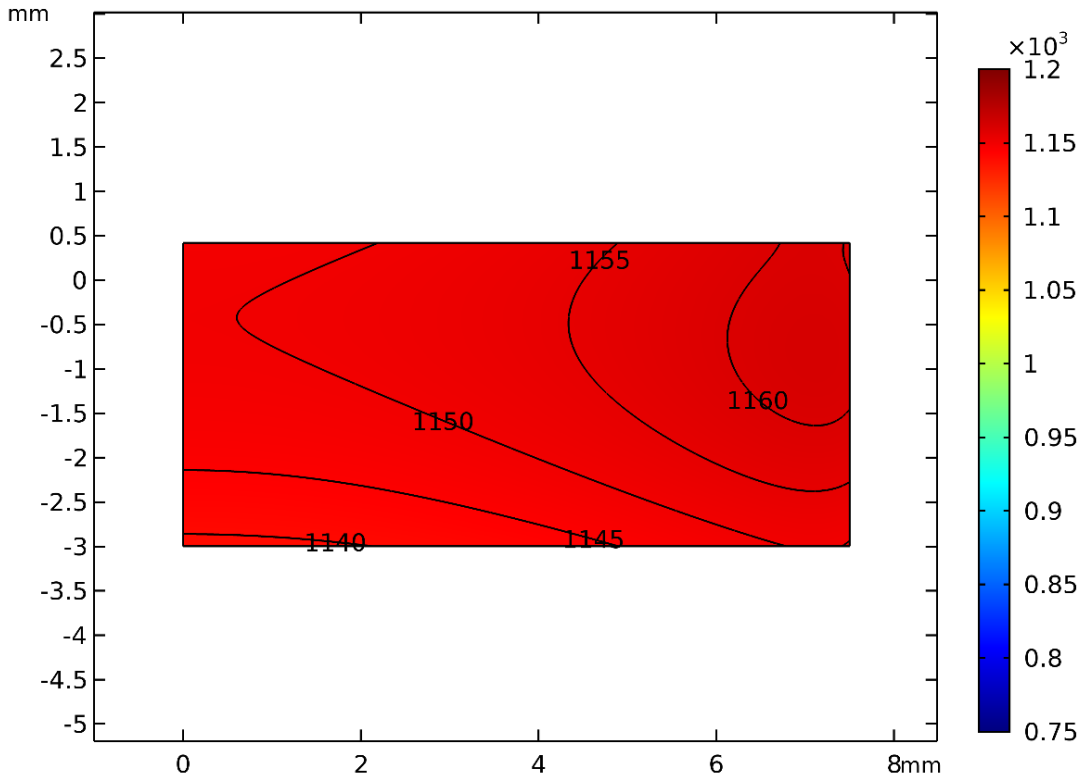

Figura 3.15 Distribuzione di temperatura [°C] nella pastiglia a t=400s.

Nella Figura 3.16 si può apprezzare la distribuzione della temperatura dopo 220s.

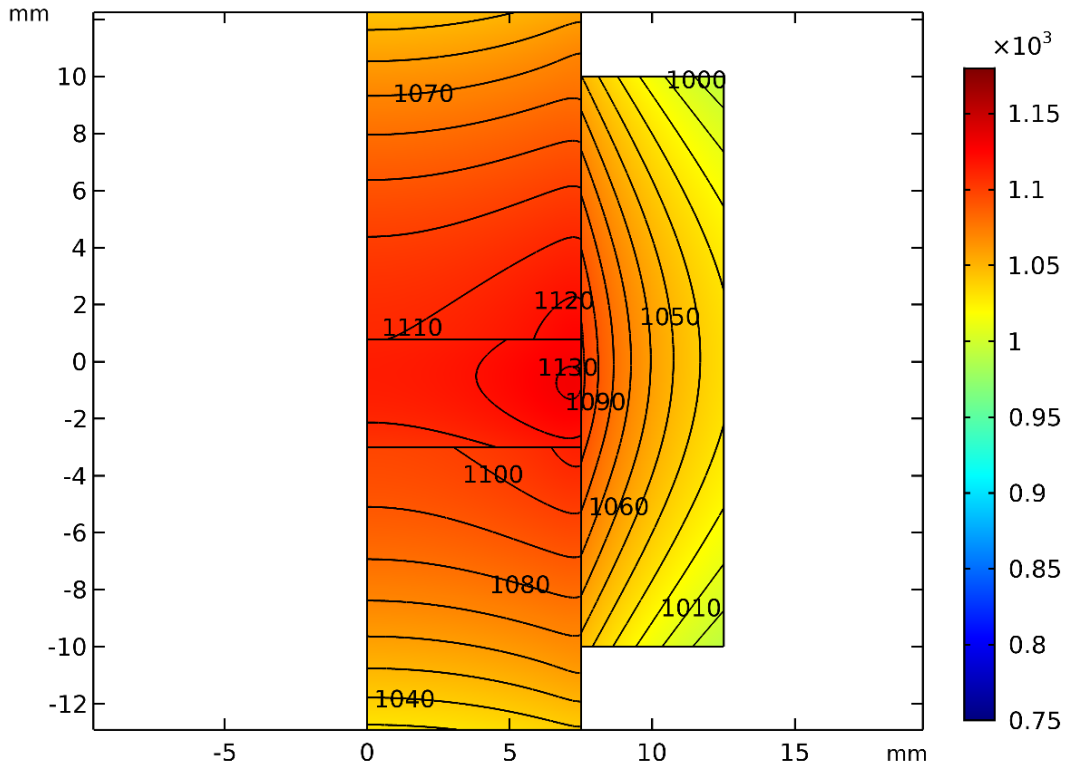

Figura 3.16 Distribuzione della temperatura [°C] e isolinee dopo 220 secondi di riscaldamento tramite induzione

Si nota come la temperatura raggiunta dopo 220s non è sufficiente al raggiungimento della completa densificazione, in particolare la temperatura massima è di 1130°C ed è in corrispondenza della superficie della pastiglia in accordo al fenomeno dell'effetto pelle. Inoltre, si nota come la pastiglia non abbia subito una sostanziale variazione in volume. Le isolinee della temperatura non sono continue al passaggio da un corpo all'altro a causa della resistenza di contatto.

La figura 3.17 mostra, invece, la distribuzione di temperatura negli istanti finali e si nota come il volume della pastiglia si è ridotto notevolmente.

L'elettrodo superiore ha una temperatura maggiore, soprattutto nella zona prossima alla pastiglia, rispetto a quello inferiore questo è dovuto a causa della traslazione del solo elettrodo superiore durante il processo. Questo quindi avrà una porzione maggiore esposta al campo magnetico aumentando la potenza generata per effetto Joule.

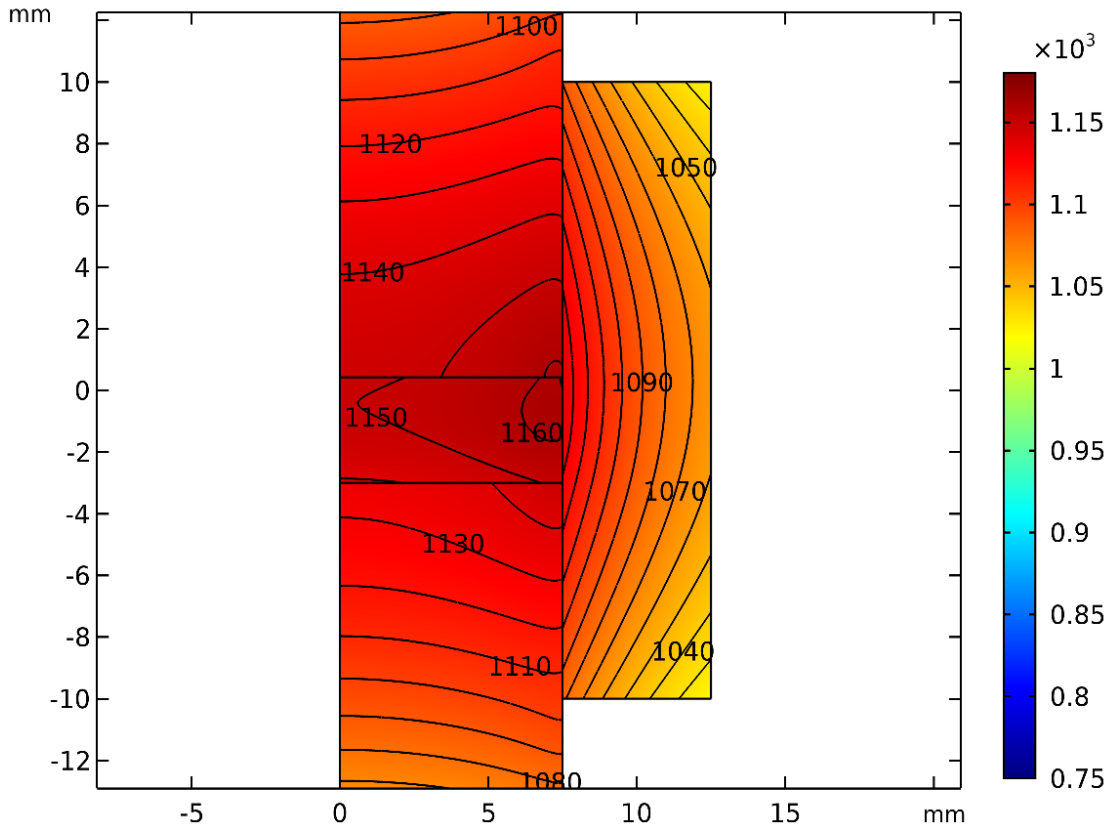

Figura 3.17 Distribuzione e isolinee della temperatura [°C] nella pastiglia, stampo e elettrodi a t=400 secondi.

Un altro dato importante è la variazione di temperatura rispetto al raggio centrale della pastiglia, in modo da valutare la differenza che si ha tra centro e superficie della stessa (Figura 3.18).

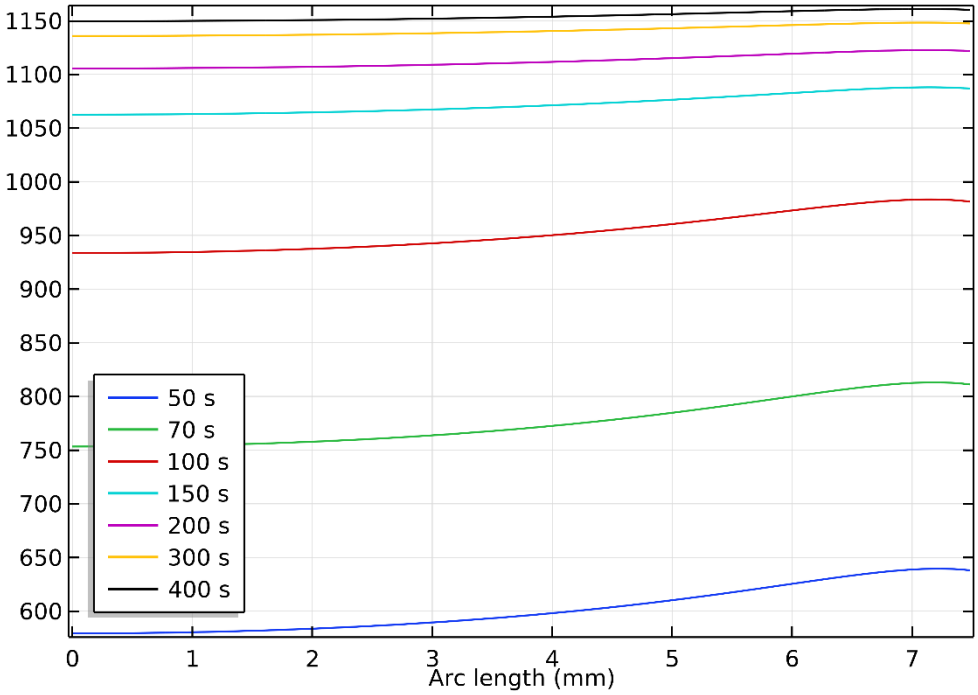

Figura 3.18 Andamento radiale della temperatura [°C] nella pastiglia, alla coordinata zero corrisponde il centro della pastiglia

Come si può vedere dal grafico la differenza tra bordo e centro della pastiglia non è marcata. Negli istanti finali si assesta intorno ai 10 °C ed è massima (60°C) negli istanti iniziali del processo.

Una temperatura omogenea all'interno della pastiglia fin dagli istanti iniziali del processo porta a ottenere una densità finale e delle caratteristiche molto più uniformi.

Dalla figura seguente (Figura 3.19) si può apprezzare, invece la stima della densità relativa media della pastiglia in funzione del tempo di induzione.

Nei primi minuti iniziali non si apprezza una diminuzione in volume a causa della temperatura ancora troppo bassa. La fase iniziale e quella finale presenta una diminuzione dell'inclinazione della curva, mentre si ha una crescita notevole della densificazione nelle fasi intermedie. Questo andamento è concorde a quanto spiegato dalla teoria, dove la maggior parte del processo avviene nelle fasi intermedie quando si ha la presenza di una fase liquida, mentre negli istanti finali si ha il raggiungimento di densità maggiori grazie a fenomeni più lenti di coalescenza e conseguente riarrangiamento.

Dopo 300s dall'inizio del riscaldamento si raggiunge una densità relativa media del 95%, mentre a 400s si raggiunge il valore del 98%.

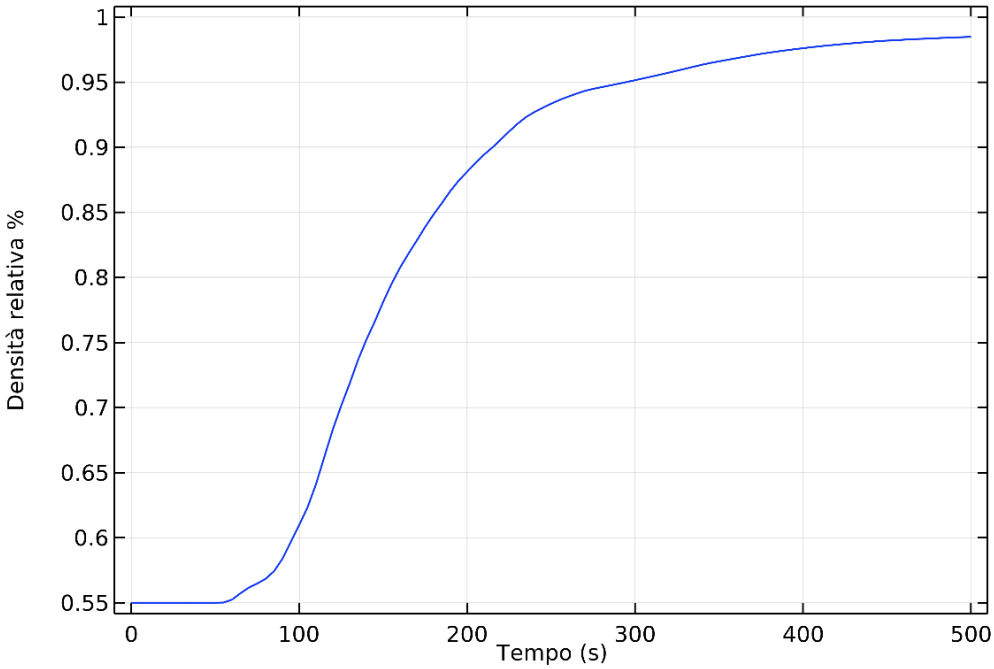

Figura 3.19 Evoluzione della densità relativa media della pastiglia

Nella figura seguente viene mostrata la densità relativa raggiunta nella pastiglia dopo 220 secondi. Come si può vedere il valore massimo raggiunto è del 94% ed il minimo del 87% non ancora sufficiente all'ottenimento di un buon prodotto.

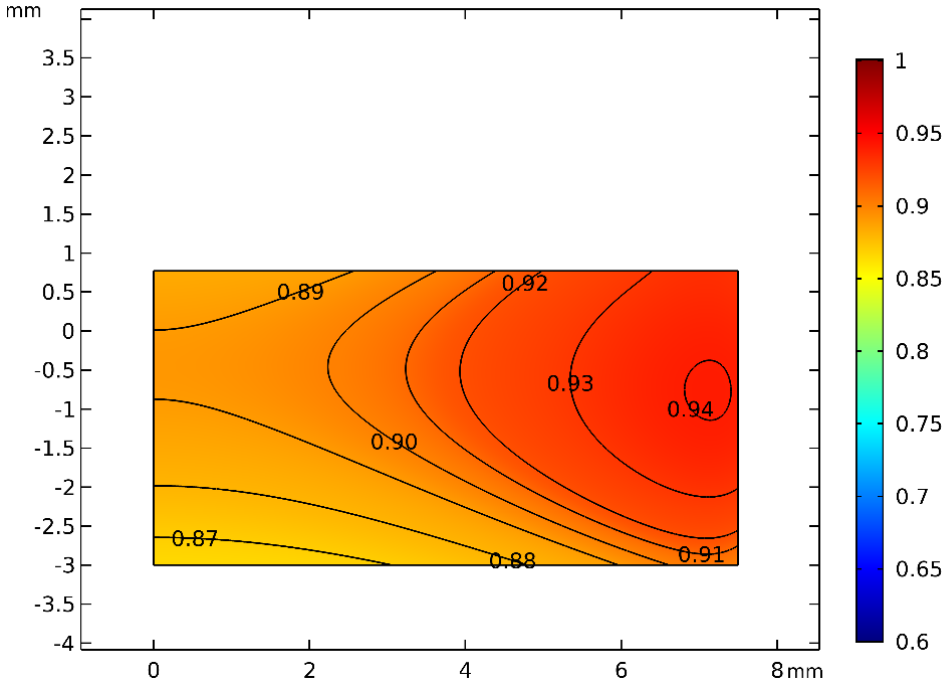

Figura 3.20 Densità relativa nella pastigli a t=220s

Nella figura seguente si può apprezzare la densità relativa calcolata all'interno della pastiglia al secondo 400 del processo. Il valore massimo raggiunto, si trova sulla superficie circonferenziale della pastiglia ed è superiore al 98%, mentre il minimo si trova al centro della stessa ed è del 96%, la variazione di densità nel prodotto finale sarà quindi solamente del 2%.
Come detto precedentemente la distribuzione della densità relativa non risulta simmetrica, perché durante il processo questa perde volume e non si troverà più perfettamente al centro del campo magnetico.

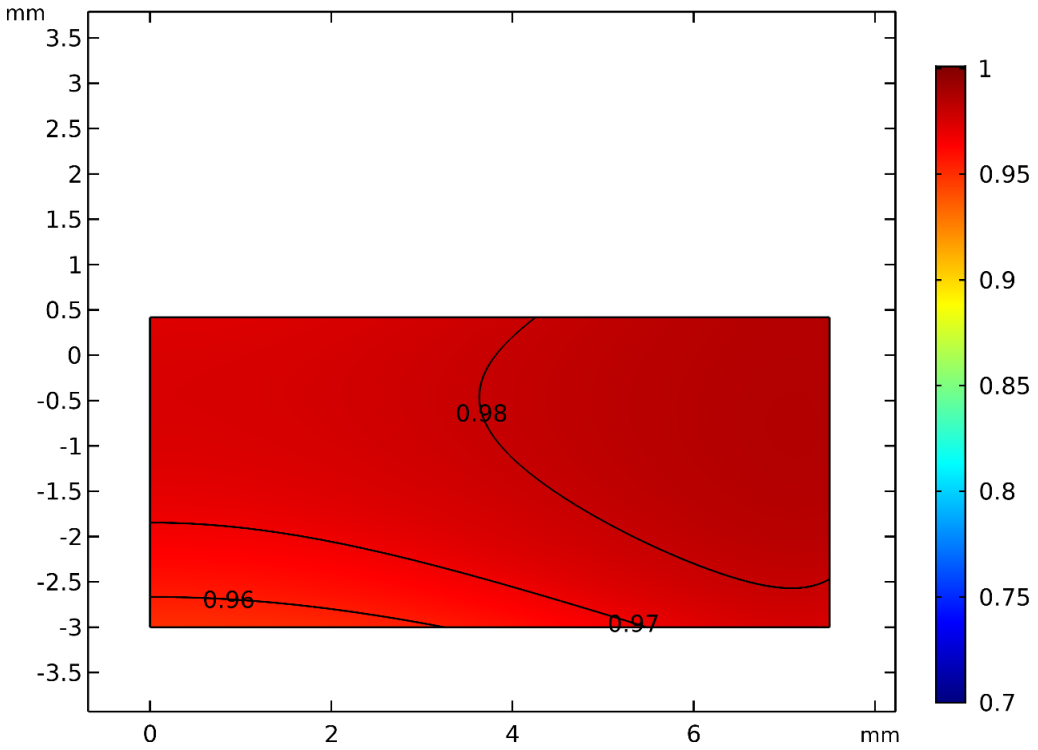

Figura 3.21 Distribuzione della densità relativa all'interno della pastiglia a t=300s

Nella figura seguente viene mostrata la densità di flusso magnetico generata dall'induttore. Lo stampo siccome non è conduttivo e ha permeabilità magnetica uguale a quella dell'aria non influenza il campo magnetico, questo va invece a concentrarsi sulla superficie degli elettrodi e della pastiglia a causa dell'interazione con le correnti indotte.

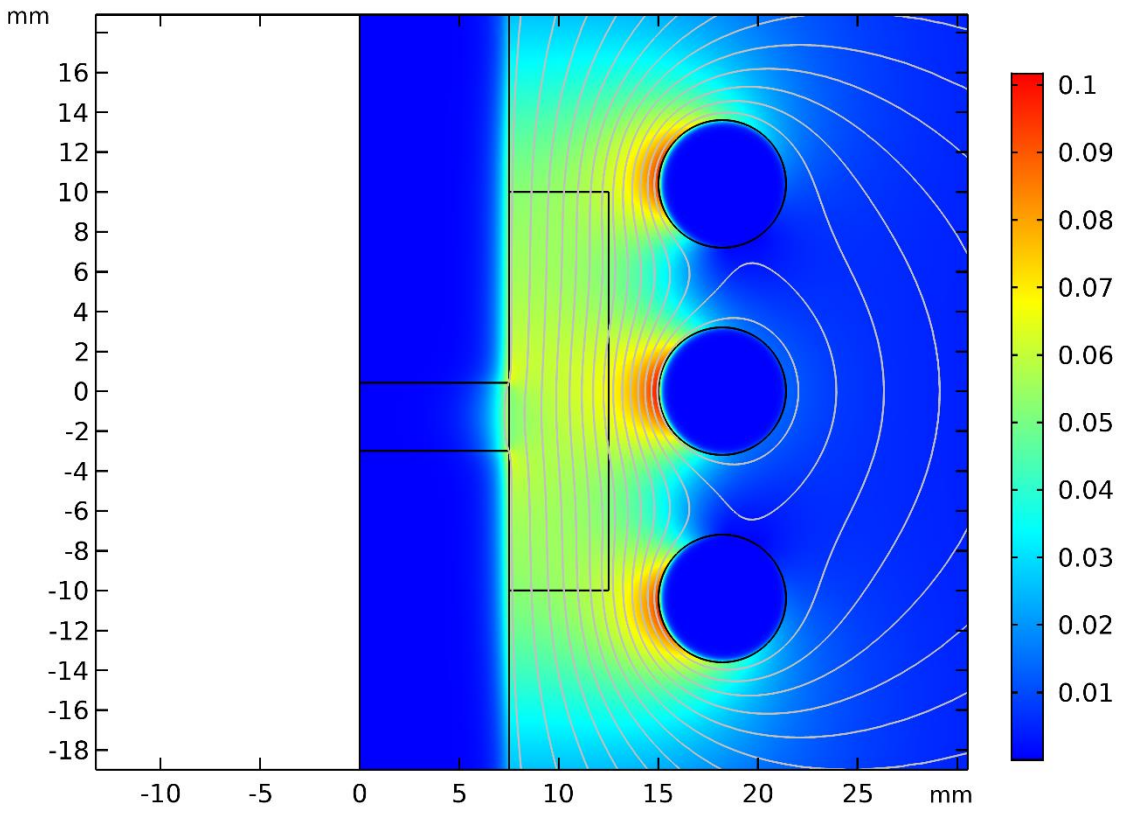

Figura 3.22 Densità di flusso magnetico [T] e linee di potenziale del campo a t=400s

Da notare anche che i valori massimi di campo magnetico si hanno in prossimità delle spire e diminuiscono verso il centro di simmetria dimezzando quasi di intensità. Questa configurazione non è quindi ottimale perché il corpo da riscaldare dovrebbe trovarsi dove il campo ha valore maggiore, al fine di massimizzare i fenomeni dissipativi.

Per verificare, infine, dove si genera maggiormente calore per effetto Joule si può visualizzare dove si hanno i valori maggiori di densità di corrente. Il calore generato è proporzionale alle correnti parassite, in quanto non si hanno dissipazioni dovute a resistenze di contatto poiché la corrente ha una traiettoria circolare e non attraversa componenti a contatto.
Nella figura 3.23 si può vedere la densità di corrente generata nella pastiglia e nei punzoni, è necessario considerare anche quest'ultimi perché sono conduttivi e quindi alterano la distribuzione del campo magnetico e quindi di corrente in tutto il sistema.

Il grafico rappresenta la densità di corrente al secondo 400 e come si può notare questa si concentra soprattutto sulla superficie degli elettrodi. Questo è dovuto, innanzitutto, alla elevata frequenza del processo e quindi di un effetto pelle molto pronunciato, ma anche perché il molibdeno è molto più conduttivo rispetto alle polveri presenti nella pastiglia.

Gli elettrodi da questo punto di vista hanno un effetto benefico poiché, come voluto, il calore generato viene trasmesso alla pastiglia, soprattutto durante gli istanti iniziali del processo quando la presenza del binder rende isolanti elettricamente le polveri. La densità di corrente ha un picco nell'angolo di confine con la pastiglia e lo stampo.

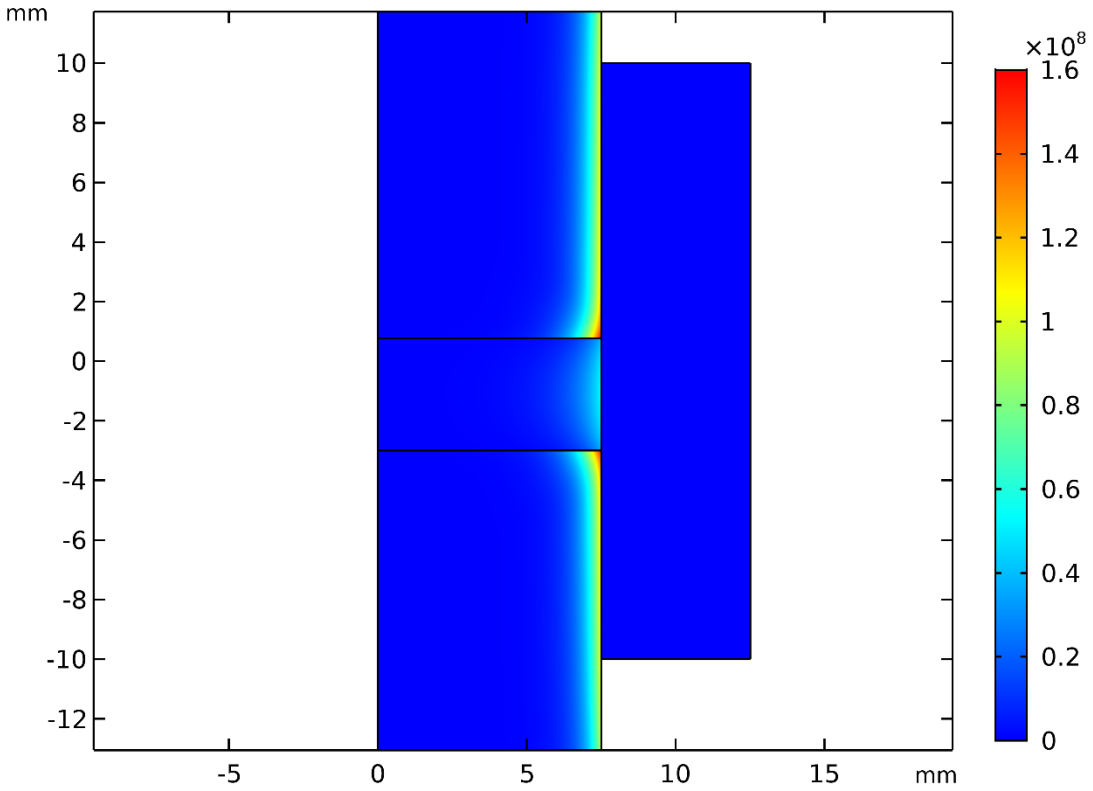

Figura 3.23 Distribuzione della corrente [A/m^2] nella pastiglia e nei punzoni

Se si va ad analizzare solamente la pastiglia (Figura 3.24), si può notare come, anche in questo caso, per effetto pelle la corrente si concentra in superficie. In particolare, il massimo si ha in corrispondenza del punto a media altezza e diminuisce raggiungendo i bordi, questo è dovuto all'influenza della corrente presente nell'elettrodo. Si nota, inoltre, che il valore massimo è quasi di un ordine di grandezza inferiore rispetto a quello all'interno del molibdeno (Figura precedente) a causa della scarsa conducibilità elettrica delle polveri.

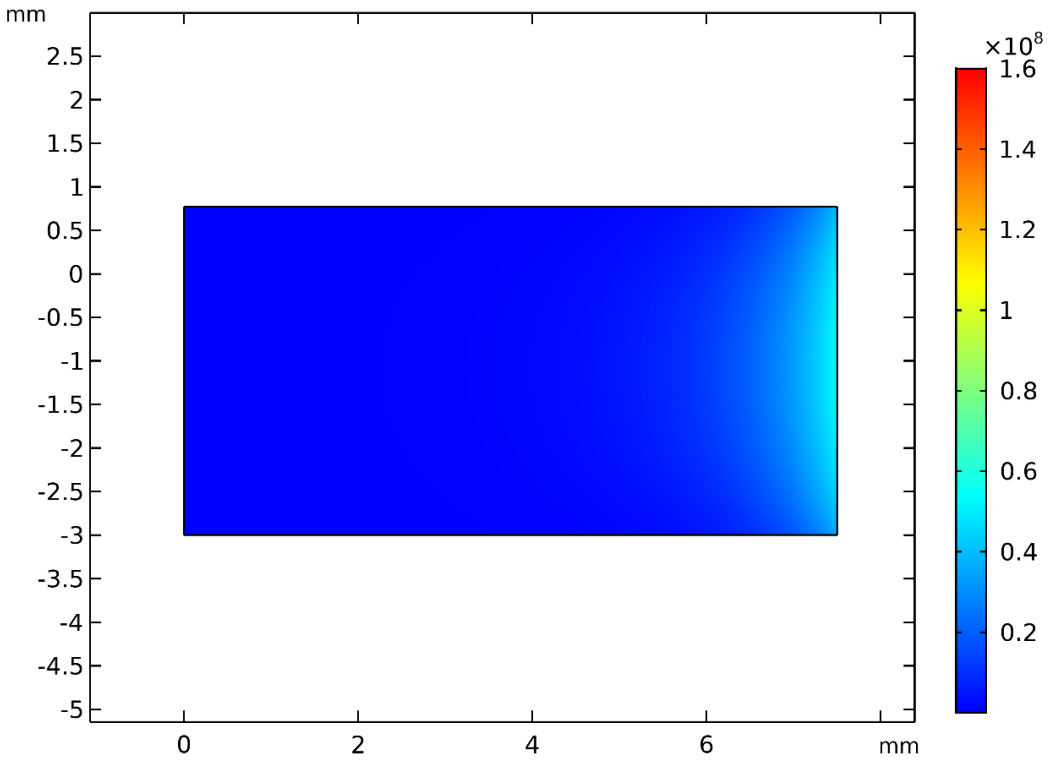

Figura 3.24 Densità di corrente [A/m^2] nella pastiglia a t=400s

Infine, risulta interessante visualizzare la potenza termica generata per effetti elettromagnetici (Figura 3.25). Come nel caso delle correnti parassite, la maggior parte di calore generato per unità di tempo si concentra fortemente sulla superficie della pastiglia e decresce velocemente verso il centro. Nel grafico vengono sommate sia le dissipazioni energetiche per effetto Joule che quelle per ciclo di isteresi, ma quest'ultime (anche se non separatamente visualizzate) risultano di tre ordini di grandezza inferiori rispetto alle prime a causa della bassa percentuale di polveri di cobalto rispetto a quelle di carburo di tungsteno.

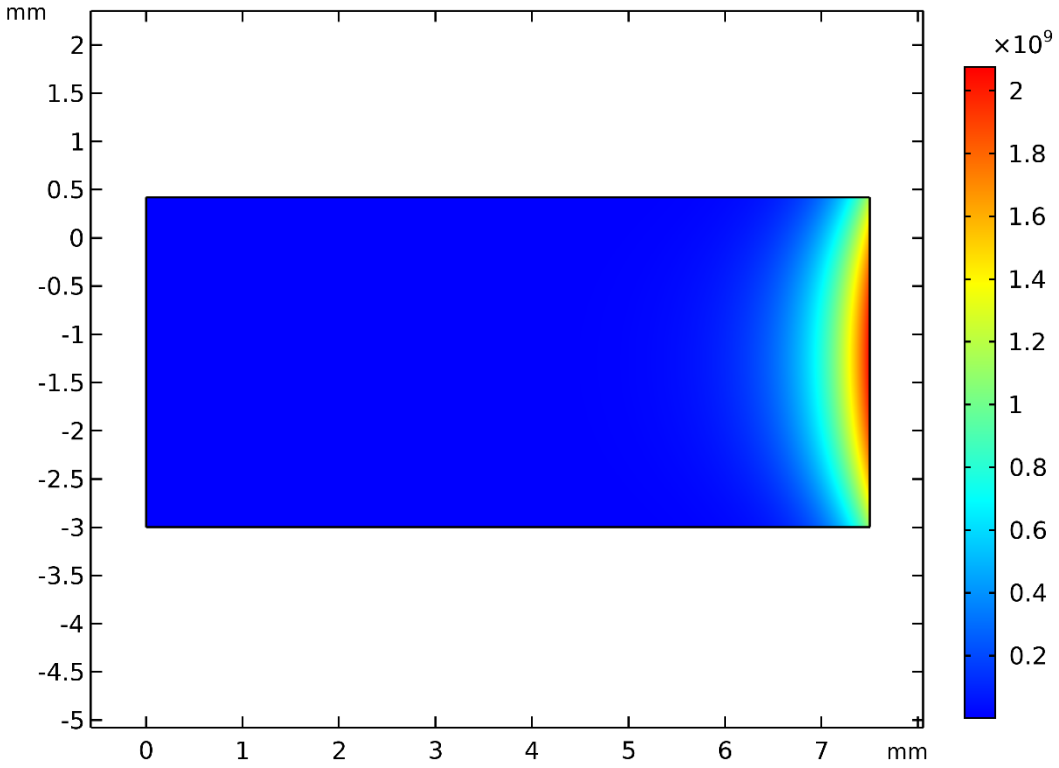

Figura 3.25 Potenza termica [W/m^3] generata per effetti elettromagnetici all'interno della pastiglia a t=400s

Conclusioni

La tesi si occupa di studiare il processo di sinterizzazione di polveri di carburo di tungsteno e cobalto tramite il metodo HFIHS. Si cerca di contribuire allo sviluppo di questo processo analizzando i risultati delle prove sperimentali e di un modello agli elementi finiti, evidenziando, inoltre, i problemi sorti e cercando di giustificarne la natura.

Le prove sperimentali di fattibilità hanno evidenziato come il "binder" abbia un effetto negativo sul processo rendendo le polveri isolanti elettricamente.
Il problema è stato risolto disponendo due elettrodi in molibdeno a contatto con la pastiglia (uno superiore ed uno inferiore), rendendo possibile il "debinding" sullo stesso macchinario senza quindi dover effettuare un preriscaldamento in forno.
Durante le prove si è notata una discreta ossidazione superficiale della pastiglia.
L'osservazione della prima pastiglia a microscopio ottico ha evidenziato la presenza di porosità, ma anche di aree più dense, la bassa compattezza della prima pastiglia è dovuta essenzialmente alle basse temperature raggiunte durante le prove.
Le osservazioni a microscopio ottico della seconda pastiglia hanno evidenziato un'evoluzione della microstruttura rispetto alle precedenti osservazioni. In particolare, si è evidenziata una superficie molto più compatta ed una scarsa presenza di porosità, era presente anche una leggera ossidazione.

Il modello agli elementi finiti ha permesso di evidenziare le problematiche del processo.
Data la configurazione utilizzata l'intensità di corrente necessaria per raggiungere la temperatura di completa sinterizzazione risulta più elevata rispetto a quella applicata durante le prove.
È stato visto come l'applicazione di una intensità di corrente di 650A permette di raggiungere una temperatura media all'interno della pastiglia di 1150°C in 400 secondi, la temperatura massima viene raggiunta sulla superficie della pastiglia in accordo con l'effetto pelle.
Alla fine del processo la densità relativa minima raggiunta è del 96% e la variazione tra superficie e cuore della pastiglia è solamente del 3%. Essendo molto uniforme la densità del prodotto anche le proprietà finali non varieranno di molto, qualità molto importante per rendere il processo competitivo.

Bibliografia

[1] German R.M., "History of sintering: empirical phase" in *Powder Metallurgy*, v.56, n.2, p.117-123, 2013

[2] Ortner H.M., Ettmayer P., Kolaska H, "The history of the technological progress of hardmetals" in *International Journal of refractory metals and hard materials*, v.44, p.148-159, 2014

[3] Prakash L.J., "Application of fine grained tungsten carbide based cemented carbides", in *International Journal of refractory metals and hard materials*, v.13, p.257-264, 1995

[4] Fang Z.Z., Wang X., Ryu T., Hwang K.S., Sohn H.Y., "Syntesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide - A review" in *International journal of refractory metals and hard materials*, v.27, p.288-299, 2009

[5] Fang Z., Eason J.W., "Study of nanostructured WC-Co composites" in *International journal of refractory metals and hard materials*, v.13, p.297-303, 1995

[6] Robinson S.K., Paul M.R., "Debinding and sintering solutions for metals and ceramics", in *Metal powder report*, v.56, p.24-34, 2001

[7] Azcona I., Ordóñez A, Sánchez M., Castro F., "Hot isostatic pressing of ultrafine tungsten carbide-cobalt hardmetals" in *Journal of materials science*, v.37, n.19, p.4189-4195, 2002

[8] Kim H.C., Oh D.Y., Shon I.J., "Sintering of nanophase WC-15%Co hard metals by rapid sintering process" in *International journal of refractory metals and hard materials*, v.22, p.197-203, 2004

[9] Shao G.Q., Duan X.L., Xie J.R., Yu X.H., Zhang W.F., Yuan R.Z., "Sintering of nanocrystalline WC-Co composite powder", in *Reviews on advanced materials science*, v.5, p.281-286, 2003

[10] Park H.K., Youn H.J., Lee S.M, Bang H.S, Oh I.H, "Consolidation of ultra fine WC-Co hard materials by spark plasma sintering method and their mechanical properties" in *Journal of ceramic processing research*, v.12, n.3, p.304-309, 2011

[11] Grigoriev E.G., Rosliakov A.V., "Electro-discharge compaction of WC-Co and W-Ni-Fe-Co composite materials" in *Journal of materials processing technology*, v.191, p.182-184, 2007

[12] Breval E., Cheng J.P., Agrawal D.K., Gigl P., Dennis M., Roy R., Papworth A.J., "Comparison between microwave and conventional sintering of WC/Co composites" in *Materials science and engineering: A*, v.391, p.285-295, 2005

[13] Cheng J.P., Agrawal D.K., Komarneni S., Mathis M., Roy R., "Microwave processing of WC-Co composites and ferroic titanates" in *Materials research innovations*, v.1, p.44-52, 1997

[14] Bao R., Yi J., "Effect of sintering atmosphere on microwave prepared WC-8wt%Co cemented carbide" in *International journal of refractory metals and hard materials*, v.41, p.315-321, 2013

[15] Huang S.G., Vanmeensel K., Van der Biest O., Vleugels J., "Binderless WC and WC-VC materials obtained by pulsed electric current sintering" in *International journal of refractory metals and hard materials*, v.26, p.41-47, 2008.

[16] Shon I.J., "High-frequency induction-heated consolidation of nanostructured WC and WC-Al hard materials and their mechanical properties" in *International journal of refractory metals and hard materials*, v.64, p.242-247, 2017

[17] Tsai K.M., "The effect of consolidation parameters on the mechanical properties of binderless tungsten carbide" in *International journal of refractory metals and hard materials*, v.29, p.188-201, 2011

[18] Kim H.C., Shon I.J., Jeong I.K, Ko Y.I, Yoon J.K., Doh J.M., "Rapid sintering of ultra fine WC and WC-Co hard materials by high-frequency induction heated sintering and their mechanical properties" in *Metals and materials international*, v.13, n.1, p.39-45, 2007

[19] Silva A.G.P., Schubert W.D., Lux B., "The role of the binder phase in the WC-Co sintering" in *Materials research*, v.4, n.2, p.59-62, 2001

[20] German R.M., Suri P., Park S.J., "Review: liquid phase sintering" in *Journal of materials science*, v.44, n.1, p.1-39, 2009

[21] Gietzelt T., Eichhorn L., "Mechanical micromachining by drilling, milling and slotting" in *Micromachining techniques for fabrication of micro and nano structures*, p.159-182, 2012

[22] Svoboda J., Riedel H., Gaebel R., "A model for liquid phase sintering" in *Acta materialia*, v.44, n.8, p.3215-3226, 1996

[23] Jayaram V., Sinclair R., "Detection of thin intergranular cobalt layers in WC-Co composites by lattice imaging", in *Journal of the american ceramic society*, v.66, C-137 C-139, 1983.

[24] Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M., "The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method" in *Journal of materials science*, v.41, n.3, p.763-777, 2006

[25] Kim H.C., Shon I.J., Munir Z.A., "Rapid sintering of ultra-fine WC-10wt%Co by high-frequency induction heating" in *Journal of materials science*, v.40, n.11, p.2849-2854, 2005

[26] Wang X., Fang Z.Z., Sohn H.Y., "Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC-Co powder" in *International journal of refractory metals and hard materials*, v.26, p.232-241, 2008

[27] Kim H.C., Jeong I.K., Shon I.J., Ko I.Y., Doh J.M., "Fabrication of WC-8 wt%Co hard materials by two rapid sintering processes" in *International journal of refractory metals and hard materials*, v.25, p.336-340, 2007

[28] Su W., Sun Y., Feng J., Liu J., Ruan J., "Influences of the preparation methods of WC-Co powders on the sintering and microstructure of coarse grained WC-8Co hardmetals" in *International journal of refractory metals and hard materials*, v.48, p.369-375, 2015

[29] Kim H.C., Shon I.J., Yoon J.K., Doh J.M., "Comparison of sintering behavior and mechanical properties between WC-8Co and WC-8Ni hard materials produced by high-frequency induction heated sintering" in *Metals and materials international*, v.12, p.141-146, 2006

[30] Shon I.J., Jeong I.K., Ko I.Y., Doh J.M., Woo K.D., "Sintering behavior and mechanical properties of WC-10Co, WC-10Ni and WC-10Fe hard materials produced by high-frequency induction heated sintering" in *Ceramics International*, v.35, p.339-344, 2009

[31] *COMSOL multiphysics reference manual*, COMSOL, 1998-2018, capitolo 5, p.363-364

[32] Serban V.A., Malaescu I., Ercuta A., Marin C.N., Stefu N., Opris C., Codrean C., Utu D., "Magnetic properties of the WC-Co cermet powders", in *AIP Conference proceedings 1262*, p.113-117, 2010

[33] *Heat transfer module user's guide*, COMSOL, 1998-2018

[34] Yovanovich M.M., Culham J.R., Teertstra P., "Calculating interface resistance" in *Electronics cooling*, v.3, p.1-9, 1997

[35] Pani B.B., Khuntia S.K.K, "Surface roughness analysis of powder metallurgy components from low and high carbon content ferrous powders" in *International journal of engineering and manufacturing science*, v.7, p.327-338, 2017

[36] Roure S., Bouvard D., Dorémus P., Pavier E., "Analysis of die compaction of tungsten carbide and cobalt powder mixtures" in *Powder metallurgy*, v.42, n.2, p.164-170, 1999

[37] Grebenkina V.G., Denbnovtskaya E.N., “Thermal coefficient of the electrical resistivity of carbides and their solid solutions” in *Refractory carbides*, p.269-274, 1974

[38] Gorkunov E., Ulyanov A., Chulkina A., “Quality inspection of sintered powder tungsten-cobalt products by magnetic technique”, Institute of engineering science, Russian academy of science (Urals Branch), Ekaterinburg, Russia

[39] Maxwell J.K., *A treatise on electricity and magnetism*, London, Macmillan and co., 1873, p.365-366

[40] Pietrak K., Wisniewski T.S., “A review of models for effective thermal conductivity of composite materials” in *Journal of powder technologies*, v.95, p.14-24, 2015

[41] Pisarenko G.S., Borisenko V.A., Kashtalyan Yu. A., “The effect of temperature on the hardness and modulus of elasticity of tungsten and molybdenum (20-2700)” in *Soviet powder metallurgy and metal ceramics*, v.1, p.371-374, 1964

[42] Atkins A.G. Tabor D., “Hardness and deformation properties of solid at very high temperatures” in *Proceeding of the royal society a mathematical physical and engineering sciences*, v.292, p.441-459, 1966